

Die amorphe Phase von Arsen

VON SONJA GEILING UND HANS RICHTER

Röntgeninstitut der Technischen Hochschule, Stuttgart, Deutschland

(Eingegangen am 16. April 1949)

Sublimed arsenic and two preparations of black-brown arsenic were found to give diffuse patterns characteristic of amorphous solids when examined by X-ray and by electron diffraction. A quantitative analysis of the intensity distribution in these patterns shows that the 3 + 3 + 6 atoms in the first three co-ordinating spheres in crystalline arsenic are replaced by 3 + 0 + 9 atoms in the corresponding spheres of the amorphous phase. At 285° C. the amorphous phase is transformed abruptly into the normal crystalline phase. Electron-microscope photographs show the amorphous phase to consist of separate spherical particles of diameter 10^{-6} – 10^{-5} cm.

Einleitung

Arsen tritt in verschiedenen Modifikationen auf. Neben dem metallischen oder grauen Arsen, das nach Bradley (1924) ein rhomboedrisches Kristallgitter besitzt, gibt es das gelbe sowie das schwarze und das braune Arsen. Das gelbe Arsen wandelt sich leicht in das graue Arsen um; schwarzes und braunes Arsen gelten als sehr fein verteiltes metallisches Arsen. Finch, Quarrell & Wilman (1935) bemühten sich als erste um den Nachweis einer amorphen Phase von Arsen. Sie konnten eine solche jedoch ebensowenig wie McCormick & Davey (1934), Stöhr (1939) und Suhrmann & Berndt (1940) mit Sicherheit feststellen. Nachdem Richter (1943a) die Existenz der amorphen Phase bei Arsen auf Grund von Elektronenuntersuchungen dünner Schichten nachgewiesen hatte, wurden in der vorliegenden Arbeit geeignete As-Präparate röntgenographisch bei Verwendung monochromatischer Strahlung untersucht und ihre Atomanordnung mittels Fourier-Analyse bestimmt.

Untersuchungen mittels Röntgenstrahlen

1. Präparate und Aufnahmetechnik

Es wurden drei verschiedene As-Präparate untersucht:

1. Durch Sublimation von Arsen in einem evakuierten Glasrohr erhält man neben deutlich getrennten Bereichen von kristallinem Arsen auch dessen amorphe Phase (Stöhr, 1939). Dieses Arsen darf als sehr rein angesehen werden und wird im folgenden als As_I bezeichnet.

2. Schwarzbraunes Arsen, hier mit As_{II} bezeichnet, wurde durch Reduktion einer salzsauren As_2O_3 -Lösung mit NaH_2PO_2 (Remy, 1940, Bd. 1, S. 571) hergestellt.

3. Ferner wurde ein schwarzbraunes Arsen aus einer salzsauren Lösung von As_2O_3 durch Fällen mit $SnCl_2$ (Remy, 1940, Bd. 1, S. 571) erhalten; in dieser Arbeit mit As_{III} bezeichnet.

Braunes Arsen wird von Kohlschütter* als feinkristallin angesehen. Nach unseren Untersuchungen

lieferte As_{II} stets ein Streubild mit wenigen verbreiterten Interferenzen, As_{III} dagegen zeigte in seiner ersten Fällung daneben noch deutlich scharfe Kristallinterferenzen. Dieses Arsen ist etwas heller als die späteren Fällungen, die nur verbreiterte Ringe ergaben. As_{III} enthält zweifellos Verunreinigungen und stellt von den drei As-Präparaten das am wenigsten reine* dar.

Zur Aufnahme diente eine Debye-Kammer von 81,5 mm. Durchmesser, in die der Röntgenstrahl durch zwei Schlitzblenden von 0,2 mm. Breite eintrat. Die verwandte Cu-Strahlung wurde an einem Pentaerythritkristall monochromatisiert. Wegen der günstigen Absorptionsverhältnisse (Debye & Menke, 1930, 1931) wurde die Streuung in Reflexion beobachtet. Hierfür wurden plattenförmige Präparate benützt; auf sie fiel der Röntgenstrahl unter dem festen Einstrahlwinkel von 6° bzw. 10°. Weiter wurde die Luftstreuung durch Evakuieren der Kammer ausgeschaltet. Die Aufnahme-dauer betrug bei 32 kV. und 20 mA. rund 60 Stunden.

Um möglichst ebene Stückchen von As_I zu erhalten, wurde das Sublimationsrohr hinreichend weit gewählt. As_I ist ausserordentlich spröde und musste daher sehr vorsichtig justiert werden. Aus dem pulverförmigen As_{II} und As_{III} wurden geeignete Plattenpräparate hergestellt.

Die genaue Bestimmung der Interferenzlagen erfolgte durch Eichaufnahmen mit Gold als Vergleichssubstanz. Zur quantitativen Auswertung wurden die Aufnahmen unter Benützung einer Intensitätstreppe mit dem lichtelektrischen Registrierphotometer (Zeiss) photometriert, die Photometerkurven in Intensitätskurven umgezeichnet und nach Debye & Menke (1930, 1931) auf Absorption und nach van der Grinten (1933) auf Polarisation korrigiert.

2. Ergebnisse

Die Arsenpräparate As_I , As_{II} und As_{III} lieferten im wesentlichen das gleiche Streubild. Es muss sich also

* Vgl. Remy (1940, Bd. 1, S. 571).

* Ein wesentlicher Gehalt an Zinnsäure ist infolge Fehlens der Sn-Eigenstrahlung auszuschliessen; deshalb wurde auch As_{III} in die Untersuchung einbezogen.



Fig. 1. As_I , amorph. Cu $K\alpha$ -Strahlung. Einstrahlwinkel 10° .

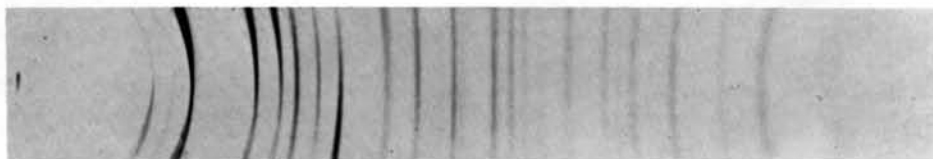


Fig. 2. As, kristallin (umgewandeltes amorphes As). Cu $K\alpha$ -Strahlung. Einstrahlwinkel 10° .



Fig. 3. Arsen, amorph. Elektronenbeugung.

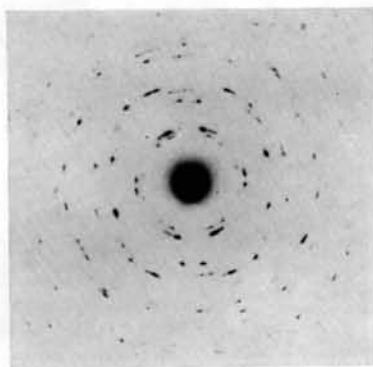


Fig. 4. Arsen, kristallin (umgewandeltes amorphes As). Elektronenbeugung.

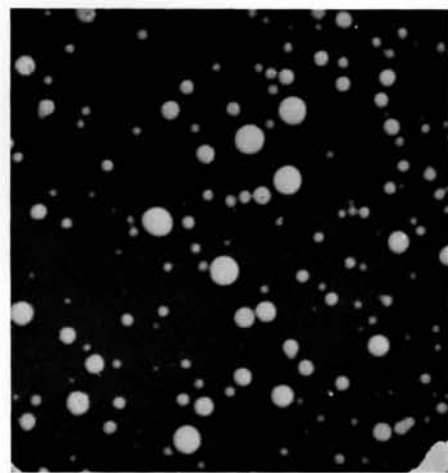


Fig. 5. Arsen, amorph (dünne Schicht).

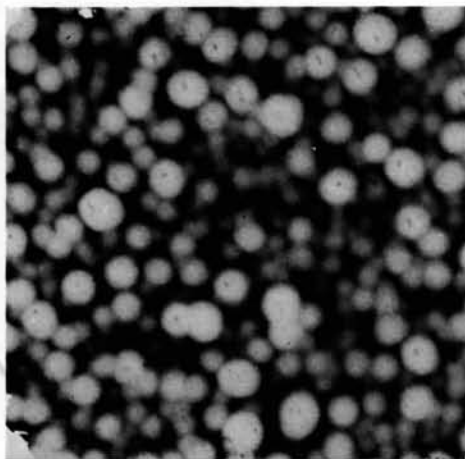


Fig. 6. Arsen, amorph (dicke Schicht).

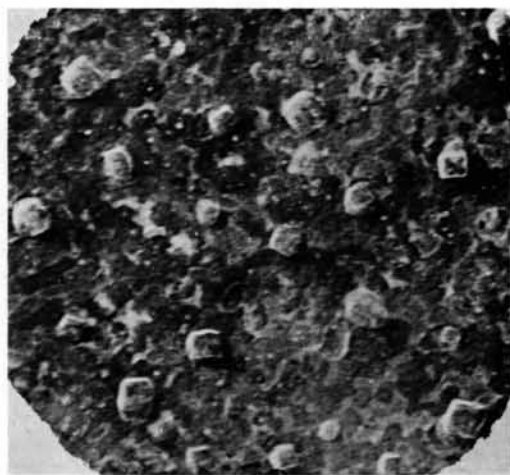


Fig. 7. Arsen, kristallin (umgewandeltes amorphes As).

in allen drei Fällen um dieselbe Struktur handeln. Fig. 1 zeigt als Beispiel das Beugungsdiagramm von As_I . Es hat ein ähnliches Aussehen wie die Streubilder von Flüssigkeiten. Bemerkenswert ist die starke Aufhellung um den Primärfleck; sie ist für amorphe Stoffe und Flüssigkeiten in gleicher Weise charakteristisch. Ferner zeigt die Photometerkurve bzw. die in Fig. 8 wiedergegebene Intensitätskurve ein schwaches Maximum bei $(\sin \theta)/\lambda = 0,4$, das auf der Aufnahme selbst schwer zu erkennen ist. Dieser Ring wurde nur bei As_I beobachtet.

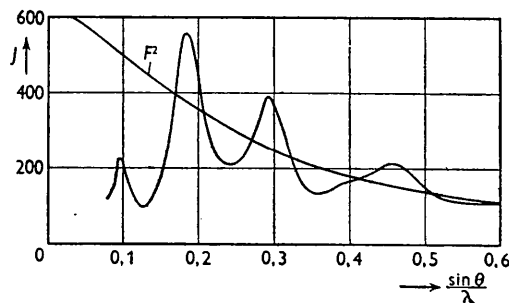


Fig. 8. Korrigierte Intensitätskurve von As_I .

In Tabelle 1 sind die bei den verschiedenen As-Präparaten erhaltenen d -Werte und Verhältniszahlen zusammengestellt. Die Zahlenwerte von As_I sind wegen der grossen Reinheit dieser Probe als die zuverlässigsten anzusehen. Der grössten Periode d_0 entspricht die innerste Interferenz der Fig. 1 bzw. 8; sie tritt bei so kleinen Winkeln auf ($(\sin \theta)/\lambda \approx 0,1$), dass hier niemals irgendwelche kristalline As-Interferenzen zu erwarten sind. Dieser Ring wurde bei allen drei As-Präparaten erhalten; seine Lage und Intensität variieren stark. Sein Auftreten hängt offenbar mit der amorphen As-Struktur* ursächlich zusammen, denn er verschwindet im Augenblick der Kristallisation. Ferner sind in Tabelle 1 die Elektronenwerte für amorphes Arsen (Richter, 1943a) und die Röntgenwerte für kristallines Arsen (Bradley, 1924) angegeben. Die Interferenzlagen

* Ausser bei amorphem As wurde bei flüssigem Ga sowie bei amorphem S ein ganz ähnlicher Ring bei sehr kleinen Streuwinkeln beobachtet.

der untersuchten As-Präparate unterscheiden sich deutlich von denen des As-Kristalls; sie stimmen jedoch gut mit den Elektronenwerten überein. Die Perioden d_1 , d_2 und d_4 vergrössern sich von As_I über As_{II} bis As_{III} mit zunehmender Verunreinigung der Präparate. Ähnliches wird auch bei den Elektronenversuchen beobachtet. Die vergrösserten d -Werte an aufgedampftem Arsen, besonders beim Zersetzen von $MgNH_4AsO_4$, werden von Richter (1943a) auf eine Einlagerung von Fremdatomen zurückgeführt. Diese Deutung scheint sich hier zu bestätigen, werden doch gerade bei As_{III} die grössten Perioden beobachtet.

Für die weitere Auswertung der Intensitätskurven ist die inkohärente Streuung wegen ihres geringen Beitrages unberücksichtigt geblieben. In Fig. 8 wurde die korrigierte Streukurve von As_I der nach Thomas-Fermi berechneten F^2 -Kurve bei grossen Winkeln ($(\sin \theta)/\lambda = 0,6$) gleichgesetzt. Hierdurch werden den relativen Intensitäten absolute Einheiten zugeordnet. Diese Kurve wurde unter Benützung des Dichtewertes $4,73 \text{ g.cm.}^{-3}$ für das sublimierte amorphe Arsen nach der Methode der Fourier-Analyse weiter ausgewertet, um die Atomabstände und die Koordinationszahlen zu bestimmen (Debye & Menke, 1930, 1931; Warren & Gingrich, 1934).

Fig. 9 zeigt als Ergebnis der Fourier-Analyse des Röntgenbildes von As_I die Kurve der radialen Dichteverteilung. Hier weicht die experimentell gefundene Dichte $4\pi r^2 \rho$ ganz erheblich von der Verteilungskurve der mittleren makroskopischen Dichte $4\pi r^2 \rho_0$ ab. Es liegt also in kleinsten Bereichen, d.h. in allernächster Nachbarschaft eines Atoms, eine ausgeprägte Ordnung (Nahordnung) vor. Viel anschaulicher gibt Fig. 10 diesen Befund wieder, in welcher die Häufigkeit $W(r)$ der Atomlagen in Abhängigkeit von dem jeweiligen Abstand von einem beliebig herausgegriffenen Zentralatom aufgetragen ist. Man sieht, dass sich schon für Abstände $r > 6 \text{ \AA}$. keine bevorzugten Atomlagen mehr ergeben; diese geringe Ordnung spricht für das Vorliegen einer amorphen Struktur. Ganz ähnliche Kurven für die radiale Dichteverteilung und die Lagewahrscheinlichkeit der Atome werden bei As_{II} und As_{III} erhalten, die sich damit ebenfalls als amorph erweisen.

Tabelle 1. Perioden-Werte und Verhältniszahlen bei Arsen

	As_I	As_{II}	As_{III}	Elektronen- werte von auf- gedampften As	Elektronen- werte von As, hergestellt aus $MgNH_4AsO_4$	Kristallines As
d_0 (Å.)	5,20	5,80	5,80	5,13 → 6,15		—
d_1 (Å.)	2,72	2,83	2,98	2,76	2,85 → 2,97	3,53 m; 3,12 s 2,78 s st 2,05 st
d_2 (Å.)	1,71	1,72 _s	1,83	1,74	1,75	1,89 st; 1,79 st 1,56 st
d_3 (Å.)	1,29	—	—	1,36	—	—
d_4 (Å.)	1,10	1,14	1,18	—	—	1,11 st
d_2/d_1	0,63	0,61	0,61	0,63	0,61 → 0,59	—
d_3/d_2	0,76	—	—	0,78	—	—
d_4/d_3	0,85	—	—	—	—	—

s st = sehr stark, st = stark, m = mittelstark, s = schwach.

Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung der Koordinationszahlen und Atomabstände für As_I und für kristallines Arsen. Die Auswertung von As_I ergab für das erste Maximum Übereinstimmung mit der Dreierkoordination von kristallinem Arsen. Der kürzeste Abstand ist nur wenig kleiner als der kleinste Atomabstand im As-Gitter. Ganz wesentliche Unterschiede bezüglich der Atomanordnung liegen indessen in der nächsten Sphäre vor. Die zweite Koordination des Gitters mit drei Atomen ist bei As_I nicht anzutreffen.

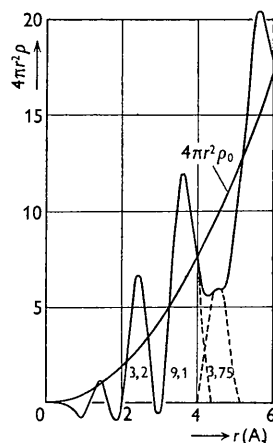


Fig. 9. Radiale Dichteverteilung in As_I .

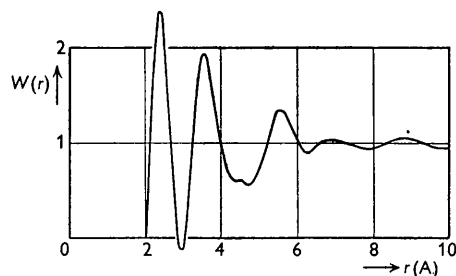


Fig. 10. Lagenwahrscheinlichkeit der Atome in As_I .

Das Fehlen einer ganzen Koordination des Gitters ist hier in einer selten, eindeutigen Weise nachgewiesen, zeigt doch die Dichteverteilungskurve (Fig. 9) gerade an dieser Stelle ein bis unter die Abszissenachse reichendes Minimum. Die dritte Koordination umfasst im Gitter sechs Nachbarn. In einem etwas kleineren Abstand als im Kristall finden wir bei As_I in der nächsten Sphäre neun Atome vor, d.h. die zweite und die dritte Koordination des Gitters sind hier zu einer gemeinsamen Koordination vereint. In den höheren

Koordinationen scheinen ebenfalls Umgruppierungen in Bezug auf das As-Gitter vorzuliegen.

Beim Erhitzen von As_I , As_{II} oder As_{III} an Luft oder besser im Vakuum gehen diese amorphen Präparate bei 285°C plötzlich in kristallines Arsen über. Die im Augenblick der Kristallisation einsetzende lebhafte Reaktion ist das sichtbare Zeichen für die starke Strukturänderung der Ausgangspräparate. In Fig. 2 ist das an einem umgewandelten As-Präparat erhaltene Streubild wiedergegeben. Nach erfolgter Kristallisation treten ausschliesslich die Linien des hexagonal-rhomboedrischen As-Gitters auf.

Bei den vorliegenden Untersuchungen an Arsen sprechen die folgenden Beobachtungen bzw. Ergebnisse in aller Eindeutigkeit für die amorphe As-Phase:

1. Die Verschiedenheit der Interferenzlagen im kristallinen und amorphen Zustand (Tabelle 1).
2. Die Verschiedenheit der Interferenzlagen je nach der Herstellungsart der As-Präparate (Tabelle 1).
3. Die starke Aufhellung der Streubilder um den Primärfleck (Fig. 1).
4. Das Auftreten einer neuen Interferenz bei sehr kleinen Streuwinkeln (Fig. 1, 3 und 8).
5. Die verschiedene Anordnung der Atome im kristallinen und amorphen Zustand (Tabelle 2).
6. Der geringe Ordnungsgrad in den untersuchten As-Präparaten (Fig. 10).
7. Der exakt definierte Umwandlungspunkt.

Diese Versuche an Arsen zeigen in aller Deutlichkeit, dass die amorphe Phase niemals durch eine Verbreiterung kristalliner Interferenzen erklärt werden kann; ebensowenig ist es möglich, sie durch eine 'Verwackelung' der Atomlagen des normalen Gitters zu deuten. Somit erweist sich die amorphe Phase als eine besondere Zustandsform der Materie.

Untersuchungen mittels Elektronenstrahlen

Die Streuung von Elektronen an dünn aufgedampften Arsenschichten liefert Beugungsdiagramme ganz nach Art der Röntgenstreubilder. In Fig. 3 ist eine Elektronen-Beugungsaufnahme einer Aufdampfschicht von amorphem Arsen wiedergegeben. Sie zeigt hinsichtlich der Lage und Intensität der Interferenzen Übereinstimmung mit dem Röntgen-Diagramm der Fig. 1. Bei weniger reinen Aufdampfschichten werden genau wie bei den Röntgenuntersuchungen infolge des Einbaus von Fremdatomen durchweg grössere d -Werte erhalten und zwar besonders dann, wenn das Aufdampfen in einer Gasatmosphäre erfolgt.

Tabelle 2. Koordinationszahlen und Atomabstände bei Arsen

Präparat	1. Koordination		2. Koordination		3. Koordination		4. Koordination	
	Zahl d. Atome	Abstand (Å.)	Zahl d. Atome	Abstand (Å.)	Zahl d. Atome	Abstand (Å.)	Zahl d. Atome	Abstand (Å.)
As_I	3,2	2,40	—	—	9,1	3,55	3,75	4,55
$As_{krist.}$	3	2,51	3	3,15	6	3,77	6	4,14
							3	4,52
							1	4,78

Erhitzt man kleine Blöcke von amorphen Arsen im Geisslerrohr, so leuchtet es im Augenblick der Kristallisation (Umwandlungstemperatur 285° C) in hellgrauem Lichte auf. Die Umwandlung der amorphen in die kristalline Struktur erfolgt explosionsartig, wobei die einzelnen amorphen As-Blöckchen lebhaft durcheinander geworfen werden. Beim Uebergang amorph → kristallin werden selbst bei den reinsten Aufdampfschichten eingelagerte Gase, offenbar Kohlenwasserstoffe und Wasserdampf, frei. So hat es ganz den Anschein, als ob Einlagerungen von Fremdatomen, vor allem Gasatomen, den Aufbau und die Existenz der amorphen Phase stark begünstigten, vielleicht gar erst ermöglichten. Eine über 285° C im Hochvakuum erhitzte As-Folie zeigt im Beugungsdiagramm (Fig. 4) lediglich die kristallinen Interferenzen von grauem Arsen genau wie das Röntgenstreubild (Fig. 2).

Flüssigkeiten und feste amorphe Stoffe liefern im Gegensatz zu den Kristallen Streubilder mit nur wenigen verbreiterten Interferenzringen und mit einer starken Aufhellung um den Durchstosspunkt des Primärstrahls. Diese Verschiedenheit der Streubilder kristalliner und amorpher Stoffe zeichnet sich auch im elektronenmikroskopischen Bild ab. So bildet Gallium (Richter, 1943b) in dünnen und dicken Aufdampfschichten einzelne voneinander scharf abgegrenzte und zum Teil übereinander gelagerte Kügelchen. Im Beugungsdiagramm zeigen solche Schichten die charakteristischen Interferenzen von Flüssigkeiten ähnlich wie das feste amorphe Arsen. Beim Erstarren lagern sich die Ga-Kügelchen zu einer weitgehend zusammenhängenden Schicht von kristallinem Gallium aneinander; im Beugungsdiagramm treten jetzt nur die scharfen Interferenzen von kristallinem Gallium auf.

Das feste amorphe Arsen ergibt ungefähr die gleichen elektronenoptischen Bilder wie das flüssige Gallium. So bestehen dünn aufgedampfte amorphe As-Schichten (Fig. 5) ebenfalls aus kleinen, getrennt voneinander gelagerten Kügelchen mit einem Durchmesser von $D \approx 1 \times 10^{-6}$ bis 1×10^{-5} cm. (Vergrößerung: 38 000); dickere As-Schichten besitzen die gleiche Kugel-

struktur* (Fig. 6). Solche Aufdampfschichten zeigen das Streubild von Flüssigkeiten (vgl. Fig. 3). Beim Erhitzen der As-Folien über die Umwandlungstemperatur, treten die As-Kügelchen zu einer kompakten Schicht von kristallinem Arsen zusammen. In Fig. 7 ist eine solche umgewandelte As-Schicht im elektronenmikroskopischen Bild wiedergegeben. Sehr deutlich ist hier die kubische Struktur einzelner grösserer Kristallite zu erkennen, die mit der Würfelebene parallel zur Unterlage orientiert sind. Die genaue Raumgitterstruktur von Arsen entspricht einem Rhomboeder. Das Beugungsdiagramm zeigt jetzt einzelne Reflexe bzw. scharfe Debye-Ringe von kristallinem Arsen (vgl. Fig. 4). So lassen die elektronenmikroskopischen Bilder genau wie die Beugungsdiagramme mittels Röntgen- und Elektronenstrahlen eine gewisse Beziehung des festen amorphen Zustandes zu dem der Flüssigkeit erkennen.

Herrn Prof. Dr. R. Glocker danken wir herzlichst für sein stetes und förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis

- BRADLEY, A. J. (1924). *Phil. Mag.* **47**, 657.
 DEBYE, P. & MENKE, H. (1930). *Phys. Z.* **31**, 797.
 DEBYE, P. & MENKE, H. (1931). *Ergebn. d. tech. Röntgenk.* **2**, 1.
 FINCH, G. J., QUARRELL, A. G. & WILMAN, H. (1935). *Trans. Faraday Soc.* **31**, 1051.
 VAN DER GRINTEN, W. (1933). *Phys. Z.* **34**, 609.
 McCORMICK, W. E. & DAVEY, W. P. (1934). *Bull. Amer. Phys. Soc.* (7), **9**, 13.
 REMY, H. (1940). *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 3. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft.
 RICHTER, H. (1943a). *Phys. Z.* **44**, 406.
 RICHTER, H. (1943b). *Phys. Z.* **44**, 456.
 STÖHR, H. (1939). *Z. anorg. Chem.* **242**, 138.
 SUHRMANN, R. & BERNDT, W. (1940). *Z. Phys.* **115**, 17.
 WARREN, B. E. & GINGRICH, N. S. (1934). *Phys. Rev.* **46**, 368.

* Aufdampfschichten von amorphem Sb und Ge scheinen ebenfalls Kugelstruktur zu besitzen.