

- CROMER, D. T., IHDE, A. J. & RITTER, H. L. (1951). *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 5587.
- HERBSTSTEIN, F. H. & SCHMIDT, G. M. J. (1952). *Nature, Lond.* **169**, 323.
- HERBSTSTEIN, F. H. & SCHMIDT, G. M. J. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 399.
- HIRSHFELD, F. L. & SCHMIDT, G. M. J. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 129.
- HODGKIN, D. (1951). *Rep. Progr. Chem.* **47**, 432.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
- LENNARD-JONES, J. (1951). *Proc. Roy. Soc. A*, **207**, 75.
- LONGUET-HIGGINS, H. C. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 76.
- LONGUET-HIGGINS, H. C. & COULSON, C. A. (1947). *Trans. Faraday Soc.* **43**, 87.
- LONSDALE, K. (1937). *Proc. Roy. Soc. A*, **159**, 149.
- LONSDALE, K. (1952). Private Communication.
- LONSDALE, K. & KRISHNAN, K. S. (1936). *Proc. Roy. Soc. A*, **156**, 597.
- LÖWDIN, P. (1951). *J. Chem. Phys.* **19**, 1323.
- ORGEL, L. E., COTTRELL, T. L., DICK, W. & SUTTON, L. E. (1951). *Trans. Faraday Soc.* **47**, 113.
- PHILLIPS, D. C. (1950). *Research*, **3**, 578.
- PULLMAN, B. (1951). Private Communication.
- Report of Discussion Meeting of Royal Society, (1951). *Proc. Roy. Soc. A*, **207**, 1.
- ROBERTSON, J. M. (1951). *Proc. Roy. Soc. A*, **207**, 101.
- ROBERTSON, J. M. & WHITE, J. G. (1945). *J. Chem. Soc.* p. 607.
- SCHOMAKER, V. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 158.
- SCHOMAKER, V. & PAULING, L. (1939). *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 1769.
- SUNDARARAJAN, K. S. (1936). *Z. Kristallogr.* **93**, 238.
- WHEELAND, G. W. & PAULING, L. (1935). *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 2086.
- WILLIS, J. B. (1947). *Trans. Faraday Soc.* **43**, 97.
- WOOD, R. G. & WILLIAMS, G. (1941). *Phil. Mag.* (7), **31**, 115.

*Acta Cryst.* (1955). **8**, 412

## Über die Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle. VII.\* Neubestimmung der Struktur des glasigen Selens nach verbesserten röntgenographischen Methoden

VON H. KREBS UND F. SCHULTZE-GEHARDT

*Chemisches Institut der Universität, Bonn, Deutschland*

(Eingegangen am 13. Oktober 1954)

The X-ray analyses of amorphous selenium, arsenic and antimony hitherto described in the literature do not agree with chemical conceptions. An improved experimental technique and the elimination of certain sources of error give atomic distribution curves which are now in good agreement with chemical ideas. Experiments on selenium and AsSe glass are described. In selenium glass the structural units are high- and low-molecular rings bound by van der Waals forces. The close packing of the chains in hexagonal selenium is destroyed.

### 1. Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Allotropie der Halbmetalle beschäftigten wir uns auch mit den amorphen Modifikationen dieser Elemente (Krebs, 1951, 1953b). Die dabei nach chemischen Gesichtspunkten entwickelten Strukturmodelle stimmten nicht mit den in der Literatur angegebenen Ergebnissen der röntgenographischen Strukturanalyse überein. So fanden Hendus (1942) und Richter, Kulcke & Specht (1952) für das glasige Selen als erste Koordinationszahl 2,4 und nicht 2,0, wie man nach der Wertigkeit des Elementes erwarten sollte. Für das explosive Antimon erhielt Hendus (1942) 4,0 anstatt 3,0. Ferner leitete Richter aus seinen röntgenographischen Untersuchungen der amorphen Formen des Arsens und Antimons eine mehr kettenartige Verknüpfung der Atome ab (Richter & Breitling, 1951; Richter, Berkhemer & Breitling, 1954). Eine solche ist aber aus chemischen

Gründen recht unwahrscheinlich, da diese Elemente dreiwertig sind und ein Teil der Valenzen ungesättigt bleiben müsste. Aus unseren chemischen Untersuchungen (Krebs, 1953b) liess sich schliessen, dass freie radikalartige Enden in diesen Substanzen nicht vorhanden sein können. Wir vermuteten daher, dass unbekannte bzw. nicht genügend beachtete Fehlerquellen die bisherigen röntgenographischen Analysen der erwähnten Substanzen verfälscht hatten (vgl. auch Prins, 1951). Das von Krebs & Thees (1953) entwickelte photomechanische Verfahren zur Umrechnung einer Streuintensitätsverteilung in eine Atomverteilung gestattete durch seine Schnelligkeit, die Strukturanalyse amorpher und flüssiger Substanzen auf Fehlerquellen hin zu untersuchen.

### 2. Experimentelle Methodik

Bisher wurde die Verteilungsfunktion der gestreuten Röntgenstrahlung photographisch aufgenommen. Wir

\* VI: Krebs, 1953a.

hielten eine Messung mittels einer Zählrohrapparatur jedoch für genauer. Hierzu verwandten wir die nach Brill & Krebs (1944) modifizierte Methode von Bragg und Brentano. Der Röntgenstrahl wurde monochromatisiert nach Johannsson (1933), fiel dann durch die Blende  $B_3$  (Fig. 1) auf das eben geformte Präparat  $P$ , welches sich halb so schnell wie das Zählrohr  $Z$  drehte. Man erreicht eine Fokussierung der gesamten Strahlung im Zählrohrspalt, wenn Einfalls- und Reflexionswinkel am Präparat gleich sind. Die Anordnung hat den Vorteil einer relativ hohen Lichtstärke, so dass die Bestimmung einer Streukurve mit genügender Genauigkeit in einem Tage durchgeführt werden kann. Für jeden Kurvenpunkt wurde die Zeit gemessen, in welcher der reflektierte Strahl 6400 Zählrohrimpulse auslöste. Dieser Zahl entspricht ein statistischer Messfehler von 1,25%. Ferner ist bei dieser Art des Strahlenganges die Intensität der Reflexion unabhängig vom Absorptionskoeffizienten des Präparates.

Die so gewonnene Kurve wurde in üblicher Weise hinsichtlich Null-Effekt des Zählrohrs, Polarisation und Compton-Streuung korrigiert.

Es streut aber nicht nur das Präparat sondern auch die dasselbe umgebende Luft. Ferner wird die Eigenstrahlung der Luft angeregt. Das Einfallen dieser Sekundärstrahlungen in unser Zählrohr wurde durch Benutzen der Schachtelblende  $B_5$  (Fig. 1) und einer genügend dicken Aluminiumfolie vor dem Zählrohrfenster weitgehend unterbunden. Der Rest wurde durch eine Korrektur berücksichtigt. Geometrische Abschätzungen ergaben nämlich, dass es genügt, den

jeweils halben Betrag der Streuwerte ohne Präparat von den entsprechenden Intensitätsbeträgen bei Anwesenheit des Präparates zu subtrahieren.

Nach der Theorie von Debye & Menke (1931) muss die Streuintensitätskurve des Präparates für grosse Streuwinkel in die Kurve der Atomstreuung einmünden, welche bekanntlich durch den sogenannten Atomformfaktor ( $f^2$ ) des betreffenden Elementes gegeben ist. Diese Randbedingung liefert eine brauchbare Normierungsmöglichkeit der gemessenen Intensität.

Die gesuchte Atomverteilungsfunktion ergibt sich nach Debye & Menke (1931) aus der Streuintensitätsverteilung:

$$4\pi r^2 \varrho(r) = 4\pi r^2 \varrho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s \frac{I(s) - f^2(s)}{f^2(s)} \sin(rs) ds. \quad (1)$$

In dieser Formel bedeuten:

$$s = (4\pi/\lambda) \sin \theta; \quad (1a)$$

$2\theta$  = Streuwinkel;

$\lambda$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlung in Å;

$I(s)$  = gemessene, korrigierte und normierte Streuintensitätsverteilung;

$f^2(s)$  = Atomformfaktor;

$\varrho(r)$  = Atomdichte für den Abstand  $r$  von einem beliebigen Bezugsatom (in Atomen pro Å<sup>3</sup>);

$\varrho_0$  = mittlere Atomdichte (in Atomen pro Å<sup>3</sup>).

Die Funktion  $4\pi r^2 \varrho(r)$  gibt also die Anzahl der Atome in einer Kugelschale um das Bezugsatom mit dem mittleren Radius  $r$  und der Dicke 1 Å an.

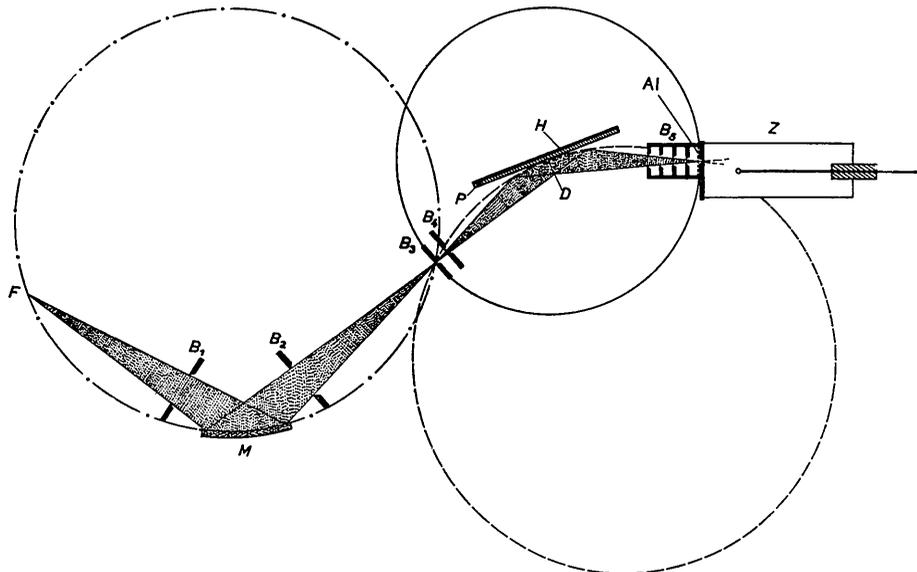


Fig. 1. Geometrie des Zählrohr-goniometers.  $F$ : Fokus der Röntgenröhre;  $B_1 - B_3$ : Blenden;  $M$ : Monochromator-Kristall nach Johannsson;  $P$ : Präparat;  $H$ : Halterung für Präparat;  $Z$ : Zählrohr;  $D$ : Drehachse für Präparat und Zählrohr;  $Al$ : Aluminiumfolie.

- : Zählrohrkreis.
- - - - -: Fokalkreis der Präparatreflexion.
- · — · —: Fokalkreis des Monochromators.

Das obige Integral ist die Sinustransformierte der Funktion

$$F(s) = s \frac{I(s) - f^2(s)}{f^2(s)}. \quad (1b)$$

Da diese Transformation nach den bisher üblichen Methoden mühsam und zeitraubend war, wurde die Bestimmung der Atomverteilung amorpher Substanzen nur wenig durchgeführt. Das oben erwähnte photomechanische Verfahren (Krebs & Thees, 1953) ermöglichte die Umformung in ca. 2 Stunden.

### 3. Fehlerquellen des Verfahrens

#### (a) Fehler bei der Ermittlung der richtigen Streuintensitätsverteilung

Die rhomboedrisch kristallisierten Modifikationen des Arsens und Antimons stellen ausgesprochene Schichtengitter dar. Sofern diese Schichten auch in den amorphen Modifikationen vorkommen, was sich tatsächlich herausstellte (Krebs & Schultze-Gebhardt, 1954), besteht die Möglichkeit, dass dieselben sich mit Textur abscheiden. Die Röntgen-Analyse amorpher Substanzen nach Debye & Menke (1931) ist aber nur möglich bei regelloser Verteilung der Bausteine. Wir fanden Unterschiede in den Atomverteilungskurven des explosiven Antimons, je nachdem, ob wir das auf einem ebenen Kupferblech elektrolytisch abgeschiedene Präparat als solches untersuchten oder zunächst pulverisierten und dann ein ebenes Präparat formten. Für die von H. Richter untersuchten aufgedampften Schichten (Richter & Breitling, 1951; Richter, Berkhemer & Breitling, 1954) dürfte Ähnliches gelten. Wir haben daher der Röntgenanalyse unserer Substanzen nur pulverisierte Präparate zugrunde gelegt. Selbst beim glasigen Selen fanden wir etwas verschiedene Intensitätskurven bei glasig erstarrten Platten und bei ebenen Pulverpräparaten.

Da die Schwankungen der Streuintensität mit grösser werdendem  $s$  allmählich abnehmen und dann in die Grössenordnung statistischer Messfehler kommen, verzichteten wir auf eine Auswertung der Streukurve für  $s > 8$ . Denn die Fehler werden bei der Sinustransformation mit immer grösser werdenden  $s$ -Werten multipliziert und tragen im Bereich  $s > 8$  verhältnismässig stark zur massgeblichen Gesamtfläche der Originalfunktion  $F(s)$  bei. Eine wohl wünschenswerte weitere Auflösung der resultierenden Atomverteilungskurve durch Auswertung eines grösseren Messbereiches liesse sich sicherlich durch eine noch wesentlich höher getriebene Messgenauigkeit für die Intensität der reflektierten Strahlung erreichen. Eine um den Faktor  $n$  erhöhte Messgenauigkeit des Zählrohrverfahrens erfordert aber eine um  $n^2$  verlängerte Messzeit. Ferner muss man berücksichtigen, dass die bei hohen  $s$ -Werten immer stärker in Erscheinung tretende Verzerrung der Streukurve infolge nicht genügender Monochromatisierung kaum zu beseitigen ist. Ein Dop-

pelmonochromator würde zu untragbaren Messzeiten führen.

Zur Erzielung einer einwandfreien Normierung ist es trotzdem unbedingt notwendig, den ungefähren Intensitätsverlauf bis zu grossen  $s$ -Werten ( $s \approx 15$ ) zu verfolgen. Dies erreichten wir durch Verwendung von Mo  $K\alpha$ - bzw. Ag  $K\alpha$ -Strahlung.

Da es häufig experimentell schwierig ist, die Streukurve bis zu so grossen  $s$ -Werten zu verfolgen, überlegten sich Richter & Breitling (1951) eine systematische Methode zur Gewinnung eines Normierungsfaktors: Die gesamte in den Raum ausgestrahlte Intensität  $N$  unabhängig streuender Partikel (Atome, Elektronen) sei die gleiche wie die von  $N$  Partikeln mit Phasenbeziehungen zwischen den einzelnen Streuwellen. Ist  $I$  die gemessene Streuintensität und  $c$  ihr Normierungsfaktor, so liefert dieser Gedanke sofort den mathematischen Ansatz:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f^2(s) \sin(2\theta) d(2\theta) d\varphi = c \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} I \sin(2\theta) d(2\theta) d\varphi, \quad (2)$$

aus welchem sich durch Umformung ergibt:

$$\int_0^{\frac{4\pi}{\lambda}} f^2(s) \cdot s ds = c \int_0^{\frac{4\pi}{\lambda}} I(s) \cdot s ds. \quad (2a)$$

Den richtigen Normierungsfaktor  $c$  erhält man aber nur dann, wenn man die zu planimetrierende  $I(s)$ -Kurve um das seinem Verlauf nach im allgemeinen unbekannt Maximum nullter Ordnung vervollständigt. Extrapoliert man dagegen nach Richter die Messkurve für kleine Werte von  $s$  in Richtung  $I = 0$ , so kann die dann durch Planimetrieren nach (2a) bestimmte Konstante  $c$  keinen zuverlässigen Wert darstellen.

Eine in ihrem Ausmass im allgemeinen unterschätzte Fehlerquelle bei der Strukturanalyse amorpher Substanzen stellt das Auftreten von Fluoreszenzstrahlung dar. Man ist gewohnt, diese im Vergleich zur relativ hohen Intensität von Kristallinterferenzen als Untergrund zu vernachlässigen oder durch geringfügige Filterung auf ein erträgliches Mass herabzudrücken. Bei amorphen Substanzen verteilt sich die Streustrahlung auf alle Raumrichtungen, und die Intensität der Fluoreszenzstrahlung kann daher ohne weiteres ein Mehrfaches der kohärenten Streustrahlung sein. Es genügt daher nicht, die Fluoreszenzstrahlung bis auf ca. 1% zu vernichten (Hendus, 1942; Richter, Kulcke & Specht, 1952; Richter & Breitling, 1951).

Wir fanden experimentell im Falle des glasigen Selsens bei Verwendung von Ag  $K\alpha$ -Strahlung, dass erst bei Vernichtung der Fluoreszenzstrahlung bis auf 0,01% die Extrema der Streukurve in reproduzierbarer Weise in Erscheinung traten. Vor dem Zählrohrfenster wurden daher Aluminiumfolien geeigneter Dicke (im genannten Fall 2 mm.) angebracht.

Die Fluoreszenzstrahlung verfälscht die Streukurve  $I(s)$  um einen annähernd konstanten Summanden  $a$ . Der gesuchten Atomverteilung überlagert sich damit noch ein Störglied der Form

$$\frac{2r}{\pi} \int_0^{s_0} s \frac{a}{f^2(s)} \sin(rs) ds. \quad (3)$$

Man sieht, dass sich dieser Beitrag mit wachsendem  $s$  und damit kleiner werdendem  $f^2$  mehr und mehr bemerkbar macht. Nicht eliminierte Fluoreszenzanteile beeinflussen also die Atomverteilungskurve besonders bei einer Erweiterung des Integrationsbereiches zu grossen  $s$ -Werten.

Zur Abschätzung der Störung (3) entwickeln wir  $a/f^2$  nach Potenzen von  $s$ :

$$\frac{a}{f^2} = q_0 + q_1 s + q_2 s^2 + \dots = \sum_{\nu=0}^{\infty} q_{\nu} s^{\nu}. \quad (4)$$

Durch Einsetzen in den Ausdruck (3) erhalten wir aus ihm Integrale der Form:

$$I_{\nu} = \int_0^{s_0} s^{\nu+1} \sin(rs) ds = \frac{1}{r^{\nu+2}} \int_0^x \xi^{\nu+1} \sin \xi d\xi \quad (5)$$

mit

$$\xi = rs; \quad x = rs_0. \quad (5a)$$

Die Integrale  $I_{\nu}$  liefern Summen von Funktionen

$$(\sin x)/x^p \quad \text{bzw.} \quad (\cos x)x^p, \quad (6)$$

die praktisch alle Maxima in Abständen  $2\pi$  haben. In der Atomverteilungskurve sind also in Abständen

$$\Delta r = 2\pi/s_0 \quad (7)$$

Fehler-Extrema zu erwarten. Für den runden Wert  $s_0 = 15$  ergibt sich:  $\Delta r \approx 0,4 \text{ \AA}$ .

Wir fanden tatsächlich Perioden dieser Grössenordnung beim glasigen Selen, wenn wir die Fluoreszenz nicht vollständig vernichteten und die Integration bis  $s_0 \approx 15$  durchführten. Auch möchten wir die ungefähr konstanten Perioden, die Richter und Mitarbeiter (Richter & Breitling, 1953; Richter, Breitling & Herre, 1954; Richter, Berkemer & Breitling, 1954) bei Integrationen bis zu hohen  $s$ -Werten fanden, auf solche Fehlerquellen zurückführen. Die Autoren betrachteten diese konstanten Perioden als reell und zogen sie zum Beweis einer kettenartigen Verknüpfung von As- und Sb-Atomen in den betreffenden amorphen Modifikationen mit heran. Ferner schliessen sie aus diesen Perioden auf eine chemisch sehr unwahrscheinliche pyramidale Anordnung der Valenzen des dreibindigen Bors im glasigen  $B_2O_3$ . Es ist zudem unwahrscheinlich, dass bei kettenartiger Assoziation eine annähernd periodische Atomverteilung resultieren soll; führt doch selbst die strenge Ordnung eines Kristallgitters zu Perioden in der Atomverteilung, die mit wachsendem  $r$  schnell abnehmen.

Der absolute Betrag der überlagerten Extrema lässt

sich für die nullte Näherung von (4) abschätzen. Man erhält dann das Integral:

$$\begin{aligned} \frac{2rq_0}{\pi} \int_0^{s_0} s \sin(rs) ds &= \frac{2rq_0}{\pi} s_0^2 \frac{\sin x - x \cos x}{x^2} \\ &= \frac{2q_0 s_0}{\pi} \left( \frac{\sin x}{x} - \cos x \right). \end{aligned} \quad (8)$$

Für grosse  $x$  geht dieser Ausdruck in die  $\cos$ -Funktion über:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{2q_0 s_0}{\pi} \left( \frac{\sin x}{x} - \cos x \right) = -\frac{2q_0 s_0}{\pi} \cos x. \quad (8a)$$

Beträgt die Fluoreszenzstrahlung bei grossen  $s$ -Werten nur 10% der kohärenten Streustrahlung, so entsteht bei einer Integration bis  $s_0 \approx 15$  ein absoluter Fehler von 1 Atom pro  $\text{\AA}^{-1}$ . Die Amplituden der zusätzlichen Perioden liegen bei den oben zitierten Arbeiten in dieser Grössenordnung.

Wir möchten hier noch auf eine Fehlerquelle hinweisen, die sich bei unseren Untersuchungen mit kurzwelliger Röntgenstrahlung ( $Ag K\alpha$ ) zunächst störend bemerkbar machte. Ein Johannsson-Kristall mit einem Krümmungsradius von 25 cm. lässt sich nicht nahe genug an den Fokus der Röntgenröhre heranbringen. Es zeigte sich, dass das Blendensystem  $B_3/B_4$  (Fig. 1) nicht ausreichend war, um Reflexionen des Kristalls, die aus dem Bremspektrum stammten, genügend gut abzublenden. Nur ein Kristall mit grösserem Krümmungsradius, für welchen die Fokussierungsbedingung genau einstellbar war, führte zu Intensitätskurven, deren Extrema so ausgeprägt waren wie bei  $Cu K\alpha$ -Strahlung.

#### (b) Fehlerquellen bei der Ermittlung der Sinustransformierten

Viele spezielle Atomverteilungskurven zeigen an den Rändern der ersten Maxima 'negative Atomdichten', deren Deutung in der Literatur vermisst wird. Besonders das glasige Selen zeigt dieses Phänomen sehr ausgeprägt (Hendus, 1942). Auffallend ist ferner, dass gerade dieses Beispiel sich durch ein ausgesprochenes Missverhältnis zwischen der experimentell bestimmten und der theoretischen Koordinationszahl der ersten Sphäre auszeichnet. Letztere muss der Wertigkeit des Selen entsprechend sich zu 2,0 ergeben. Hendus (1942) und später Richter *et al.* (1952) fanden aber 2,4; wir selbst ermittelten mit der beschriebenen Messmethodik und nach Ausmerzung der oben genannten Fehlerquellen sogar 2,9.

Die negativen Dichtewerte können nur bei der Sinustransformation entstehen. Der Abstand zweier kovalent gebundener Selen-Atome ist eine chemisch gut definierte Grösse und beträgt 2,32  $\text{\AA}$ . Man darf erwarten, dass auch im glasigen Selen dieser Abstand erhalten bleibt. Der nächst kürzeste Abstand, ein van der Waals'scher, beträgt im Kristall 3,46  $\text{\AA}$ . Die Atomverteilungskurve müsste daher bei  $r = 2,3 \text{ \AA}$  ein steiles

Maximum zeigen und in der Nachbarschaft desselben fast 0 betragen. Eine solche Kurve kann aber durch eine infolge des beschränkten Integrationsbereiches unvollständige Sinustransformation nicht wiedergegeben werden. Es entsteht aus der gemessenen Streuintensitätsverteilung vielmehr eine Atomverteilungskurve, die die zu erwartende glättet. Das führt zu negativen Dichtewerten.

Die Verfolgung dieses Gedankens legte es nahe, an den gewonnenen Verteilungskurven Korrekturen anzubringen, sofern 'negative Atomdichten' auftraten. Diese führten wir derart durch, dass wir die negativen Flächenstücke zu den positiv zu zählenden unter Berücksichtigung des Vorzeichens hinzuaddierten.

Allerdings ist nicht klar ersichtlich, wie ein negativ zählendes Flächenstück zu teilen ist in einen Betrag, der zum linken, und in einen anderen, der zum rechten Maximum gehört. Wir nahmen an, dass in erster Näherung die Ordinate des Minimums als Trennungslinie gewählt werden kann (Fig. 2).

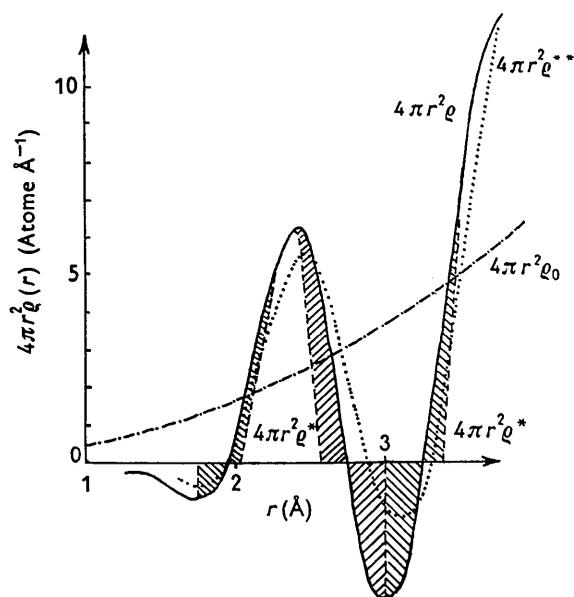


Fig. 2.

—: Experimentell ermittelte Atomverteilung.  
 - - - - -: Korrigierte Atomverteilung.  
 .....: Daraus durch zweimalige Sinustransformation gewonnene Atomverteilung.

Zum Nachweis der Berechtigung unseres Korrekturverfahrens untersuchten wir auf photomechanischem Wege, wie die Atomverteilungskurve aussieht, welche durch zweimalige Sinustransformation aus einer korrigierten Verteilungskurve (Fig. 2) hervorgeht. Man erkennt, dass wieder negative Dichtewerte entstehen.

Beim glasigen Selen, bei den amorphen Arsen-Modifikationen ( $\beta$ - und  $\gamma$ -As (Stöhr, 1939)) und bei einer erstarrten Schmelze aus gleichen Teilen Arsen und Selen fanden wir die in Tabelle 1 angeführten

Koordinationszahlen. Die Übereinstimmung der korrigierten und der theoretisch zu erwartenden Werte ist recht gut. Der maximale Fehler wird beim  $\gamma$ -Arsen mit 7% gefunden.

Tabelle 1. Koordinationszahlen der ersten Sphäre

	Nicht korrigierte Koordinationszahl	Korrigierte Koordinationszahl	Theoretische Koordinationszahl
Glasiges Selen	2,9	2,1	2,0
$\beta$ -Arsen	3,2	3,1	3,0
$\gamma$ -Arsen	3,4	3,2	3,0
AsSe	3,0	2,5	2,5

Unklar war bisher bei der Auswertung von Atomverteilungen auch, welchen Abszissenwert man als Atomabstand anzusehen hatte, ob man die Tangente an das jeweilige Maximum parallel zur  $r$ -Achse oder zur  $4\pi r^2 q_0$ -Parabel zu legen hatte. In der Literatur werden beide Methoden verwandt (Hendus, 1942; Richter & Breitling, 1951).

Es erschien uns sinnvoll, diejenige Ordinate als Atomabstand zu betrachten, die die Fläche unter einem Maximum halbiert. Im allgemeinen entspricht dieser Wert der Abszisse des Berührungspunktes der horizontalen Tangente. Die gute Übereinstimmung der so ermittelten Atomabstände mit den aus Atomradien berechneten rechtfertigt diese Methode. Bei den höheren Koordinationen halten wir das genannte Verfahren für etwas genauer, da die Lage der Tangenten infolge der Überlappung der Maxima nicht sicher festgelegt werden kann. Eine Verschiebung der Halbierungsordinate beeinflusst aber stark den Wert der betreffenden Koordinationszahl, wodurch eine gewisse Kontrolle gegeben ist.

Wie Gleichung (1) zeigt, hängen die ermittelten Koordinationszahlen auch stark von dem eingesetzten Wert für  $q_0$  ab. Bekanntlich errechnet man die mittlere Atomdichte  $\rho_0$  aus dem makroskopischen Dichtewert.

Hendus (1942) hat darauf hingewiesen, dass eine amorphe Substanz leicht Hohlräume enthalten kann, welche die makroskopische Dichte herabsetzen. Er wählte daher bei seiner Untersuchung des explosiven Antimons zur Berechnung von  $q_0$  die Dichte der rhomboedrisch kristallisierten Modifikation. Alle unsere Strukturuntersuchungen an den amorphen Formen der Halbmetalle zeigen aber, dass die 'van der Waals'schen Abstände' in den amorphen Phasen erheblich aufgeweitet sind (Krebs & Schultze-Gebhardt, 1954), sodass die Dichte der kristallinen Modifikationen sicher falsche Bezugswerte darstellen. Hohlräume scheinen bei kompaktem Material, wie bei glasigem Selen, explosivem Antimon und dem  $\beta$ - und  $\gamma$ -Arsen kaum vorzukommen, da die auf den makroskopischen Dichte-Werten der amorphen Formen selbst gegründeten Strukturanalysen zu richtigen Koordinationszahlen für das erste Maximum führen.



Tabelle 2. *Atomabstände und Koordinationszahlen des Selens*

(1)	(2)	(3)	(4)
$r_1$	2,32 <sup>2</sup> Å	2,35 Å	2,1
$r_2$	3,46 <sup>4</sup>	—	—
$r_3$	3,69 <sup>2</sup>	3,76	8,0
$r_4$	4,34 <sup>6</sup>	—	—
$r_5$	4,49 <sup>4</sup>	4,83	7,6
$r_6$	4,92 <sup>4</sup>		
$r_7 = c$	4,95 <sup>2</sup>	—	—
$r_8$	5,69 <sup>4</sup>	5,83	13,5
$r_9$	6,04 <sup>4</sup>		

Spalte (1):  $r$  = Atomabstände innerhalb 'Kette'.

$r'$  = Atomabstände zwischen verschiedenen 'Ketten'.

Spalte (2): Atomabstände im hexagonalen Selen. Die jeweils zugehörige Koordinationszahl ist als Exponent geschrieben.

Spalte (3): Gefundene Atomabstände im gepulverten glasigen Selen.

Spalte (4): Ermittelte Koordinationszahlen im gepulverten glasigen Selen.

3,76 Å. Offensichtlich sind Selen-Ketten, die, wie aus chemischen Gründen zu schliessen ist (Krebs, 1951, 1953b), in Wirklichkeit geschlossene Ringe darstellen, lockerer gepackt als in der kristallinen Phase. Die Art der Packung ist ausserdem eine andere, denn als Zahl der Nachbaratome, die fremden Ringen angehören, wird nicht 4 sondern  $8 - 2 = 6$  gefunden. Die Pseudosteinsalzstruktur des hexagonalen Selens ist also in der glasigen Modifikation zerstört. Eine Ausdeutung der weiteren Maxima scheint nicht möglich zu sein. Wie die in Fig. 4 angegebenen Abstände innerhalb einer Selen-Kette und eines  $Se_8$ -Ringes (Burbank, 1951; Marsh, Pauling & McCullough, 1953) zeigen, besteht durchaus die Möglichkeit, dass neben hochmolekularen Ringen auch  $Se_8$ -Ringe in erheblichem Umfange vorhanden sein können (Krebs, 1951, 1953b).

Die enge und steinsalzzähnliche Packung der Selen-Atome in der hexagonalen Modifikation kommt, wie hier nicht näher begründet werden soll, durch eine resonanzartige Bindung zwischen  $p$ -Elektronen von Atomen verschiedener Ketten unter eventueller Mitbeteiligung der  $4d$ -Niveaus zustande (Krebs, 1953c, 1954, 1955; Krebs & Schottky, 1954). Solche Resonanzbindungen sind nur in Gittern möglich mit regelmässiger Anordnung der Atome. In einer Selenmelzschmelze verhindert die thermische Bewegung eine Ordnung, zumal Ringe verschiedenster Grösse vorkommen und die hochmolekularen Ringe Kettenteile mit linkem und mit rechtem Schraubensinn enthalten. Die Resonanzkräfte werden dadurch zerstört und die Packung der Ringe ist im wesentlichen eine van der Waals'sche. Erstarrt die Schmelze zur glasigen Modifikation, so kann eine Reorientierung grösseren Ausmasses nicht eintreten, da die Schmelze aus stabilen Ringen verschiedenster Grösse besteht. Die hoch- und niedermolekularen Ringe suchen sich unter Wahrung des van der Waals'schen Abstandes möglichst dicht zu

packen. Wären die Atome unabhängig voneinander, würde wie bei Metallen die Koordinationszahl 12 auftreten. Da die Atome aber zu Ringen aneinander gebunden sind, so resultiert eine sperrige Struktur, als Koordinationszahl ergibt sich  $2 + 6 = 8$ .

### 5. Strukturanalyse des glasigen AsSe

Die Atomverteilungskurve des glasig erstarrten und zur Untersuchung pulverisierten AsSe (Dichte = 4,55 g.cm.<sup>-3</sup>) zeigt Fig. 5. Die Messung der Streuintensität

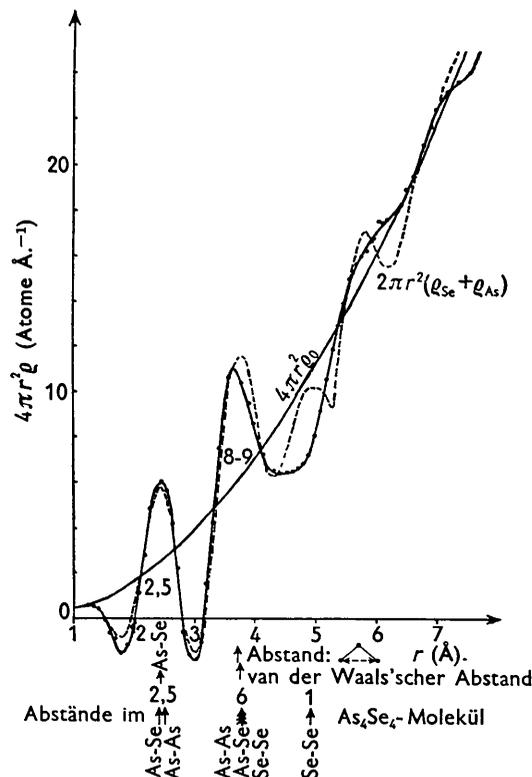


Fig. 5. Atomverteilung des glasig erstarrten AsSe. Die Pfeile markieren folgende Atomabstände:

- (1) Arsen und Selen homöopolar gebunden.
- (2) Zwei Atome gebunden an ein drittes.
- (3) Zu erwartender van der Waals'scher Abstand.
- (4) Innerhalb einer  $As_4Se_4$ -Molekül zu erwartende Abstände.

erfolgte wie beim glasigen Selen. Die Auswertung des Maximums bei 2,4<sub>5</sub> Å liefert genau den erwarteten Wert 2,5 für die erste Koordinationszahl. Auch die Lage stimmt gut mit dem aus den Atomradien berechneten Abstand,

$$As-Se = 1,25 + 1,16 = 2,41 \text{ Å},$$

überein.

Fig. 5 enthält auch diejenige Kurve, die sich durch Mittelung der Atomverteilungskurven des glasigen Selens und des amorphen  $\beta$ -Arsens (Krebs & Schultze-Gebhardt, 1955) ergibt. Die beiden Kurven stimmen bis zum zweiten Maximum weitgehend über-

ein. Dies ist auch zu erwarten, da die van der Waals'schen Abstände Se-Se, As-As und As-Se ungefähr gleich sein dürften. Ferner ist der Abstand zwischen zwei Atomen, die an das gleiche dritte Atom gebunden sind, auch ziemlich unabhängig von der Art der beiden Atomsorten. Sicherlich sind im glasig erstarrten AsSe Se- und As-Atome wie in einem organischen Mischpolymerisat miteinander vernetzt. Wie diese Vernetzung erfolgt, ob As- und Se-Atome ziemlich vermischt sind oder ob bereichsweise Kettenstücke und As-Netzstücke vorkommen, lässt sich aus der Atomverteilungskurve nicht ablesen. Im plastischen Schwefel und im glasig erstarrten Selen sind quasi als Weichmacher kleinere Moleküle ( $S_8$ - bzw.  $Se_8$ -Ringe) enthalten (Krebs, 1951, 1953b). Die Atomverteilungskurve des AsSe schliesst nicht aus, dass auch in dieser Substanz kleinere Moleküle vorkommen wie z. B. ein  $As_4Se_4$ -Molekül. Die in Fig. 5 eingezeichneten Abstände wurden aus den Daten für die Abmessungen des  $As_4S_4$ -Moleküls (Lu & Donohue, 1944) abgeleitet.

Über Strukturanalysen des explosiven Antimons und des amorphen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Arsens wird gesondert berichtet werden. Auch hier bleiben die Baueinheiten des Kristalls (Doppelnetze) erhalten. Ihre Packung ist aber lockerer als im Kristall und ausserdem, wie beim glasigen Selen, nicht mehr steinsalzähnlich (Krebs & Schultze-Gebhardt, 1954; Krebs, Thees & Schultze-Gebhardt, 1954).

## 6. Zusammenfassung

Die Methodik der Röntgenanalyse amorpher Substanzen wurde auf Fehlerquellen hin untersucht. Zu beachten sind vor allem Verfälschungen der Resultate durch: (1) Texturen in den untersuchten Präparaten, (2) Fluoreszenzstrahlung des Präparates, (3) Ungenaue Normierung, (4) Unvollständige Sinustransformation ('negative Atomdichten').

Nach Ausmerzung der genannten Fehler wurde in allen von uns untersuchten Beispielen gute Übereinstimmung zwischen experimentell bestimmten Abständen und Koordinationszahlen für direkt homöopolar aneinandergebundene Atome einerseits, und den aus Atomradien und Wertigkeiten geforderten Daten andererseits gefunden.

Das glasige Selen baut sich aus hoch- und niedermolekularen Ringen (vorwiegend  $Se_8$ ) auf. Ihre Packung ist eine van der Waals'sche und nicht vergleichbar mit der durch Resonanzkräfte entstehenden dichten

und steinsalzähnlichen Packung von Selen-Ketten in der hexagonal kristallisierten Modifikation.

Für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gilt unser Dank dem Ministerium für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Gesellschaft von Freunden und Förderern der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn. Der eine von uns (S. G.) ist dem Battelle Memorial Institut, Frankfurt, für die Gewährung eines Stipendiums zu Dank verpflichtet.

## Literaturverzeichnis

- BRILL, R. & KREBS, H. (1944). *Naturwissenschaften*, **31**, 75.
- BURBANK, R. D. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 140.
- DEBYE, P. & MENKE, H. (1931). *Erg. tech. Röntgenk.* **2**, 1.
- HENDUS, H. (1942). *Z. Phys.* **119**, 265.
- JOHANNSSON, T. (1933). *Z. Phys.* **82**, 507.
- KREBS, H. (1951). *Z. anorg. Chem.* **265**, 156.
- KREBS, H. (1953a). *Z. anorg. Chem.* **272**, 288.
- KREBS, H. (1953b). *Angew. Chem.* **65**, 293.
- KREBS, H. (1953c). *Naturwissenschaften*, **40**, 525.
- KREBS, H. (1954). Forschungsbericht Nr. 121 des Ministerium für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf. Im Druck.
- KREBS, H. (1955). *Acta Cryst.* Im Druck.
- KREBS, H. & SCHOTTKY, W. (1954). In *Halbleiterprobleme*, S. 25. Braunschweig: Vieweg.
- KREBS, H. & SCHULTZE-GEBHARDT, F. (1954). *Naturwissenschaften*, **41**, 474.
- KREBS, H. & SCHULTZE-GEBHARDT, F. (1955). *Z. anorg. Chem.* Im Druck.
- KREBS, H. & THEES, R. (1953). *Z. Elektrochem.* **57**, 741.
- KREBS, H., THEES, R. & SCHULTZE-GEBHARDT, F. (1954). *Angew. Chem.* **66**, 334.
- LU, C.-S. & DONOHUE, J. (1944). *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 818.
- MARSH, R. E., PAULING, L. & McCULLOUGH, J. D. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 71.
- PRINS, J. A. (1951). *Z. Naturforsch.* **6a**, 276.
- RICHTER, H., BERKHEMER, H. & BREITLING, G. (1954). *Z. Naturforsch.* **9a**, 236.
- RICHTER, H. & BREITLING, G. (1951). *Z. Naturforsch.* **6a**, 721.
- RICHTER, H. & BREITLING, G. (1953). *Naturwissenschaften*, **40**, 361.
- RICHTER, H., BREITLING, G. & HERRE, F. (1954). *Z. Naturforsch.* **9a**, 390.
- RICHTER, H., KULCKE, W. & SPECHT, H. (1952). *Z. Naturforsch.* **7a**, 511.
- STÖHR, H. (1939). *Z. anorg. Chem.* **242**, 138.