

ANGEWANDTE CHEMIE

86. Jahrgang 1974
Heft 13
Seite 459–490

Übergang zu nichtmetallischem Verhalten in expandierten flüssigen und gasförmigen Metallen

Von Friedrich Hensel^[*]

Flüssige und gasförmige Metalle zeigen bei hohen Temperaturen und Drücken einen stetigen Übergang von metallischem zu nichtmetallischem Verhalten, wenn die Dichte genügend stark erniedrigt wird. Alle Eigenschaften werden von diesem Übergang beeinflußt, wie aus Messungen – an Quecksilber, Cäsium und Kalium – der elektrischen Leitfähigkeit, der Dichte, der Thermokraft und teilweise auch des Hall-Effektes sowie der optischen Absorption hervorgeht. Die kontinuierliche Variation der Dichte über einen weiten Bereich gelingt durch Kompression oder Expansion oberhalb der kritischen Temperaturen der Metalle, für Quecksilber 1490°C, für Cäsium 1750°C und für Kalium 1925°C.

1. Einführung

In einer Reihe flüssiger und fester Lösungen von Metallen in nichtmetallischen Lösungsmitteln ist mit zunehmender Metallkonzentration ein stetiger Übergang zu metallischer Leitfähigkeit und metallischer optischer Absorption der Lösung zu beobachten. Seit langem bekannte Beispiele sind Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak oder Aminen^[1–3], Lösungen elektropositiver Metalle in ihren geschmolzenen Halogeniden^[4, 5] und hochdotierte feste Halbleiter^[6]. Alle diese Systeme, in denen der Übergang von nichtmetallischem zu metallischem Verhalten durch die Annäherung der gelösten Metallatome bei Erhöhung der Konzentration bewirkt wird, haben den Nachteil, daß es sich um Mehrkomponentensysteme handelt. Es ist deshalb notwendig, bei der theoretischen und experimentellen Untersuchung des Übergangs den Einfluß des Lösungsmittels, also der Hauptkomponente, zu berücksichtigen.

In den letzten Jahren ist es nun gelungen, Metall-Nichtmetall-Übergänge auch an Einkomponentensystemen, nämlich komprimierten Metaldämpfen, zu studieren^[7–12]. Allerdings muß die Kompression bei überkritischen Temperaturen geschehen, da nur so eine kontinuierliche Verdichtung in erforderlichem Maße möglich ist. Dies entspricht weitgehend den eingangs erwähnten Metall-Ammoniak-Lösungen, in denen der Übergang auch nur bei relativ hohen Temperaturen, nämlich ober-

halb der kritischen Temperatur T_k der Mischungslücke beobachtet werden kann. Unterhalb von T_k koexistieren zwei flüssige Phasen: eine blaue nichtmetallische Phase und eine bronze-farbene metallische Phase.

Abbildung 1 zeigt das gemessene Zustandsdiagramm des flüssigen und gasförmigen Quecksilbers^[8, 9, 13]. Auch hier tritt unterhalb der kritischen Temperatur $T_k = 1490^\circ\text{C}$ eine Phasentrennung in einen Dampf niedriger Dichte mit relativ geringer

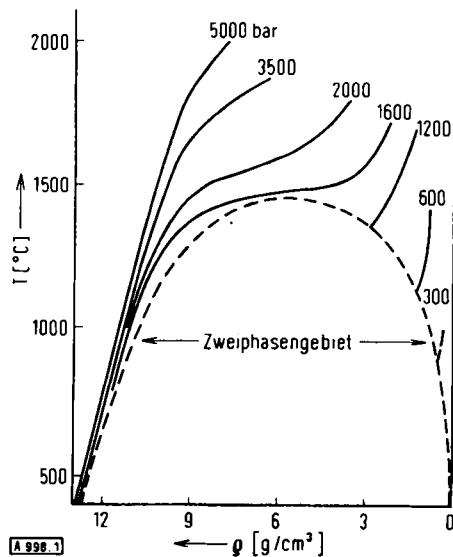


Abb. 1. Zustandsdiagramm des flüssigen und gasförmigen Quecksilbers. Die gestrichelte Linie gibt die Koexistenzkurve Flüssigkeit-Dampf wieder (vgl. [8, 9, 13]).

[*] Prof. Dr. F. Hensel

Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
355 Marburg, Biegenstraße 12

elektrischer Leitfähigkeit und eine Flüssigkeit hoher Dichte mit großer, möglicherweise metallischer Leitfähigkeit auf. Das bedeutet, daß für Metalle der Phasenübergang von der Flüssigkeit zum Dampf und der Übergang in der elektronischen Struktur von einer metallischen Flüssigkeit zu einem nichtleitenden Dampf stets zusammen betrachtet werden müssen. Besonders hervorzuheben ist der mit dem Phasenübergang einhergehende Wechsel im Typ der chemischen Bindung. Während in der Flüssigkeit metallische Bindung – also Wechselwirkung zwischen Ionen, die umgeben sind von einem polarisierbaren entarteten Gas von Elektronen – vorliegt, sind in der nichtleitenden Dampfphase die Kräfte zwischen den Atomen oder Molekülen (z. B. K, K₂, Cs, Cs₂ oder Hg) vom „van-der-Waals“-Typ.

Oberhalb der kritischen Temperatur T_c kann die homogene überkritische Phase kontinuierlich bis zu flüssigkeitsähnlichen Dichten ohne Phasentrennung komprimiert und damit die kontinuierliche Umwandlung von nichtmetallischem zu metallischem Verhalten erreicht werden. Allerdings sind, wie die Isobaren in Abbildung 1 zeigen, die unvermeidbaren Drücke relativ hoch; sie betragen bis zum dreifachen Wert des kritischen Drucks von 1510 bar.

Die extrem hohen Temperaturen und hohen Drücke sind auch der Grund dafür, daß bis vor wenigen Jahren dem Flüssigkeit-Dampf-Phasenverhalten der Metalle und speziell den kritischen Punkten wenig Aufmerksamkeit gewidmet wurde; und das, obwohl fast 80% der Elemente des Periodensystems im festen oder flüssigen Aggregatzustand bei Normaldruck Metalle sind. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, reichen die gemessenen oder geschätzten kritischen Temperaturen von 1490°C für Quecksilber bis 20000°C für Wolfram. Zum Vergleich sind in der Tabelle auch die Siedetemperaturen T_s und der Quotient T_c/T_s angegeben. Für die meisten nichtmetallischen Substanzen, wie etwa Edelgase oder organische Flüssigkeiten, beträgt dieser Quotient ungefähr 1.5. Abweichend von dieser Regel findet man für Metalle Werte zwischen 2.1 und 4. Da die kritischen Drücke auch relativ hoch sind, ist für Experimente in der Nähe des kritischen Punktes immer die gleichzeitige Anwendung von hohen Temperaturen und Drücken erforderlich. Deshalb sind nur sehr wenige Werkstoffe für den Bau von Meßzellen benutzbar.

Den ersten Versuch, den kritischen Punkt des Quecksilbers zu bestimmen, hat Bender^[14, 15] im Jahre 1915 unternommen.

nahme, daß die Linearität für alle Metalle bis zum kritischen Punkt Gültigkeit hat, wurden von Grossé^[16, 17] die kritischen Temperaturen vieler Metalle unter Verwendung von bei tiefen Temperaturen erhaltenen experimentellen Daten für die Flüssigkeitsdichten und Dampfdichten dieser Metalle^[18] abgeschätzt. Erst die Entwicklung einer speziellen Experimentiertechnik, begünstigt durch die raschen Fortschritte in der Herstellung von Hochtemperaturwerkstoffen in den letzten Jahren, ermöglichte einige Experimente an den drei Metallen mit den niedrigsten kritischen Temperaturen: Quecksilber, Cäsium und Kalium. Es ist teilweise gelungen, die thermodynamischen Grundeigenschaften Dichte, Dampfdruck, kritische Daten und die elektrischen Eigenschaften elektrische Leitfähigkeit, Thermospannung, Hall-Effekt, optisches Absorptionsvermögen zu messen. Dazu mußten die Messungen im besonderen zu Temperaturen bis 2300°C und Drücken bis 5000 bar ausgedehnt werden. Dabei ist es wichtig, z. B. die Leitfähigkeit, die Dichte oder die optische Absorption in geometrisch genau definierten Meßzellen zu bestimmen. Als Werkstoffe für solche Zellen erwiesen sich reines Wolfram, Molybdän, Niob, die Hochtemperaturlegierung Wolframrhodium und – allerdings nur für Messungen an Quecksilber – die gesinterten Nichtmetalle Aluminiumoxid, Thoriumoxid, Berylliumoxid und – speziell für optische Messungen – Korundeneinkristalle als geeignet. Diese Materialien sind resistent gegen die zu untersuchenden überkritischen, verdichteten Metalle. Solche Zellen kann man allerdings nicht so bauen, daß sie bei Temperaturen von 2000°C und mehr noch einen hohen Innendruck aufnehmen. Deshalb wurde eine Anordnung gewählt, bei der sich die Meßzellen mit den für die Temperaturerzeugung notwendigen Widerstandsöfen in größeren Autoklaven befinden, die mit reinem Argon oder Helium gefüllt werden, unter jeweils dem gleichen Druck wie das fluide Metall innerhalb der Meßzelle. Auf diese Weise werden die Wolfram-, Molybdän-, Niob- oder Keramikzellen mechanisch nicht belastet.

2. Untersuchungen an Quecksilber

Das am intensivsten untersuchte Metall ist das Quecksilber, dessen kritische Temperatur noch in einem Bereich liegt, der experimentell gut zugänglich ist. In Abbildung 2 ist die von verschiedenen Arbeitsgruppen^[18, 9, 12, 13, 19, 20] gemessene elekt-

Tabelle 1. Siedetemperatur bei 1 bar, kritische Temperatur und kritischer Druck einiger Metalle.

Metall	Normale Siedetemperatur T _s [K]	Kritische Temperatur T _c [K]	T _c /T _s	Kritischer Druck p _c [bar]	Lit.
Hg	630	1760	2.54	1510	[8, 9]
Cs	963	2020	2.10	110	[10, 11]
K	1031	2200	2.10	155	[11, 44]
Na	1156	2570 [a]	2.2	350 [a]	[16, 18]
Pb	2016	5400 [a]	2.7	850 [a]	[16]
Sn	2896	8720 [a]	3.0	2100 [a]	[16]
Fe	3148	10000 [a]	3.2	—	[16]
W	5808	23000 [a]	3.9	> 10000 [a]	[16]

[a] Geschätzt.

In zugeschmolzenen Quarzkapillaren wurden die Dichten ρ_D und ρ_{F1} des Dampfes bzw. der Flüssigkeit unter Sättigungsdruck bis 1380°C gemessen. Dabei ergab sich, daß die Temperaturabhängigkeit des arithmetischen Dichtemittelwerts 0.5(ρ_{F1} + ρ_D) im ausgemessenen Gebiet linear ist. Mit der An-

trische Gleichstromleitfähigkeit, die wohl charakteristischste metallische Eigenschaft, als Funktion des Drucks bei einigen unter- und überkritischen Temperaturen dargestellt.

Bei unterkritischen Temperaturen in der flüssigen Phase ändert sich die Leitfähigkeit σ nur sehr wenig mit dem Druck. So

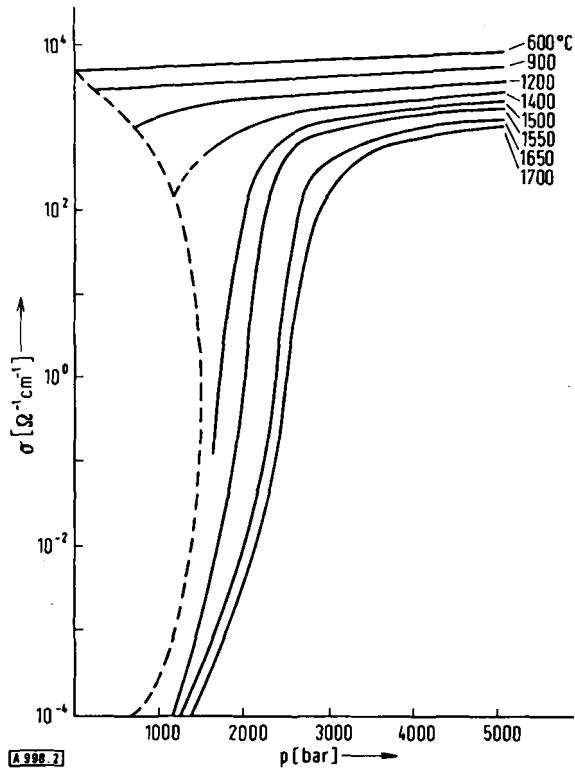


Abb. 2. Spezifische elektrische Leitfähigkeit des Quecksilbers bei unter- und überkritischen Temperaturen (in °C) als Funktion des Druckes. Die gestrichelte Linie gibt den wahrscheinlichen Verlauf der Leitfähigkeit der koexistierenden Phasen Flüssigkeit und Dampf wieder (vgl. [8, 9, 19]).

bewirkt eine Drucksteigerung um 1000 bar bei 600 °C lediglich eine Erhöhung von σ um 6%. Erst bei überkritischen Temperaturen wird eine große Druckabhängigkeit beobachtet. Steigerung des Druckes um nur 500 bar erhöht in der Nähe des kritischen Punktes teilweise die Leitfähigkeit um bis zu fünf Zehnerpotenzen. Diese starke Druckabhängigkeit, die auch für die Metalle Cäsium^[10] und Kalium^[11] gilt, ist sicherlich durch die große Reduzierung des mittleren interatomaren Abstandes bei der Verdichtung in diesem Bereich begründet. Nahe oberhalb des kritischen Punktes einer reinen Substanz ist die Kompressibilität sehr groß (vgl. Abb. 1). Es ist daher

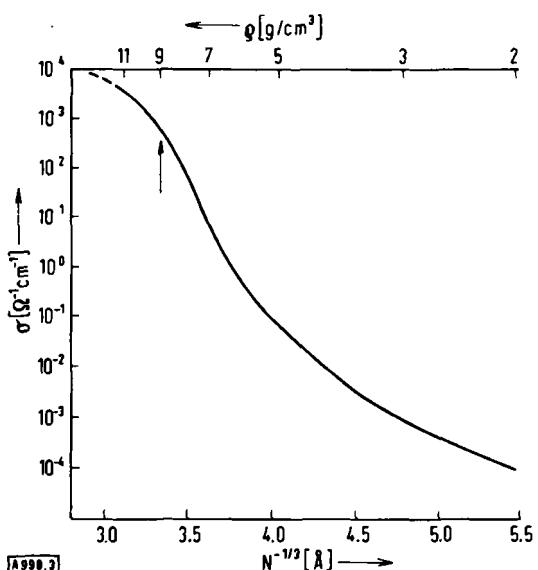


Abb. 3. Spezifische elektrische Leitfähigkeit des Quecksilbers bei konstanter überkritischer Temperatur von 1550 °C als Funktion von $N^{-1/3}$ (als Funktion der Dichte). N = Anzahldichte der Hg-Atome.

ein wenigstens teilweise einfacher Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Dichte zu erwarten. Abbildung 3 bestätigt diese Vermutung. Darin ist σ als Funktion des mittleren interatomaren Abstandes, für den als Maß die Kubikwurzel aus der reziproken Anzahldichte $N^{[*]}$ der Quecksilberatome gewählt wird, aufgetragen. Die obere Skala gibt zum Vergleich die Dichte in Gramm pro Kubikzentimeter wieder.

Zwischen 3 und 5.5 Å entspricht einer Dichteänderung von 13 auf 2 g/cm³, ändert sich die Leitfähigkeit von ungefähr $10^{+4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, einem Wert typisch für Metalle, auf $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, einem Wert typisch für Isolatoren bei hohen Temperaturen (z. B. Quarz: $\approx 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 1200 °C). Dieser Übergang von einem metallischen zu einem nichtmetallischen Zustand kann am besten anhand des schon seit mehr als 40 Jahren in Festkörperchemie und -physik bekannten Bändermodells^[21] erklärt werden. Am anschaulichsten ist dabei das „Modell für starke Bindung“^[22], das ein Metall als eine Ansammlung von Atomen auffaßt, die aus unendlich großer Entfernung zusammengebracht werden. Unabhängig von der Anordnung der Atome führt dieses Modell prinzipiell immer zu folgendem Bild: Bringt man durch Dichtesteigerung die Atome in große Nähe, so bewirkt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Atomrumpfen und den sich überlappenden Teilen der Atomorbitale ein Aufspalten der Energieniveaus des Gesamtsystems und damit ein Aufspalten der Niveaus in Energiebänder. Die Energiebänder, deren Breite im wesentlichen von Atomorbitalen nächster Nachbarn und somit vom interatomaren Abstand abhängt, gehen auf die diskreten Energieniveaus der isolierten, das System aufbauenden Atome zurück und bestehen aus einer großen Zahl eng benachbarter Einzelniveaus. Metalle liegen dann vor, wenn die Zustände eines Bandes nur zum Teil besetzt sind, oder wenn ein voll besetztes Band mit einem leeren, in der Energie darüberliegenden überlappt. In beiden Fällen gibt es dann keine Zone verbotener Energie zwischen den besetzten Grundzuständen und den leeren angeregten Zuständen. Elektronen in Zuständen nahe des obersten besetzten Energieniveaus sind so quasi frei beweglich. Im festen und flüssigen Quecksilber hoher Dichte – etwa bei 13.5 g/cm³ – liegt der zweite Fall vor. Das aus dem zweifach besetzten 6s-Niveau des isolierten Atoms gebildete 6s-Band ist voll besetzt und überlappt ausreichend mit dem darüberliegenden, das Leitungsband bildenden 6p-Band.

Die Situation, die zu erwarten ist, wenn man einen aus solchen zweiwertigen Atomen aufgebauten einsachen, z. B. kubischen Kristall ausdehnt, ist schematisch in Abbildung 4 skizziert. Dabei wird angenommen, daß die divalenten Atome in einem Gitter angeordnet sind, wo sie alle einen gleichen Abstand a voneinander haben. In einem Gedankenexperiment kann man nun diesen Abstand kontinuierlich vergrößern. Mit wachsendem a werden dann sowohl das besetzte Valenzband α als auch das nicht besetzte Leitungsband β schmäler; d. h. die Überlappung der beiden Bänder wird durch die Expansion geringer, und schließlich entsteht beim Abstand a_0 eine Energielücke ΔE zwischen ihnen, die mit größer werdendem a schnell zunimmt. Der expandierte Kristall ist dann ein Halbleiter. Ein elektrischer Strom kann nur fließen, wenn durch thermische oder optische Anregung Elektronen vom Valenzband α ins Leitungsband β gelangen.

[*] N = Zahl der Quecksilberatome pro cm³.

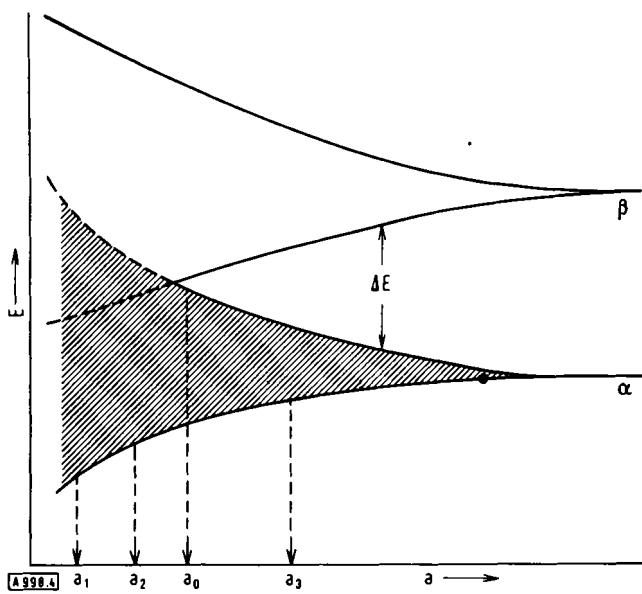


Abb. 4. Schematische Darstellung der Ausbildung von Energiebändern aus den Energieniveaus der Atome für ein zweiwertiges festes Metall als Funktion des interatomaren Abstands a . α = besetztes Band; β = leeres Band; ΔE = Energielücke.

Dieses Modell ist jedoch nicht ohne wesentliche Änderung auf flüssige oder gasförmige Systeme zu übertragen. In einem flüssigen System oder selbst in einem Festkörper bei hohen Temperaturen mit starken Fluktuationen der Dichte und damit des interatomaren Abstandes kann eine scharf begrenzte Zone verbotener Energie nicht existieren. Die Schwankungen

$N(E)$ für expandiertes kristallines und flüssiges Quecksilber als Funktion der Energie für verschiedene mittlere zwischenatomare Abstände a_1, a_2, a_3 dargestellt (vgl. Abb. 4). Im oberen Teil zeigen die gestrichelten Linien die Zustandsdichte der getrennten Bänder des Festkörpers; die durchgezogenen Linien geben die Summe aus den beiden überlappenden Bändern wieder. Der untere Teil der Abbildung zeigt hingegen den vermuteten Verlauf von $N(E)$ des flüssigen Quecksilbers. Scharfe Konturen, wie sie in der Zustandsdichtekurve von Festkörpern möglich sind, kommen hier nicht vor, und an die Stelle der Energielücke des Festkörpers tritt die vorher erwähnte „Pseudolücke“. Zum Vergleich ist als gestrichelte Linie der Verlauf der Zustandsdichte $N(E)_{\text{frei}}$ eingezeichnet, wie er für ein freies entartetes Gas von Elektronen (gebildet aus den beiden Valenzelektronen der Quecksilberatome) berechnet wird. Die Pfeile geben jeweils die wahrscheinlichste Position des Fermi-Niveaus^[*] an.

Für expandiertes Quecksilber ist die Fermi-Energie, d. h. die oberste besetzte Energie, innerhalb der „Pseudolücke“. Die Zustandsdichte an der Fermi-Energie $N(E_f)$ wird mit zunehmendem mittleren interatomaren Abstand kleiner. Von besonderem Interesse ist der unter a_3 skizzierte Fall. Von verschiedenen Autoren wurde im Rahmen der Diskussion über stark gestörte, amorphe oder flüssige Halbleiter^[25-28] die Hypothese aufgestellt, daß Zustände in Gebieten kleiner Zustandsdichte lokalisiert sein können. Berechnungen für eine regellos aufgebaute, eindimensionale Kette von Atomen^[24] hatten ergeben, daß, im Unterschied zum Fall eines periodischen Potentials, wo sich Wellen ungehindert durch das ganze Gitter ausbreiten

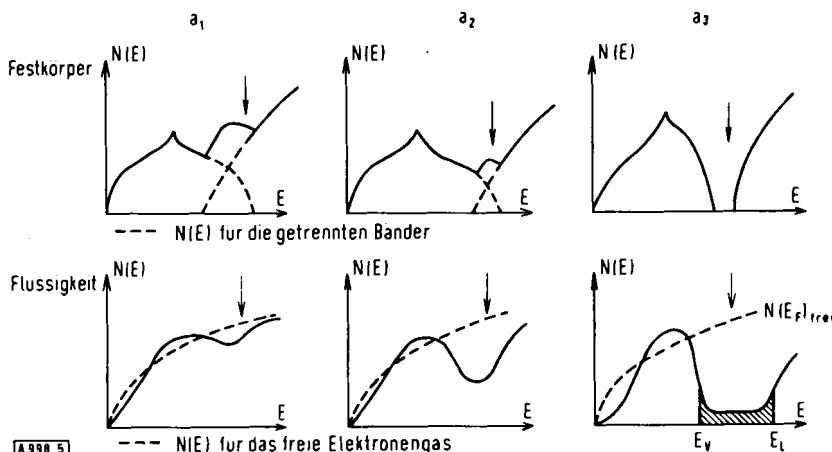


Abb. 5. Schematische Darstellung der Dichte der Elektronenzustände $N(E)$ in den beiden Bändern von Abb. 4 für die drei verschiedenen interatomaren Abstände a_1, a_2, a_3 . Der obere Teil der Abbildung zeigt den vermuteten Verlauf von $N(E)$ für einen Kristall, der untere Teil für ein flüssiges System. Lokalisierte Elektronenzustände sind durch Schraffierung gekennzeichnet. Der Pfeil gibt die Lage der Fermi-Energie an.

im Abstand führen immer zu einigen erlaubten Energiezuständen innerhalb dieser Zone, bedingt durch die Wechselwirkung des Elektrons mit den Ionen in deren momentanen Positionen. Mott^[23, 24] hat aufgezeigt, daß in einem nichtkristallinen System an die Stelle der echten Energielücke des kristallinen Halbleiters ein Minimum in der Zustandsdichte $N(E)$, auch „Pseudolücke“ genannt, tritt. Die Größe $N(E) \cdot dE$ bezeichnet die Zahl der Energiezustände in der Volumeneinheit, die von einem Elektron mit gegebener Spinrichtung im Energiebereich zwischen E und $E+dE$ eingenommen werden können. In Abbildung 5 ist schematisch die vermutliche Zustandsdichte

können, nunmehr lokalisierte Elektronenzustände auftreten. Dieses Ergebnis wurde auf dreidimensionale Systeme, für die bisher exakte Rechnungen ausstehen, übertragen.

Die Vorstellung solcher lokalisierten Zustände ist für den Halbleiterchemiker und -physiker nicht neu. Im kristallinen Halbleiter entstehen durch isolierte Störzentren lokalisierte Donoren- und Acceptorrenniveaus. Neu ist nur das Modell einer

[*] Für Metalle ist bei 0 K das Fermi-Niveau gerade das höchste besetzte Energieniveau des Leitungsbandes. Bei einem Isolator oder Halbleiter mit Eigenleitung liegt das Fermi-Niveau genau in der Mitte der verbotenen Zone.

nahezu kontinuierlichen Verteilung isolierter Zustände. Nach einem Kriterium von Mott^[29] sollte es genau definierte Energien geben, die Bereiche mit lokalisierten Zuständen von denen mit nicht lokalisierten Zuständen trennen. In Anlehnung an Leitungs- und Valenzband sind diese Energien in Abbildung 5 mit E_L und E_V bezeichnet. Der Bereich lokalisierter Zustände ist schraffiert. Für Quecksilber liegt wahrscheinlich die Fermi-Energie in diesem Bereich. Mit diesem Modell kann der aus Abbildung 3 zu entnehmende Übergang von metallischem zu nichtmetallischem Verhalten gedeutet werden.

Dazu reichen allerdings Messungen der Leitfähigkeit, die durch Art und Konzentration der Ladungsträger sowie deren Beweglichkeit bestimmt ist, nicht aus. Zusätzliche Messungen der absoluten Thermokraft und des Hall-Effekts^[*] sind zur getrennten Bestimmung der einzelnen Faktoren notwendig. Einschränkend sei erwähnt, daß der Hall-Effekt nur für den metallischen Bereich des expandierten Quecksilbers genutzt werden kann. Da nämlich die normale, für kristalline Halbleiter bewährte Theorie des Hall-Effekts für flüssige oder amorphe Halbleiter nicht gültig ist und eine neue Theorie bis heute nicht existiert, ist es nicht möglich, aus einer solchen Messung Ladungsträgertyp oder Ladungsträgerkonzentration zu bestimmen.

Die bisher gesammelten Befunde lassen sich wie folgt interpretieren: Zwischen 13.5 und 11 g/cm³ liegt der in Abbildung 5 unter a_1 dargestellte Verlauf von $N(E)$ vor. Die Zustandsdichte $N(E_F)$ an der Fermi-Energie weicht nicht stark von der berechneten „freien Zustandsdichte“ $N(E_F)_{frei}$ ab. In diesem Gebiet ist das Leitfähigkeitsverhalten mit dem Modell freier Elektronen zu erklären. Danach sollte für die Leitfähigkeit σ_{frei} und für die Hall-Konstante $R_{H,frei}$ geschrieben werden^[30].

$$\sigma_{frei} = \frac{e^2 n^{2/3} L}{(3\pi^2)^{1/3} \hbar} \quad (1)$$

$$R_{H,frei} = \frac{1}{n e c} \quad (2)$$

L ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen, n die Elektronenkonzentration; alle anderen Größen haben die in der Literatur übliche Bedeutung. Abbildung 6 zeigt Messungen von Even und Jortner^[20, 31] der Hall-Konstante von expandiertem flüssigem Quecksilber als Funktion der Dichte. Aufgetragen ist der Quotient aus gemessener Hall-Konstante R_H und dem nach Gl. (2) unter Annahme zweier freier Elektronen pro Atom errechneten Wert für $R_{H,frei}$. Zwischen 13.5 und 11 g/cm³ wird keine Abweichung von der „freien Hall-Konstante“ beobachtet. Da die Änderung von n , die allein durch die Änderung der Dichte bewirkt wird, nicht groß ist, kann die Dichteabhängigkeit der Leitfähigkeit bis 11 g/cm³ nur durch eine Abnahme der mittleren freien Weglänge erklärt werden. Eine Berechnung der freien Weglänge der Elektronen in Quecksilber als Funktion der Dichte wurde von Evans^[32] anhand des Ziman-Modells^[33–35] quasifreier Elektronen durchgeführt. Der daraus resultierende Volumenkoeffizient für die Leitfähigkeit $(\partial \ln \sigma / \partial \ln V)_T$ (V = Volumen) ist mit 6.7 ± 1.0 in ausreichend guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert $8.0^{[12]}$. Für Dichten kleiner als 11 g/cm³ werden die Differenzen zwischen den experimentellen und den mit dem Modell freier Elektronen berechneten Werten

[*] Wird ein Leiter von einem Strom durchflossen und senkrecht dazu ein Magnetfeld eingeschaltet, so tritt ein Potentialgefälle senkrecht zu diesen beiden Richtungen auf. Dieser Effekt wird Hall-Effekt genannt.

deutlich größer. Bei 11 g/cm³ ist die Leitfähigkeit jedoch schon so klein geworden, daß dieses Modell sicher keine gute Beschreibung mehr zuläßt. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen, formal berechnet nach Gl. (1), ist nun vergleichbar dem mittleren Abstand a zwischen den Ionen, und die Hall-Konstante beginnt beträchtlich von $R_{H,frei}$ abzuweichen; sie wird mit abnehmender Dichte sehr rasch größer (Abb. 6).

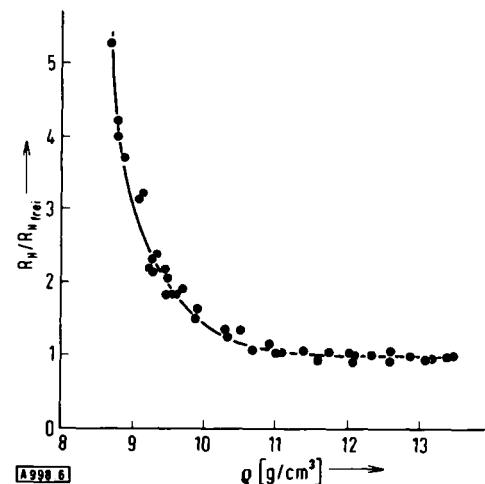


Abb. 6. Quotient aus gemessener Hall-Konstante R_H und der für ein freies entartetes Elektronengas nach Gl. (2) berechneten Hall-Konstante $R_{H,frei}$ des flüssigen Quecksilbers als Funktion der Quecksilberdichte (vgl. [20, 31]).

Dies legt nahe, daß für Dichten kleiner als 11 g/cm³ die Zustandsdichte an der Fermi-Energie $N(E_F)$ stark von $(E_F)_{frei}$ abweicht, d.h. daß der in Abbildung 5 mit a_2 bezeichnete Fall vorliegt. Mott^[23, 30] und Friedman^[36] fanden, daß dann σ und R_H abhängig sind von $N(E_F)$.

$$\sigma = \sigma_{frei} \cdot \left(\frac{N(E_F)}{N(E_F)_{frei}} \right)^2 \quad (3)$$

$$R_H = R_{H,frei} \cdot \left(\frac{N(E_F)}{N(E_F)_{frei}} \right)^{-1} \quad (4)$$

Bei der Berechnung von σ_{frei} wird L dem mittleren interatomaren Abstand a gleichgesetzt. Die Gleichungen (3) und (4) gestatten unabhängig voneinander eine Berechnung von $N(E_F)/N(E_F)_{frei}$. Die aus beiden Meßgrößen erhaltenen Werte stimmen vollkommen überein und sind in Abbildung 7 als Funktion der Dichte aufgetragen. $N(E_F)$ nimmt sehr schnell mit der Dichte ab und beträgt bei 9 g/cm³ nur noch etwa 30 % des Werts für die freien Elektronen $N(E_F)_{frei}$.

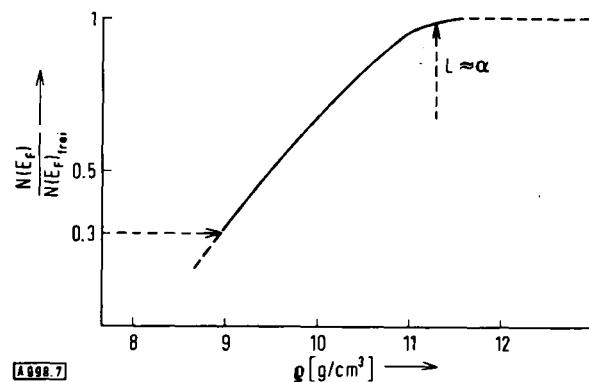


Abb. 7. Nach den Gleichungen (3) und (4) berechnete Zustandsdichte an der Fermi-Energie $N(E_F)$ des Quecksilbers als Funktion der Quecksilberdichte. $N(E_F)_{frei}$ ist die für das freie Elektronengas berechnete Zustandsdichte [21, 22].

Für Dichten kleiner als 9 g/cm^3 , also $N(E_F)/N(E_F)_{\text{frei}} < 0.3$, sind σ und R_H mit den Gleichungen (3) und (4) nicht mehr beschreibbar^[31]. Zusätzlich wird in diesem Bereich eine starke Zunahme der Temperatur- und Dichteabhängigkeit der Leitfähigkeit mit abnehmender Dichte beobachtet. Abbildung 8 zeigt die gemessenen Volumen- ($(\partial \ln \sigma / \partial \ln V)_T$) und Temperaturkoeffizienten ($(\partial \ln \sigma / \partial T)_V$)^[9, 12] als Funktion der Dichte.

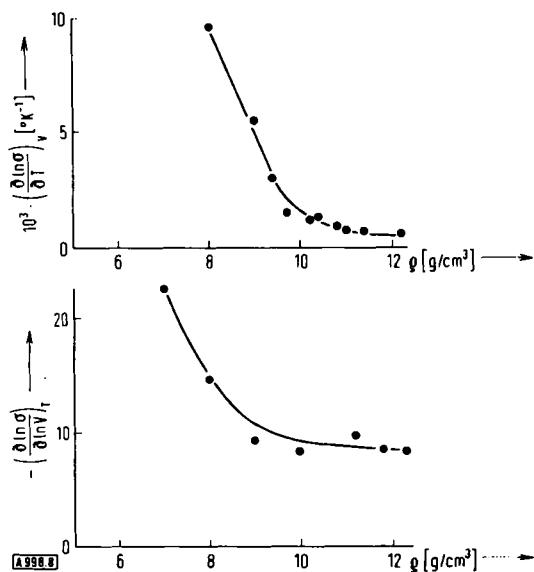


Abb. 8. Temperatur- bzw. Volumenkoefizient der spezifischen Leitfähigkeit σ des flüssigen bzw. gasförmigen Quecksilbers als Funktion der Quecksilberdichte (vgl. [9, 12, 42]).

Eine große positive Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit liegt aber immer dann vor, wenn der Strom durch thermisch aktivierte Ladungsträger – wie z. B. in einem konventionellen festen Halbleiter, in dem Valenz- und Leitungsbahn durch eine Energielücke getrennt sind – bewirkt wird. Durch Messung der optischen Absorption^[37, 38] an verdichtetem gasförmigem Quecksilber konnte allerdings nachgewiesen werden, daß für Dichten größer als 5 g/cm^3 das 6s- und 6p-Band im Quecksilber überlappen, so daß keine echte Energielücke zwischen beiden Bändern existiert; die Zustandsdichte an der Fermi-Energie $N(E_F)$ ist endlich. Es ist daher wahrscheinlich, daß nun der in Abbildung 5 unter a_3 skizzierte Fall vorliegt. Die Zustände in der Nähe von E_F sind lokalisiert. Ein elektrischer Strom kann nur fließen, wenn durch Anregung Elektronen aus Zuständen nahe E_F in bewegliche Zustände über E_L hinweg gelangen. Die Leitfähigkeit muß also, und das ist in Übereinstimmung mit dem Experiment (Abb. 8), stark von der Temperatur abhängen. Für konstante Dichte wird erwartet:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp - \left(\frac{E_L - E_F}{kT} \right) \quad (5)$$

In Gl. (5) sollte $(E_L - E_F)$ mit dem Volumen größer werden, was auch dem starken Anstieg des gemessenen Volumenkoefizienten für Dichten kleiner als 9 g/cm^3 entspricht. Leider kann die Gültigkeit von Gl. (5) über Leitfähigkeitsmessungen allein nicht überprüft werden, da die Form der Zustandsdichtekurve $N(E)$, der Bereich lokalierter Zustände und damit $(E_L - E_F)$ selbst von der Temperatur abhängen. Deshalb wurde von mehreren Arbeitsgruppen die absolute thermoelektrische

Kraft des flüssigen und gasförmigen Quecksilbers als Funktion von Druck und Temperatur untersucht^[12, 39–41].

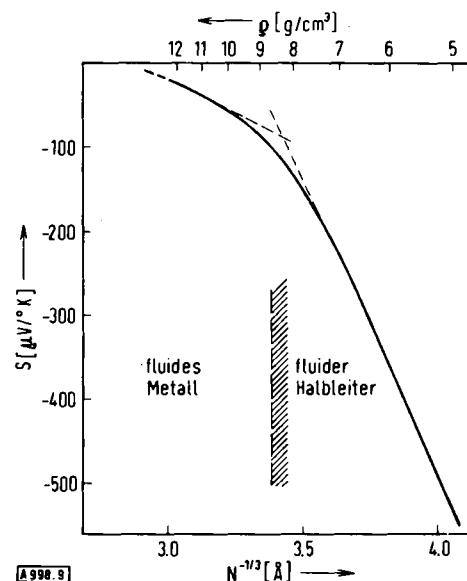


Abb. 9. Absolute Thermokraft S des Quecksilbers bei konstanter überkritischer Temperatur von 1550°C als Funktion von $N^{-1/3}$ (als Funktion der Dichte).

In Abbildung 9 sind die Meßdaten als Funktion der Kubikwurzel aus der reziproken Anzahl der Quecksilberatome sowie als Funktion der Dichte dargestellt. Zwischen 13.5 und 9 g/cm^3 findet man Werte zwischen -5 und $-90 \mu\text{V}/\text{K}$, typisch für feste und flüssige Metalle. Für Dichten kleiner als 9 g/cm^3 wird sodann der absolute Wert der Thermokraft sehr schnell größer und erreicht bei 5 g/cm^3 schließlich $550 \mu\text{V}/\text{K}$; so große absolute Thermokräfte sind bei Halbleitern häufig. Wenn in Quecksilber, wie im vorangegangenen angenommen wurde, bei Dichten kleiner als 9 g/cm^3 der wesentliche Beitrag zum Strom wie in einem konventionellen Halbleiter von thermisch angeregten Elektronen^[42] stammt, so ist die Thermokraft gegeben durch^[12, 30]

$$S = \frac{k}{e} \cdot \left(\frac{E_L - E_F}{kT} + \text{const.} \right) \quad (6)$$

Durch Kombination von Gl. (5) und (6) erhält man eine experimentell nachprüfbare Beziehung zwischen der Leitfähigkeit σ und der absoluten Thermokraft S ^[12, 30]

$$\ln \sigma = e/k \cdot S + \text{const.} \quad (7)$$

Man findet diese Beziehung (7) in Abbildung 10 für Quecksilberdichten kleiner als 8 g/cm^3 bestätigt.

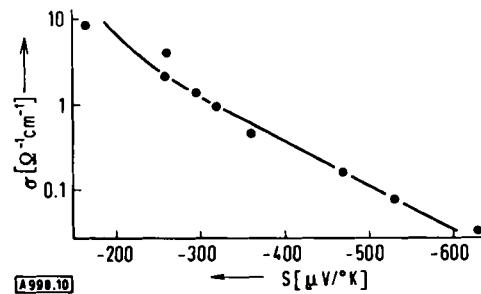


Abb. 10. Auftragen des Logarithmus der Leitfähigkeit σ als Funktion der Thermokraft S des expandierten, flüssigen Quecksilbers ergibt für Dichten kleiner als 8 g/cm^3 eine Gerade der Steigung $1.2 \cdot 10^4 \text{ [}^\circ\text{K/V]}$ (vgl. Gl. (7)).

Die gemessene Steigung der Geraden von $1.2 \cdot 10^{-4}$ ($^{\circ}\text{K}/\text{V}$) stimmt mit der berechneten von $e/k = 1.16 \cdot 10^{-4}$ ($^{\circ}\text{K}/\text{V}$) befriedigend überein. Der Übergang vom flüssigen oder gasförmigen Metall zum flüssigen oder gasförmigen Halbleiter scheint für Quecksilber also im Dichtegebiet zwischen 8 und 9 g/cm^3 stattzufinden. Hervorzuheben bleibt noch, daß sich dieser Übergang nicht am kritischen Punkt des Quecksilbers vollzieht. Die kritische Dichte ist mit $5.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ deutlich niedriger. Auch das auf eine Dichte kleiner als $9 \text{ g}/\text{cm}^3$ expandierte flüssige Quecksilber zeigt halbleitende und keine metallischen Eigenschaften mehr.

3. Untersuchungen an Alkalimetallen

Für die monovalenten Alkalimetalle, die nach dem Quecksilber die niedrigsten kritischen Temperaturen aufweisen, liegen weit weniger experimentelle Befunde vor. Die hohe chemische Reaktivität dieser Metalle, vor allem die Heftigkeit der Reaktionen mit fast allen verfügbaren elektrischen Isolationsmaterialien bei hohen Temperaturen, bereitet große Schwierigkeiten. Gemessen wurden für Kalium lediglich die Dampfdruckkurve, die kritischen Daten und die elektrische Leitfähigkeit^[11, 43], für Cäsium die Dampfdruckkurve^[10, 44, 45], die Dichten^[46, 47], die kritischen Daten^[11, 46], die Leitfähigkeit^[10, 48, 49] und die Thermokraft^[49]. Abbildung 11a zeigt Leitfähigkeitsisothermen für Kalium bei unter- und überkritischen Temperaturen als Funktion des Druckes. Qualitativ beobachtet man das gleiche Verhalten wie beim divalenten Quecksilber. Bei untermkritischen Temperaturen ist die Druckabhängigkeit verhältnismäßig gering. Erst bei überkritischen Temperaturen wird ein stetiger, aber steiler Abfall der Leitfähigkeit mit abnehmendem Druck erkennbar, der den Übergang zu nichtmetallischem Verhalten anzeigen. Ein Unterschied zu Quecksilber ist allerdings hervorzuheben. Am kritischen Punkt, der Endpunkt der in Abbildung 11b dargestellten Dampfdruckkurve ist ($p_k = 155 \text{ bar}$, $T_k = 1925^{\circ}\text{C}$), wird eine Leitfähigkeit $\sigma = 10$ bis $100 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ registriert. Dieser Wert ist relativ groß, verglichen mit der am kritischen Punkt des Quecksilbers gemessenen Leitfähigkeit von nur 10^{-1} bis $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Die Kombination von Leitfähigkeits- und Dichtedaten ermöglicht für das Cäsium wiederum eine Diskussion des Leitfähigkeitsverhaltens als Funktion des interatomaren Abstands. In Abbildung 12 ist die Leitfähigkeit σ bei der konstanten überkritischen Temperatur 2000°C als Funktion der Kubikwurzel aus der reziproken Anzahldichte N der Cäsiumatome aufgetragen. Zwischen $N^{-1/3} = 3 \cdot 10^{-7}$ und 10^{-7} cm steigt die Leitfähigkeit nur mäßig mit abnehmendem zwischenatomarem Abstand, während sie in dem relativ engen Bereich zwischen 10^{-7} und $0.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ um drei Größenordnungen auf Werte ansteigt, die typisch sind für flüssige Metalle (zum Vergleich: Die Leitfähigkeit des flüssigen Cäsiums bei 60°C und 1 bar beträgt $2.4 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Im ersten Fall, dem Bereich großer zwischenatomarer Abstände, ist σ von der Größenordnung $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und ist sicher nicht metallisch. Hier liegt wahrscheinlich ein dichtes Gas von Cs-Atomen und Cs_2 -Molekülen vor, und die Leitfähigkeit wird durch thermische Ionisation der Neutralteilchen hervorgerufen. Eine Berechnung von σ mit der einfachen Saha-Gleichung für den Ionisationsgrad^[50] und der Chapman-Enskog-Theorie^[51] für den Ladungstransport in verdünnten Gasen ergibt für $N^{-1/3} = 10^{-7}$

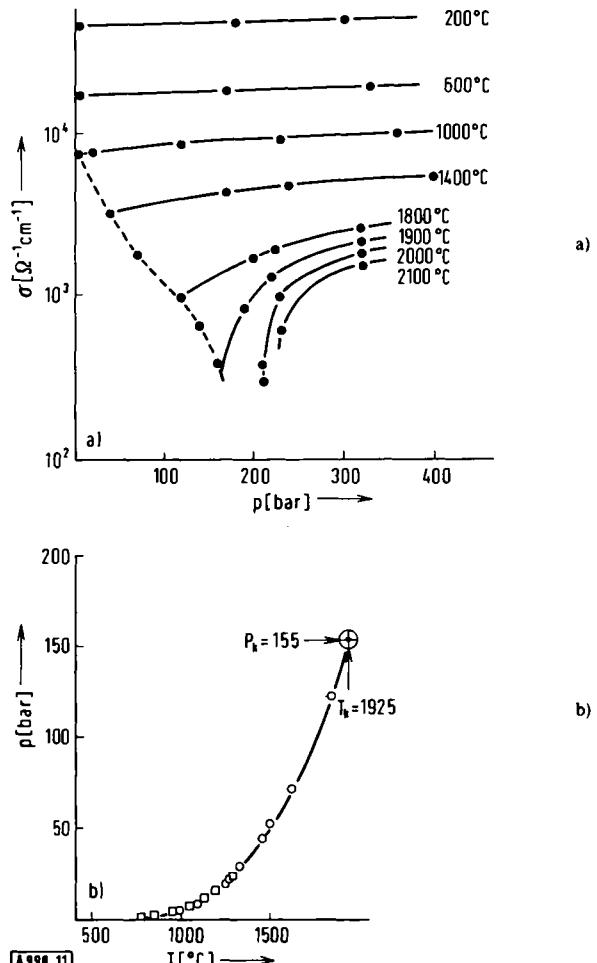


Abb. 11. a) Spezifische elektrische Leitfähigkeit σ bei unter- und überkritischen Temperaturen als Funktion des Druckes, b) Dampfdruckkurve bis zum kritischen Punkt des Kaliums. Die gestrichelte Linie gibt die wahrscheinliche Leitfähigkeit des flüssigen Kaliums beim Sättigungsdruck an (vgl. [11, 43]).

cm eine Leitfähigkeit von $0.7 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ – in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Dabei wird der Ionisationsgrad mit dem Ionisationspotential des isolierten Atoms zu $\alpha = 1.5 \cdot 10^{-4}$ berechnet, und als mittlerer Stoßquerschnitt des neutralen Cäsiumatoms wird 40 Å^2 ^[52] benutzt.

Mit abnehmendem Abstand steigt die Leitfähigkeit bis $1.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ etwa um einen Faktor 2 an, was nur durch Zunahme der thermischen Ionisation erklärt werden kann. Dies ist wahrscheinlich auf den mit kleiner werdendem Abstand,

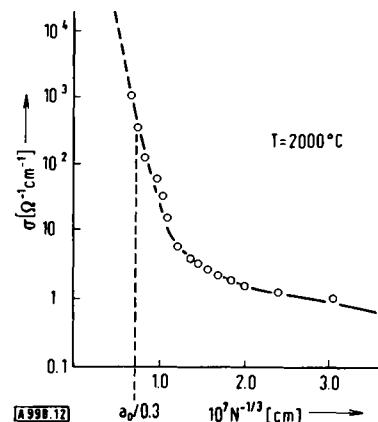


Abb. 12. Spezifische elektrische Leitfähigkeit des Cäsiums bei konstanter überkritischer Temperatur von 2000°C als Funktion von $N^{-1/3}$. N = Anzahldichte der Cs-Atome, $a_0 = 2.33 \text{ Å}$ (Radius des neutralen Cs-Atoms [55]; vgl. [10, 35, 47, 48]).

d.h. höherem Druck, größer werdenden Anteil an komplexen Moleküllaggregaten im Cäsiumgas zurückzuführen. Für $N^{-1/3} = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ wird mit den aus spektroskopischen Messungen bekannten Moleküldaten von Cs_2 ^[53] der Dimerenanteil zu 10% abgeschätzt. Genaue Messungen des Ionisationspotentials von Cs_2 sind nicht bekannt. Jedoch haben Messungen an kleinen Clustern aus Natriumatomen bereits eine beträchtliche Abnahme des Ionisationspotentials ergeben^[54]. Wenn ein solcher Effekt auch für Cäsiumcluster zutrifft, würde dies zu einer Erhöhung des Ionisationsgrades und so zur Erhöhung der Leitfähigkeit führen.

Für interatomare Abstände $N^{-1/3}$ kleiner als 10^{-7} cm findet dann der Übergang von thermisch aktiver Leitfähigkeit des verdünnten Gases zur metallischen Leitfähigkeit des verdichteten Gases statt. Ein solcher Übergang ist nach der üblichen Einelektronennäherung der Festkörperphysik, dem in Abschnitt 2 beschriebenen Bändermodell, nicht vorhersagbar. Nach diesem Modell gibt es in einem kristallinen Material aus monovalenten Atomen stets ein halbgefülltes Leitungsband, wie groß auch immer der Abstand zwischen den Atomen ist. Allerdings ist, worauf Mott^[56, 57] zuerst hinwies, diese Aussage des Modells falsch, da bei großen interatomaren Abständen die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen nicht vernachlässigt werden darf. Mott^[56-58], Kohn^[59] und Hubbard^[60, 61] haben diese Elektron-Elektron-Wechselwirkung für kristalline monovalente Stoffe theoretisch behandelt. Obwohl ihre Modelle im Detail voneinander abweichen, sagen sie übereinstimmend nichtmetallisches Verhalten bei großen und metallisches Verhalten bei kleinen interatomaren Abständen voraus. Die erste, rohe Abschätzung für den kritischen interatomaren Abstand, bei dem der Übergang stattfinden sollte, stammt von Mott. Er findet, daß die Aktivierungsenergie, die bei großen Abständen notwendig ist, um Ladungsträger zu erzeugen, diskontinuierlich Null wird, wenn zwischen dem interatomaren Abstand $N^{-1/3}$ und dem Radius des neutralen Atoms a_0 die Beziehung

$$N^{-1/3} a_0 \geq 0.3 \quad (8)$$

gilt. Der mit Gl. (8) berechnete kritische Wert für $N^{-1/3}$, bei dem der Übergang von metallischem zu nichtmetallischem Verhalten stattfinden sollte, liegt wirklich im Gebiet des starken Leitfähigkeitsanstiegs (Abb. 12). Eine genaue Analyse der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Cäsium zeigt aber, daß der Wechsel von negativer Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit – typisch für flüssige monovalente Metalle^[62] – zu positiver Temperaturabhängigkeit bei deutlich geringerem interatomarem Abstand als dem nach Gl. (8) berechneten eintritt. In Tabelle 2 sind der mittlere interatomare Abstand $N^{-1/3}$, die mittlere freie Weglänge L der Elektronen und der Temperaturkoeffizient $(\partial \ln \sigma / \partial \ln T)_V$ der Leitfähigkeit als Funktion der Dichte zusammengestellt. Der Wechsel im Vorzeichen von $(\partial \ln \sigma / \partial \ln T)_V$ findet bei einer Dichte statt, bei der $N^{-1/3} = 5.9 \text{ \AA} \approx L$ ist. Der mit Gl. (8) berechnete Wert von $N^{-1/3}$ ist mit 7.8 \AA deutlich größer.

Eine befriedigende Theorie für den Metall-Nichtmetall-Übergang in flüssigen oder gasförmigen expandierten monovalenten Metallen, die die Effekte der thermischen Bewegung und der thermischen Dichtefluktuationen berücksichtigen müßte, gibt es bis heute nicht.

Tabelle 2. Mittlerer interatomarer Abstand $N^{-1/3}$, mittlere freie Weglänge der Elektronen L (formal berechnet aus Gl. (1)) und Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit bei konstantem Volumen $(\partial \ln \sigma / \partial \ln T)_V$ von Cäsium als Funktion der Dichte ρ . Die mittlere Temperatur ist 1750°C .

$\rho [\text{g/cm}^3]$	$N^{-1/3} [\text{\AA}]$	$L [\text{\AA}]$	$(\partial \ln \sigma / \partial \ln T)_V$
1.5	5.16	15.5	- 1.2
1.3	5.41	12.5	- 0.9
1.1	5.72	9.8	- 0.4
0.9	6.11	6.1	+ 1.2
0.7	6.65	2.0	+ 10.4
0.5	7.44	0.5	+ 54.0

4. Ausblick

Es erscheint wichtig, darauf hinzuweisen, daß trotz der ansehnlichen experimentellen Fakten, die in diesem Fortschrittsbericht zusammengefaßt wurden, der dem Metall-Nichtmetall-Übergang zugrundeliegende chemische oder physikalische Mechanismus noch weitgehend unbekannt ist. Die Befunde zeigen jedoch, daß – wie immer man auch die interatomaren Kräfte in einem flüssigen Metall beschreiben mag – sich die Beschreibung mit der Dichte ändern muß. Wenn die Atome bei der Expansion weiter auseinanderrücken, geht die metallische Bindung in eine nichtmetallische über. Neue Messungen der Viskosität^[63] des expandierten flüssigen und gasförmigen Quecksilbers können vielleicht Auskunft über die Natur der zwischenatomaren Kräfte geben.

Ein zweites ungelöstes Problem ist die Ausbildung der „Pseudolücke“ und das Auftreten von lokalisierten Zuständen innerhalb dieser Lücke. Optische Absorptions- und Emissionsmessungen sowie Messungen der Photoleitfähigkeit sollen zu Aussagen über die Pseudolücke führen. Welche Rolle der Ausbildung großer Moleküllaggregate, die entscheidend den Elektronentransport beeinflussen kann, für die Bildung der lokalisierten Zustände zufällt, ist eine der drängendsten theoretischen Fragen. In diesem Zusammenhang ist auch der Frage nachzugehen, ob im Gaszustand niedriger Dichte ein monovalentes Metall (z. B. Cs oder K) wirklich monovalent ist. Zweiatomige Moleküle (Cs_2 und K_2) haben eine Bindungsenergie von mehr als 10 kcal/mol, so daß möglicherweise für die gasförmigen Alkalimetalle der Metall-Nichtmetall-Übergang durch Überlappen von Energiebändern des zweiatomigen Moleküls ausgelöst wird. Messungen der magnetischen Suszeptibilität sollten eine Prüfung dieser Vorstellung ermöglichen.

Sehr viele Probleme harren also noch der Klärung. Die Experimente sind zwar schwierig und langwierig, das Ergebnis könnte aber ein tieferes Verständnis des Metall-Nichtmetall-Übergangs im allgemeinen sein. Die große Ähnlichkeit der Beobachtungen an komprimierten Metalldämpfen mit Beobachtungen an Metall-Ammoniak-Lösungen, Lösungen von Metallen in Salzen und flüssigen Mischungen von beispielsweise Magnesium mit Wismut oder Thallium mit Tellur, bei denen ein Übergang vom metallischen zum nichtmetallischen Verhalten nahe der Zusammensetzung Mg_3Bi_2 bzw. Tl_2Te auftritt^[64], lassen vermuten, daß all diese sehr unterschiedlichen Systeme mit einer einheitlichen Theorie beschrieben werden könnten.

eingegangen am 27. März 1973 [A 998]

[1] W. Weyl, Ann. Phys. (Leipzig) 197, 601 (1863).

[2] C. A. Kraus, J. Chem. Educ. 30, 83 (1953).

[3] U. Schindewolf, Angew. Chem. 80, 165 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 190 (1968).

- [4] H. R. Bronstein u. M. A. Bredig, J. Amer. Chem. Soc. 80, 2077 (1958); J. Phys. Chem. 65, 1220 (1961).
- [5] T. C. Waddington: Non-Aqueous Solvent Systems. Academic Press, New York 1965.
- [6] H. Fritzsche, J. Phys. Chem. Solids 6, 69 (1958).
- [7] F. Birch, Phys. Rev. 41, 641 (1932).
- [8] F. Hensel u. E. U. Franck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 1154 (1966).
- [9] I. K. Kikoin u. A. R. Sechenkov, Phys. Metals Metallorg. 24, 5 (1967).
- [10] H. Renkert, F. Hensel u. E. U. Franck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 507 (1971).
- [11] W. F. Freyland u. F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 347 (1972).
- [12] R. W. Schmutzler u. F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 531 (1972).
- [13] D. R. Postill, R. G. Ross u. N. E. Cusack, Advan. Phys. 16, 493 (1967).
- [14] J. Bender, Phys. Z. 16, 246 (1915).
- [15] J. Bender, Phys. Z. 19, 410 (1918).
- [16] A. V. Grosse, J. Inorg. Nucl. Chem. 22, 23 (1961).
- [17] A. V. Grosse, Rev. Hautes Temp. Refract. 3, 115 (1966).
- [18] I. G. Dillon, P. A. Nelson u. B. S. Swanson, J. Chem. Phys. 44, 4229 (1966).
- [19] R. W. Schmutzler, F. Hensel u. E. U. Franck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 1194 (1968).
- [20] U. Eten u. J. Jortner, Phys. Rev. Lett. 28, 31 (1972).
- [21] N. F. Mott u. H. Jones: The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Clarendon Press, Oxford 1936.
- [22] J. M. Ziman: Principles of The Theory of Solids. Cambridge University Press, Cambridge 1964, S. 83.
- [23] N. F. Mott, Phil. Mag. 13, 989 (1966).
- [24] N. F. Mott, Advan. Phys. 16, 49 (1967).
- [25] H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc. London A 188, 521 (1947).
- [26] N. F. Mott, Phil. Mag. 17, 1259 (1968).
- [27] M. H. Cohen, J. Non-Cryst. Solids 2, 432 (1970).
- [28] A. I. Gubanov: Quantum Electron Theory of Amorphous Semiconductors. Consultants Bureau, New York 1965.
- [29] N. F. Mott, Phil. Mag. 19, 835 (1969).
- [30] N. F. Mott u. E. A. Davis: Electron Processes in Non-crystalline Materials. Clarendon Press, Oxford 1971.
- [31] U. Even u. J. Jortner, Phil. Mag. 25, 715 (1972).
- [32] R. Evans, J. Phys. C, Metal Phys. Suppl. 2, 137 (1970).
- [33] J. M. Ziman, Phil. Mag. 6, 1013 (1961).
- [34] C. C. Bradley, T. E. Faber, E. G. Wilson u. J. M. Ziman, Phil. Mag. 7, 865 (1962).
- [35] T. E. Faber: An Introduction to the Theory of Liquid Metals. Cambridge University Press, Cambridge 1972.
- [36] L. Friedman, J. Non-Cryst. Solids 6, 329 (1971).
- [37] F. Hensel, Phys. Lett. 31 A, 88 (1970).
- [38] F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 847 (1971).
- [39] R. W. Schmutzler u. F. Hensel, Phys. Lett. 35 A, 55 (1971).
- [40] L. J. Duckers u. R. G. Ross, Phys. Lett. 38 A, 291 (1972).
- [41] V. A. Alekseev, A. A. Vedenor, Yu. F. Rizkor, V. G. Orsharenko u. A. N. Starostin, First Soviet Conf. Metal Dielectric Transition, Moscow, USSR, 21.-23. 6. 1972.
- [42] R. W. Schmutzler u. F. Hensel, J. Non-Cryst. Solids 8, 718 (1972).
- [43] W. F. Freyland u. F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 16 (1972).
- [44] I. L. Silver u. C. F. Bonilla, Fifth Symp. Thermophysical Properties, Amer. Soc. Mech. Engrs., New York 1970, 461.
- [45] J. P. Stone, C. T. Ewing, J. R. Spann, E. W. Steinkuller, D. D. Williams u. R. R. Miller, J. Chem. Eng. Data 11, 315 (1966).
- [46] G. F. Oster u. C. F. Bonilla, Fifth Symp. Thermophysical Properties, Amer. Soc. Mech. Engrs., New York 1970, 468.
- [47] V. A. Alekseev, V. G. Orsharenko, Yu. F. Rizkor u. A. P. Senchenkov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pisma Red. 12, 306 (1970).
- [48] H. Renkert, F. Hensel u. E. U. Franck, Phys. Lett. 30 A, 494 (1969).
- [49] H. P. Pfeifer, W. F. Freyland u. F. Hensel, Phys. Lett. 43 A, 111 (1973).
- [50] S. C. Lin, E. L. Resler u. A. Kantrowitz, J. Appl. Phys. 26, 95 (1955).
- [51] S. Chapman u. T. G. Cowling: The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. Cambridge University Press, Cambridge 1960.
- [52] R. A. Coombe: Magnetohydrodynamic Generation of Electrical Power. Chapman and Hall, London 1964.
- [53] G. Herzberg: Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand, New York 1950.
- [54] E. J. Robbins, R. E. Leckenby u. P. Willis, Advan. Phys. 16, 739 (1967).
- [55] J. T. Waher u. D. T. Cromer, J. Chem. Phys. 42, 4116 (1965).
- [56] N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. London A 62, 416 (1949).
- [57] N. F. Mott, Phil. Mag. 6, 287 (1961).
- [58] N. F. Mott, Rev. Mod. Phys. 40, 677 (1968).
- [59] W. Kohn, Phys. Rev. A 133, 171 (1964).
- [60] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London A 276, 238 (1963).
- [61] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London A 281, 401 (1964).
- [62] H. P. Pfeifer, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1973.
- [63] H. v. Tippelskirch, Dissertation, Universität Karlsruhe 1973.
- [64] J. E. Enderby u. E. W. Collings, J. Non-Cryst. Solids 4, 161 (1970).

Gleichgewichts- und Transporteigenschaften niedrigschmelzender Salze

Von Joachim Richter^[*]

Zum Verständnis der physikalischen und chemischen Erscheinungen und der Struktur von Salzschmelzen benötigt man neben den kinetischen und spektroskopischen Daten möglichst systematische Untersuchungen der Gleichgewichts- und Transporteigenschaften einzelner Systeme. In diesem Fortschrittsbericht werden die Aktivitätskoeffizienten, Überführungszahlen, Selbstdiffusions- und Interdiffusionskoeffizienten für Salzschmelzen diskutiert, und es wird über einheitliche Messungen dieser Größen berichtet.

1. Einleitung

Unter Salzschmelzen – oder allgemeiner Elektrolytschmelzen – versteht man anorganische Salze – bzw. Elektrolyte –, die

im geschmolzenen Zustand in ihre ionischen Bestandteile zerfallen. Man unterscheidet reine geschmolzene Salze, die nur aus einer Komponente bestehen, z.B. NaNO₃, und Salzschmelzen, die aus zwei oder mehr Komponenten bestehen, z.B. NaNO₃ + Ca(NO₃)₂.

Zu den am gründlichsten untersuchten niedrigschmelzenden Salzschmelzen gehören die Nitratschmelzen. Im folgenden

[*] Doz. Dr. J. Richter
Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 59