

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

64. Jahrgang · Nr. 8 · Seite 209–232 · 21. April 1952

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE.

## Strukturuntersuchungen anorganischer Schmelzen und amorpher Substanzen

Von Prof. Dr. J.-E. HILLER

Institut für Mineralogie und Petrographie der TU. Berlin

Forschungsergebnisse über Strukturen amorpher Substanzen werden mitgeteilt. Ausgehend von den Untersuchungs- und Berechnungsverfahren wird am Beispiel der Gläser gezeigt, daß auch in der amorphen Phase eine Vorordnung vorliegt, der jedoch im Gegensatz zum Kristall die Periodizität und damit die Symmetrie fehlt. Die Unterschiede in Teilchenabständen und Koordinationszahlen im kristallinen und amorphen Zustand werden an Se, Sb, As, Metallschmelzen, Wasser, Argon und Stickstoff herausgestellt.

### 1. Strukturbestimmungen an nichtkristallinen Substanzen

Eine einfache und sichere Methode, kristalline und amorphe Substanzen zu unterscheiden, wurde durch die Entdeckung der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallgittern geschaffen. Die Zuordnung vieler Stoffe zu einer dieser beiden Klassen mußte darauf revidiert werden. Zeigte sich doch, daß u. a. viele sog. amorphe Minerale in Wirklichkeit mikrokristallin waren, und auch die Mehrzahl der anorganischen Kolloide, die früher für amorph gehalten wurden, haben kristallinen Aufbau. Zunächst stellte man nun die isotropen Zustände, gasförmig, flüssig und amorph, als „ungeordnet“ dem geordneten, kristallinen gegenüber, und es zeigte sich erst später; daß diese Teilung den Verhältnissen nicht völlig gerecht wird.

Während der experimentelle Nachweis von Röntgeninterferenzen an amorphen Substanzen und Flüssigkeiten unmittelbar nach der von Laueschen Entdeckung geführt wurde, vergingen zwei Jahrzehnte, bis ihre Auswertung quantitative Ergebnisse über den Aufbau von Flüssigkeiten, Schmelzen und amorphen Körpern lieferte. Das Verfahren der Strukturbestimmung an nichtkristallinem Material beruht darauf, daß man mit Hilfe einer Fourier-Analyse die verwaschenen Interferenzmaxima einer Röntgenanalyse auswertet und dadurch eine Kurve der durchschnittlichen, radialen Atomverteilung um ein gegebenes Atom erhält. Man erlangt also Kenntnisse über die durchschnittlichen Teilchenabstände und die Koordinationszahl.

Zur Berechnung stehen der Beugungswinkel  $2\vartheta$  und die Intensität  $J$  der Beugungsringe auf dem Röntgendiagramm zur Verfügung. Die theoretischen Grundlagen zur Auswertung dieser Größen wurden zunächst von P. Debye<sup>1)</sup> gegeben, der für die Intensität bei statistischer Verteilung der Massenteilchen die sog.  $J$ -Formel aufstellte:

$$J = J_e \sum_m \sum_n F_m F_n \frac{\sin(s r_{m,n})}{s r_{m,n}}$$

in der  $s = \frac{4\pi \sin \vartheta}{\lambda}$  ist (mit  $\lambda$  als Wellenlänge) und  $J_e$  die Streuintensität des freien Elektrons,  $F$  den Atomformfaktor des  $m$ -ten

<sup>1)</sup> Ann. Physik. 46, 809 [1915].

bzw.  $n$ -ten Atoms und  $r_{m,n}$  den Abstand zwischen den Atomen  $m$  und  $n$  bedeutet. Nach Überführung dieser Doppelsumme in ein Fourier-Integral und Einführung einer Verteilungsfunktion der Atome durch F. Zernicke und G. Prins<sup>2)</sup> wurde von Debye und H. Menke<sup>3)</sup> zuerst eine Analyse der Atomverteilung von Quecksilber vorgenommen. Schließlich führte die Ergänzung der Theorie durch B. E. Warren und N. S. Gingrich<sup>4)</sup> zu der Möglichkeit, auch die Anzahl der nächsten Nachbarn eines Atoms zu bestimmen. Der nun ziemlich komplizierte Ausdruck lautet für einatomige Substanzen:

$$4\pi r^2 \rho = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s i(s) \sin(sr) ds$$

Hierbei sind  $\rho$  die Anzahl der Atome in  $1 \text{ Å}^3$ ,  $\rho_0$  die Atomdichte bei statistischer Verteilung,  $r$  der Atomabstand der Atome und  $1 + i s = \frac{J_s}{J_e N F^2}$  mit  $N$  als Anzahl der durchstrahlten Atome und  $J_s$  als gemessene Streuintensität. Die Auswertung ergibt eine Kurve mit ausgeprägten Maxima für bestimmte Abstände  $r$ , wobei der Flächeninhalt unter dem Maximum Auskunft über die Koordinationszahl in diesem Abstand erteilt<sup>5)</sup>.

Diese theoretischen Grundlagen wurden von weiteren Autoren ergänzt<sup>6)</sup>, und mit einer verfeinerten experimentellen Technik konnten in den letzten 15 Jahren eine ganze Reihe nichtkristalliner Substanzen untersucht und ihre Struktur aufgeklärt werden. Bei der Aufnahmetechnik kommt es besonders auf höchst monochromatische Strahlung an, weil sonst Scheininterferenzen auftreten können. Ferner werden meist Kameras mit größerem Radius verwandt, als bei der Kristallstrukturanalyse üblich sind, die außerdem zur Vermeidung von Streuung an den Luftmolekülen evakuiert werden müssen.

Zunächst wurden mit Erfolg Flüssigkeiten untersucht, da hier die Theorie am genauesten war und die wenigsten Annäherungen erforderte. Die dabei gewonnenen Erfahrungen wurden sehr bald auf die Gläser, dann auf geschmolzene Metalle und amorphe Elemente übertragen.

<sup>2)</sup> Z. Physik 41, 184 [1927].

<sup>3)</sup> Ergeb. techn. Röntgenkunde 2, 1 [1931].

<sup>4)</sup> Physic. Rev. 46, 368 [1934].

<sup>5)</sup> Die Grundlagen für die angegebenen Formeln finden sich bei M. v. Laue: Röntgenstrahlinterferenzen, Leipzig, 1948.

<sup>6)</sup> Ausführliche zusammenfassende Übersicht bei R. Glocker<sup>22).</sup>

## 2. Aufbau und Bildungsbedingungen der Gläser

Die großen Erfolge, die bei der Aufklärung der Kristallstrukturen der Silicate durch *W. L. Bragg*<sup>7)</sup>, *F. Machatschki*<sup>8)</sup>, *E. Schiebold*<sup>9)</sup> u. a. erzielt wurden und zu einem einzigartigen, geschlossenen System dieser vorher so unübersichtlichen Stoffklasse geführt haben (vgl. *H. Strunz*<sup>10)</sup>), erweckten das Interesse an den Gläsern. Hinzu kam die große technische Bedeutung dieser Verbindungen. Bekanntlich beruht das Bauprinzip der Silicate darauf, daß das Si<sup>4+</sup> von Sauerstoff in 4-Koordination tetraedrisch umgeben ist, wobei der Abstand Si—O 1,62 Å beträgt. Diese SiO<sub>4</sub>-Tetraeder können sich über gemeinsame Brückensauerstoffatome zu Doppeltetraedern, Ringen, Ketten, Bändern, Netzen und dreidimensionalen Gerüsten verknüpfen, zwischen denen die Kationen eingelagert sind und den Zusammenhalt bewirken. Nach einem Vorschlag von *W. H. Zachariasen*<sup>11), 12)</sup> wurden die Silicatgläser nach Analogie der räumlichen Silicat-Gerüste der SiO<sub>2</sub>-Modifikationen als ein „random-network“ angesehen. Auch bei ihnen sollte das Grundbaumotiv das SiO<sub>4</sub>-Tetraeder sein, bei dem die vier Sauerstoffe als Brückensauerstoffatome eine dreidimensionale Verknüpfung erzeugen. Die Anordnung der Tetraeder zueinander sollte jedoch nicht symmetrisch und periodisch sein wie im Kristall, sondern unregelmäßig. Den experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser Vorstellung erbrachten *Warren* und Mitarbeiter<sup>13)</sup>, die sowohl die 4-Koordination, als auch den Si—O-Abstand von 1,62 Å und die Unperiodizität der Tetraederanordnung feststellen konnten. Beim Be<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Glas wurde 3-Koordination gefunden, bei der das Be im Mittelpunkt eines gleichseitigen Dreiecks der O-Schwerpunkte liegt und der Be—O-Abstand 1,39 Å beträgt. Die Phosphat-Gläser sind den Silicat-Gläsern analog aus PO<sub>4</sub>-Tetraedern aufgebaut. Bei den Alkalisilicat-Gläsern bewirkt die Einlagerung der Kationen in die Zwischenräume der Tetraedergerüste ein Aufreißen von Sauerstoff-Brücken. Das Sauerstoff-Atom, das dann nur noch einem Tetraeder gehört, hat dann eine Valenz zur Bindung des Kations frei. Bei den Silicatkristallen sind hier die Verhältnisse anders, so wird z. B. die Einlagerung des Na in das Gitter des Cristobalit beim  $\alpha$ -Carnegieit (NaAlSiO<sub>4</sub>) durch diadochen Ersatz von Si<sup>4+</sup> durch Al<sup>3+</sup> ermöglicht. Bei komplizierter zusammengesetzten, z. B. ternären Gläsern wird auch von dieser Möglichkeit Gebrauch gemacht. Sie ist aber hier bei weitem nicht von der Bedeutung wie bei den Silicatkristallen. Es tritt dann z. B. Al<sup>3+</sup> oder Be<sup>2+</sup> statt des höherwertigen Si<sup>4+</sup> in die Gerüsttetraeder ein. Der gleiche Effekt kann erzielt werden, wenn das Zentralkation der Tetraeder in zweierlei Koordinationspolyedern erscheinen kann, wie dies beim Bor beobachtet wird, das BO<sub>3</sub>-Dreiecke und BO<sub>4</sub>-Tetraeder zu bilden vermag<sup>14)</sup>.

Zusammenfassend können wir die Gläser als unperiodische und unsymmetrische Gitter ansehen. In ihnen besitzen nur im engbegrenzten Bereich gewisse Atomgruppierungen Symmetrie und die gleichen Koordinationseigenschaften, die sie in nahestehenden kristallisierten Verbindungen aufweisen. Dieser Zustand wird Vorordnung genannt.

Die große Bedeutung der Koordinationszahl im Aufbau der Gläser macht es verständlich, daß Glasbildung

- <sup>7)</sup> Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. 74, 237 [1930].
- <sup>8)</sup> Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) 1928, 97 u. a. Arbeiten.
- <sup>9)</sup> Ergebni. d. exakt. Naturwissenschaften 11, 352 [1932] u. 12, 219 (1933).
- <sup>10)</sup> Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. 98, 60 [1937]. Mineralog. Tabellen, 2. Aufl., Leipzig 1949.
- <sup>11)</sup> W. H. Zachariasen, J. Amer. Chem. Soc. 54, 3841 [1932].
- <sup>12)</sup> W. H. Zachariasen, Glastechn. Ber. 11, 120 [1933].
- <sup>13)</sup> B. E. Warren, H. Krutter u. O. Morningstar, J. Amer. Ceram. Soc. 19, 202 [1936].
- <sup>14)</sup> E. Brandenberger: Grundl. d. Werkstoffchemie, Zürich 1947.

nur bei gewissen Stoffen in Abhängigkeit von Größe, Koordinationsbestreben, stöchiometrischem Verhältnis usw. der Verbindungspartner auftreten kann. Solche kristallchemischen Gesetzmäßigkeiten wurden zuerst von *V. M. Goldschmidt* und seinen Schülern gefunden. Mit ihrer Hilfe konnte *Zachariasen* Aussagen darüber machen, welche Bedingungen eine Verbindung des Types A<sub>m</sub>B<sub>n</sub> erfüllen muß, damit sie als Glasphase existieren kann:

- 1) Ein Sauerstoff-Atom darf nur an zwei Kationen gebunden sein,
- 2) die Koordinationszahl muß 4 sein,
- 3) die Sauerstoff-Polyeder haben nur Ecken gemeinsam,
- 4) mindestens 3 Ecken jedes Polyeders müssen gleichzeitig einem Nachbarpolyeder angehören.

Diese vier Bedingungen können von Substanzen des Types AB, AB<sub>3</sub>, A<sub>2</sub>B<sub>7</sub> und AB<sub>4</sub> nicht erfüllt werden, sie sind als Glasbildner nicht möglich. So verbleiben nur Substanzen A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>, AB<sub>2</sub> und A<sub>2</sub>B<sub>5</sub>, in denen die Anionen schwach polarisierbar sein (O, F) und die Kationen einen so kleinen Radius haben müssen, daß 3- oder 4-Koordination gegenüber Sauerstoff möglich ist. Die bekannten Glasbildner entsprechen diesen Voraussetzungen, z. B. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, BeF<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Von *Smekal*<sup>15)</sup> wird jedoch darauf hingewiesen, daß in diesen Regeln keine Begründung für die Möglichkeit der Glasbildung bei diesen Stoffen liegt. Diese ist in den Bindekräften zu suchen, die in der Glasphase offenbar gegenüber dem Kristallzustand etwas verändert sein müssen. Die hierzu benötigte Anpassungsfähigkeit der Bindekräfte ist nach *Smekal* dadurch ermöglicht, daß alle Glasbildner Stoffe mit gemischten Bindungsarten sind. Dabei wirken immer ein gerichteter und ein ungerichteter Bindungsanteil zusammen. Diese können sich entweder überlagern innerhalb der Bindung zweier benachbarter Atome, wie wir dies z. B. beim SiO<sub>2</sub> oder As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Ionen- und kovalenter Bindung antreffen, oder sie wirken sich nebeneinander von einem Bauteilchen zu verschiedenen Nachbarn aus, wie z. B. die kovalente und metallische Bindung beim As, Sb, Se. Den letzteren Fall mit kovalenter und *van der Waals*-scher Bindung als intra- bzw. intermolekulare Bindung finden wir weiterhin bei organischen Gläsern. Der Anteil der einzelnen Bindungskomponenten ist temperaturabhängig und infolgedessen ist es auch die Polymerisationsfähigkeit. Wegen Verlustes dieser Eigenschaft kristallisiert der Schwefel bei niedriger Temperatur. Der Zusammenhang zwischen Polymerisation und Glasbildung ist auch am As<sub>2</sub>O<sub>6</sub> zu erkennen, das zuerst in die monokline Modifikation, Claudetit, übergeht, die polymere Netzstruktur aufweist und dann in den kubischen Arsenolith, der ein Molekulgitter hat<sup>16), 17)</sup>.

## 3. Die glasigen Modifikationen von Se, Sb und As

Die oben gegebene Definition des Glaszustandes trifft auch auf amorph-glasige Modifikationen von Elementen zu. Genaue Strukturuntersuchungen liegen über Selen und Antimon<sup>18), 19)</sup> sowie Arsen<sup>20), 21)</sup> vor. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Übersicht läßt erkennen, daß die gleichen Verhältnisse vorliegen wie bei den Silicatgläsern. Wieder läßt sich eine Vorordnung erkennen, die den Bauprinzipien der

- <sup>15)</sup> A. Smekal, Über die Existenzbedingungen von Glaszuständen; vgl. diese Ztschr. 63, 522 [1951]. Naturforsch. u. Medizin in Deutschland VIII, 1, Physik der festen Körper, S. 84, Wiesbaden 1947.
- <sup>16)</sup> I. N. Stranski u. G. Wolf, Z. Naturforsch. 4a, 21 [1949].
- <sup>17)</sup> I. N. Stranski, Verdampfung von Kristallen; vgl. diese Ztschr. 63, 521 [1951]; s. a. diese Ztschr. 63, 127, 243 [1951]. Claudetit-Struktur nach K. Pließ u. Mitarbeitern.
- <sup>18)</sup> H. Hendus, Z. Physik 119, 265 [1942].
- <sup>19)</sup> R. Glocker u. H. Hendus, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 327 [1942].
- <sup>20)</sup> H. Richter, Physik. Z. 44, 406 [1943].
- <sup>21)</sup> S. Geiling u. H. Richter, Acta Cryst. 2, 305 [1949].

Sphäre	Selen				Antimon				Arsen			
	amorph		kristallin		amorph		kristallin		amorph		kristallin	
	KZ	d	KZ	d	KZ	d	KZ	d	KZ	d	KZ	d
I	2	2,37	2	2,32	4	2,87	3	2,87	3,2	2,40	3	2,51
II	8	3,67	4	3,46	2	3,51	3	3,37	—	—	5	3,15
III	8	4,72	2	3,69	12	4,18	6	4,27	9,1	3,55	6	3,72
IV							6	4,50	3,75	4,55	6	4,14
										3	4,52	
										1	4,78	

Tabelle 1

KZ = Koordinationszahl, d = Abstand in Å

kristallinen Phase sehr ähnlich oder gleich ist. Die Anordnung ist aber auch hier unperiodisch, wie die Vergleiche der weiteren Sphären zeigen. Am besten ist die Übereinstimmung beim Selen, wo bei gleicher Koordinationszahl nur eine Abstandsunterschied von ca. 2% auftritt. Beim Antimon ist der Abstand zwar gleich, aber die Koordinationszahl verschieden. Dieser Unterschied wird offensichtlich in der II. Sphäre ausgeglichen, denn die Summe der Nachbarn in I. und II. Sphäre ist in beiden Fällen 6.

Beim Arsen treten die Unterschiede in den Koordinationszahlen höherer Sphären besonders deutlich hervor. Während in der I. Sphäre die Atomanordnungen noch recht ähnlich sind, fehlen in der amorphen Phase die Atome im Abstand der II. Sphäre des Kristalls. Dafür ist in der III. Sphäre die Koordinationszahl der amorphen Phase gleich der Summe der Koordinationszahlen der II. und III. kristallinen Sphäre bei etwas verkürzten Atomabständen. Bei höheren Sphären sind Ähnlichkeiten in der Atomanordnung nicht mehr feststellbar und bei Abständen > 6 Å konnten keine bevorzugten Atomlagen mehr beobachtet werden. Die verschiedene Lage der Röntgenstrahlinterferenzen beim amorphen und kristallisierten Arsen und der plötzliche „explosionsartige“ Übergang in die letztere Modifikation bei 285° zeigen deutlich, daß es sich bei der amorphen Phase nicht nur um eine Abart der kristallinen mit leichten Verschiebungen und Unordnungen in den Atomlagen handelt.

Wenn oben darauf hingewiesen wurde, daß die Strukturbestimmung glasig-amorpher Substanzen nach den gleichen Verfahren erfolgt wie die der Flüssigkeiten, so ist damit die Berechtigung erwiesen, von den Gläsern als extrem viscosen, unterkühlten Flüssigkeiten zu sprechen. Tatsächlich treffen wir bei beiden das Bauprinzip der Vorordnung und nach Prins (zitiert nach<sup>22)</sup> S. 194 Fußnote) hat auch das flüssige Selen die gleiche Atomverteilung wie die amorphe Phase. Auch an zahlreichen flüssigen Phasen von Elementen konnte die Vorordnung festgestellt werden. Diese Untersuchungen sind zum großen Teil von B. E. Warren, C. Gammertsfelder, N. S. Gingrich und Mitarbeitern ausgeführt worden. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse befindet sich bei N. S. Gingrich<sup>23)</sup> und R. Glocker<sup>22)</sup>. Beim geschmolzenen und glasigen Selen, unlöslichen Schwefel und geschmolzenen Tellur finden wir hochmolekulare Ringe statt der niedermolekularen in kristallisiertem Schwefel oder Selen. Die Umwandlung, die unter Aufcracking der Ringe vor sich geht, ist thermisch oder katalytisch möglich. Das gleiche gilt für die unregelmäßige Vernetzung der amorphen Phasen von Phosphor, Arsen und Antimon<sup>24)</sup>. Beim elastisch-plastischen Schwefel beträgt die Zahl der S-Atome in einer Kette 2000–5000. Dem entspricht ein Molekulargewicht von 60–150000<sup>25)</sup>.

<sup>22)</sup> Ergeb. d. exakt. Naturwiss. 22, 186 [1949].<sup>23)</sup> Rev. Mod. Physics. 15, 90 [1943].<sup>24)</sup> H. Krebs, diese Ztschr. 63, 312 [1951].<sup>25)</sup> H. Specker, ebenda 63, 566 [1951].

#### 4. Koordinationszahlen in Metallschmelzen

Aufschlußreiche Untersuchungen an Schmelzen der Metalle Blei, Thallium, Indium, Gold, Zinn, Gallium, Wismut und Germanium liegen von H. Hendus<sup>26)</sup> vor. Eine vergleichende Zusammenstellung über die gefundenen Koordinationszahlen und Atomabstände in der Schmelze mit denen im Kristallgitter gibt Tabelle 2 (nach Hendus).

Element	Schmelze		Kristall	
	KZ	d Å	KZ	d Å
Blei .....	8 4	3,40 4,37	12	3,49
Thallium .....	8 4	3,30	12	3,45
Indium .....	8 4	3,17 3,88	4 8	3,24 3,37
Gold .....	11	2,86	12	2,88
Zinn .....	10	3,20	4 2 4	3,02 3,15 3,76
Gallium .....	11	2,77	1 6	2,43 2,71–2,79
Wismut .....	7–8	3,32	3 3	3,09 3,46
Germanium .....	8	2,70	4	2,43

Tabelle 2

Bei den Röntgendiagrammen für Blei, Thallium, Indium und Gold ließ sich eine auffallende Übereinstimmung der Lage der breiten Flüssigkeitsmaxima mit den Schwerpunkten der gruppenweise auftretenden Kristallinterferenzen feststellen. Es lag daher der Gedanke nahe, erstere als „verschmierte“ Pulveraufnahmen und die Struktur der Schmelze als „verschmierte“ Kristallstrukturen anzusehen. Intensitätsberechnungen zeigten jedoch nur beim Gold einigermaßen mit dieser Vorstellung übereinstimmende Ergebnisse. Tatsächlich ist auch beim Gold die Koordinationszahl der Schmelze 11<sup>27)</sup> der im Kristall bei fast gleichen Abständen sehr ähnlich. Beim Gallium, Wismut und Germanium hingegen zeigen die Diagramme eindeutig, daß sich beim Übergang in die flüssige Phase eine vollkommene Umgruppierung in der Atomverteilung einstellt. Dabei ist bemerkenswert, daß bei diesen Elementen die Koordinationszahl in der Schmelze gegenüber der im Kristall erhöht ist. Hieraus kann man schließen, daß der metallische Charakter in der Schmelze ausgeprägter ist. Besonders eindeutig ist dies beim Germanium, das im Kristall Diamantstruktur mit kovalenter Bindung besitzt. Beim Gallium ist der Atomabstand bei angenommener metallischer Bindung und 12-Koordination in guter Übereinstimmung mit dem in der Schmelze gefundenen. Die Ausnahmestellung dieser Elemente bezüglich ihrer physikalischen und thermodynamischen Zustandsgrößen dürfte mit diesen Beobachtungen in engem Zusammenhang stehen.

Beim Zinn ist die Vergrößerung der Koordinationszahl nicht so deutlich. Die Zahl der Nachbarn der drei ersten Sphären im Kristall (4 + 2 + 4) fließen hier zu einer Koordination mit 10 Nachbarn in einem Abstand zusammen, der etwas größer ist als der der II. kristallinen Sphäre.

Bei Blei, Thallium und Indium wird die Koordinationszahl, die im Kristall 12 (bei Indium in zwei Sphären, die nur wenig im Abstand differieren) auf 8 in der ersten Sphäre der Schmelze herabgesetzt. Dabei ist es normal, daß der Abstand der 8 Atome vom Zentralatom in der Schmelze kleiner ist als der von 12 Atomen im Kristall. Beim Thallium ist diese Abstandsverringerung allerdings auffallend groß.

<sup>26)</sup> Z. Naturforsch. 2a, 505 [1947].<sup>27)</sup> KZ = 11 findet sich ebenfalls in der Schmelze von Aluminium und Zink.

## 5. Der Übergang Kristall-Schmelze beim Wasser

Der Zusammenhang zwischen flüssiger und kristalliner Phase konnte bereits frühzeitig am Wasser durch J. D. Bernal und R. H. Fowler<sup>28)</sup> gezeigt werden. Hiernach besitzen im reinen Wasser die Moleküle infolge ihrer tetraedrischen Ladungsverteilung noch 4-Koordination. Diese entstammt dem hexagonalen Tridymit-ähnlichen Gitter des Eis I-Kristalls. Bricht beim Schmelzen das Gitter zusammen, so bleibt die durch die Molekelform und die zwischenmolekularen Kräfte bedingte tetraedrische Koordination als gitterähnliche Vorordnung in der Flüssigkeit erhalten. Da diese Gitterbezirke aber in der Eisstruktur ein sperriges Gerüst bildeten, können sie sich in der Schmelze näher aneinanderlagern, wodurch sich die Dichte-anomalie des Wassers unterhalb 4° erklärt. Bei Eintritt von Ionen in das Wasser (Lösung) wird diese Wasserstruktur durch die Ausrichtung der Dipole des Wassers im elektrischen Felde der Ionen mehr oder weniger zerstört, so daß die Umgebung der Ionen einer dichtesten Kugelpackung weitgehend angenähert ist (G. Kortüm<sup>29)</sup>).

## 6. Der Übergang Flüssigkeit-Dampf beim Argon und Stickstoff

Die Übergangsverhältnisse zwischen flüssiger und dampfförmiger Phase wurden am Stickstoff und Argon studiert. G. G. Harvey<sup>30)</sup> untersuchte Stickstoff bei Raumtemperatur und Drucken bis 100 at, verglich seine Ergebnisse mit der Theorie Debyes und konnte systematische Abweichungen der Streukurven von der Streuung unabhängiger Molekülen zeigen. A. Eisenstein und N. S. Gingrich<sup>31)</sup> machten die ausführlichste Arbeit dieser Art am Argon, das sie bei 26 verschiedenen Druck- und Temperatur-Kombinationen untersuchten. Für die Struktur wurden dabei folgende Daten erhalten:

Kristall		Flüssigkeit		Dampf	
KZ	d	KZ	d	KZ	d
12	3,82	10,5 bis 4	3,79 bis 3,8	2	4,1

Tabelle 3

Eine Unstetigkeit beim Übergang von der Flüssigkeit zur Dampfphase wurde dabei nicht beobachtet. Es zeigte sich aber die Existenz einer ungewöhnlich großen Streuung bei sehr kleinem Winkel, die besonders im kritischen Gebiet auftrat. Diese Kleinwinkelstreuung der Röntgenstrahlen an Flüssigkeiten kann durch Inhomogenitäten

<sup>28)</sup> J. chem. Physics, 1, 515 [1933].  
<sup>29)</sup> Elektrolytlösungen, Leipzig 1941.  
<sup>30)</sup> Physic. Rev., 46, 441 [1930].  
<sup>31)</sup> Ebenda 62, 261 [1942].

in der Dichte des streuenden Materials erklärt werden<sup>32)</sup>, wobei entsprechend der kleinen Winkel die streuenden Inhomogenitäten relativ groß sein müssen. Diesem Problem wurde von R. L. Wild<sup>33)</sup> am Stickstoff nachgegangen. Dabei zeigte sich, daß die Inhomogenitäten bei niedrigen Temperaturen klein sind und wachsen, wenn sich die Druck-Temperatur-Bedingungen dem kritischen Bereich nähern. Grenzwerte für die Inhomogenitätsbereiche waren 3,8 Å bei 115° K und 18,7 at sowie 8,1 Å bei 128° K und 36,8 at. Der Maximalwert 8,1 Å in der Nähe des kritischen Punktes ist nicht viel größer als die Gitterkonstante des Kristalls 5,66 Å bei 20° K. Die Grenzen dieser Inhomogenitätsbereiche sind diffus und ihre Gestalt unregelmäßig, so daß sich das Bild der dynamischen Assoziation der Moleküle nähert. Bei dem Minimalwert 3,8 Å würden weniger als drei Moleküle im Bereich enthalten sein.

## 7. Zusammenfassung

Die Strukturuntersuchungen an Schmelzen und amorphen Substanzen zeigen also prinzipiell gleichen Aufbau, der sich von der Unordnung der Atome bzw. Moleküle im Gas durch die sog. Vorordnung, d. h. regelmäßige Aneinanderlagerung der Bauteilchen im kleinen Bereich unterscheidet. Im kritischen Bereich scheint dabei ein allmäßlicher Übergang von der Gas- zur Flüssigkeitsanordnung vorzuliegen. Die quasikristalline Vorordnung eines flüssigen oder amorphen Stoffes ist in Koordinationszahl und Atomabständen der kristallinen Phase ähnlich oder verwandt. Ihm fehlt jedoch die Periodizität. Der Übergang vom flüssigen in den kristallisierten Zustand besteht demnach darin, daß die quasikristalline Vorordnung in die echt kristalline regelmäßige Ordnung überspringt, die periodisch die Bauteilchen bzw. Baugruppen wiederholt und damit dem Symmetriprinzip unterliegt. Dabei lassen sich Übergangstypen beobachten, die über Ketten- und Schichtgitter, also ein- und zweidimensionale Periodizität zu den dreidimensionalen-periodischen echten Koordinationsgittern führen<sup>34)</sup>. Eine solche Mittelstellung zwischen amorphem und kristallinem Zustand nimmt der früher als amorphe Kohlenstoff-Modifikation bezeichnete Ruß ein. Bei ihm lassen sich verschiedene Arten unterscheiden, die entweder aus kleinsten Graphitkristallen aufgebaut sind, oder bei denen zweidimensionale, graphit-ähnlich gebaute Kohlenstoff-Schichten in amorphen Kohlenstoff eingelagert sind. Hierbei sind die Graphit-Schichten weitgehend parallel zueinander orientiert, haben darüber hinaus jedoch keine kristallographischen Beziehungen zueinander<sup>35)</sup>.

Eingeg. am 6. März 1952 [A 420]

<sup>32)</sup> G. H. Vineyard, ebenda 74, 1076 [1948].

<sup>33)</sup> J. chem. Physics 18, 1637 [1950].

<sup>34)</sup> Joh.-E. Hiller: Grundriß der Kristallchemie, Berlin 1952 (im Druck).

<sup>35)</sup> R. E. Franklin, Acta Crist. 3, 107 [1950] mit ausführlicher Literatur.