

Zum Kristallisations- und Schmelzverhalten von Auripigment und den strukturanalogen Verbindungen Claudetit und Arsenselenid

Bernd Voigt* und Brigitte Jacob

Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR-6900 Jena,
Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 11. Januar 1982. Angenommen 15. März 1982)

Crystallization and Melting Behaviour of Orpiment and the Structural Analog Compounds Claudetite and Arsenic Selenide

The rates of homogeneous nucleation of orpiment (As_2S_3), claudetite (As_2O_3) and arsenic selenide (As_2Se_3) in their undercooled melts are much lower than the calculated values. From the slow nucleation rates results the extremely low tendency towards crystallization of the pure undercooled melts. By seeding crystals or under conditions favouring a heterogeneous nucleation, crystalline As_2S_3 and As_2Se_3 were obtained from the melt. Orpiment shows a retarded melting behaviour and can be superheated beyond its melting point of 591 K.

(*Keywords: Arsenic selenide; Claudetite; Crystallization kinetics; Nucleation; Orpiment; Melting*)

Einleitung

Bereits *Borodowski*¹ und *Jonker*² fanden bei der Untersuchung des Phasendiagrammes Arsen—Schwefel, daß Schmelzen der Zusammensetzung As_2S_3 beim Abkühlen nicht zu der entsprechenden, seit alters her als das goldgelbe Mineral Auripigment bekannten, kristallinen Verbindung erstarren. Es bildet sich vielmehr ein rotes Glas, das sich gegenüber Rekristallisation als außerordentlich beständig erweist.

Spätere Untersuchungen^{3,4} zeigten, daß das Strukturnetzwerk des Glases ebenso wie das Schichtengitter des Auripigmentes⁵ aus eckenverknüpften, trigonal-pyramidalen $\text{AsS}_{3/2}$ -Baugruppen, die aber im

Unterschied zum Kristall regellos verknüpft sind, besteht. Damit ähneln die strukturellen Verhältnisse denen der homologen Verbindungen As_2O_3 und As_2Se_3 , die gleichfalls kristalline Schichtengitter, aber auch recht beständige Gläser bilden können.

Wegen der geringen Kristallisationsneigung und wertvollen optischen Eigenschaften werden As_2S_3 - und As_2Se_3 -Gläser in IR-Optiken verwendet. Moderne Technologien erlauben ihre Herstellung in hoher Reinheit^{6,7}. Im Vergleich dazu sind die Möglichkeiten zur Gewinnung von reinem, synthetischem Auripigment bisher recht begrenzt. Systematische Untersuchungen zur direkten Umwandlung hochreiner, unterkühlter As_2S_3 -Schmelzen in Auripigment sind aus der Literatur nicht bekannt, obwohl den Arbeiten von *Gospodinov* und *Pashinkin*⁸ sowie *Timofeeva* und *Vinogradova*⁹ Hinweise auf eine solche Möglichkeit zu entnehmen sind.

Experimentelles und Ergebnisse

Kristallisation unterkühlter As_2S_3 -Schmelzen

Jeweils 0,1 bis 0,5 g Material wurden in evakuierten, abgeschmolzenen Rasothermglasampullen mit einem inneren Durchmesser von 3 und einer Länge von 80 mm thermisch behandelt. Der verwendete Ofen hatte eine Temperaturkonstanz von besser als ± 1 K.

Die Kristallisationsversuche gingen von drei verschiedenen Zuständen aus:

(a) Kompaktes Material:

Durch Aufschmelzen von hochreinem Glasgrieß bei 670 K und Abkühlen der Schmelzen bei senkrechter Stellung der Ampullen wurden kompakte Glaszylinder erhalten. Die Temperaturbehandlung erfolgte an original verschlossenen Ampullen.

(b) Kompaktes Material mit Impfkristall (IK):

Nach (a) behandelte Ampullen wurden am oberen Ende geöffnet und auf die Oberfläche des As_2S_3 -Glaszylinders 10–20 μg kristallines Material aufgebracht. Die Temperung erfolgte nach dem Evakuieren und erneutem Abschmelzen der so präparierten Ampullen.

(c) Gekörntes Material:

Glasgrieß mit maximalen Teilchenabmessungen von 0,5 mm.

Die Versuchsbedingungen für die Reihen (a) und (b) sind in Tabelle 1 angegeben. Zusätzlich wurde im Versuch Nr. 8 kompaktes Material der Reihe (a) fünfmal hintereinander folgendem Zyklus ausgesetzt: 10 h bei 473 K, Aufheizen mit 10 K/h auf 573 K und 10 h Tempern bei dieser Temperatur, Abkühlen mit 10 K/h auf 473 K. Im Ergebnis konnte bei kompaktem Glas ohne IK (a) selbst bei elektronenmikroskopischer Untersuchung in keinem Falle beginnende Kristallisation festgestellt werden. Die in Tabelle 1 angegebenen Resultate beziehen sich deshalb

Tabelle 1. *Versuchsbedingungen zur Kristallisation von kompaktem As₂S₃-Glas (Reihen a und b) und Ergebnisse für die Proben mit Impfkristall (Reihe b)*

Nr.	T/K	Zeit/h	Ergebnis für die Reihe (b)
1	588	220	keine Kristallisation
2	573	200	G (abgeschiedene Menge ca. 20 mg)
3	558	270	G (abgeschiedene Menge ca. 40 mg)
4	543	190	G (kondensierte Menge geringer als bei 2 und 3) V (Dicke der kristallinen Schicht : ca. 0,5 mm)
5	531	250	G und V nehmen mit abnehmender
6	515	270	Temperatur sehr rasch ab
7	501	270	

G: Kondensation von goldgelben Kristallrosetten aus der Gasphase an den Ampullenwänden.

V: Kristallisation des kompakten Materials, beginnend von der angeimpften Oberfläche des Zylinders. Das übrige Volumen ist völlig frei von Kristallen.

Tabelle 2. *Kristallisationsverlauf bei gekörntem As₂S₃-Glas (Reihe c)*

Nr.	T/K	Zeit/h	Ergebnis
9	581	50	G (gering)
10	572	5	keine sichtbare Kristallisation
		11	G und beginnende Volumenkrystallisation
11	571	100	G; ca. 50% des Volumens sind kristallin
		288	Probe ist völlig durchkristallisiert
12	542	30	keine sichtbare Kristallisation

nur auf die Reihe (b). *Debye-Scherrer*-Pulverdiagramme zeigen, daß die hier erhaltenen, goldgelben Kristalle mit Auripigment identisch sind.

Das gekörnte Ausgangsmaterial der Reihe (c) verschmilzt zwar bei den angegebenen Temperaturen bereits nach wenigen Stunden zu einem kompakten Zylinder, aber aus Tabelle 2 geht hervor, daß hier auch ohne IK Kristallisation einsetzt. Im Unterschied zur Reihe (b) beginnt sie im gesamten Volumen und verläuft deutlich schneller. Vergleichbare Ergebnisse werden auch bei Verwendung von Kieselglasampullen erhalten.

Schmelzen von Auripigment

Die in der Literatur für Auripigment angegebenen Schmelztemperaturen liegen zwischen 573¹ und 600 K¹⁰. Eine erneute Bestimmung an dem sehr reinen, durch Kristallisation von Glasriß erhaltenem Material erschien deshalb notwendig.

Jeweils etwa 20 mg synthetischen Auripigmentes in verschlossenen Goldtieglern wurden durch DTA bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten untersucht.

Abb. 1 zeigt, daß Auripigment im Vergleich zu typischen Ionenkristallen, z. B. Kaliumnitrat, ein verzögertes Schmelzverhalten hat. Das

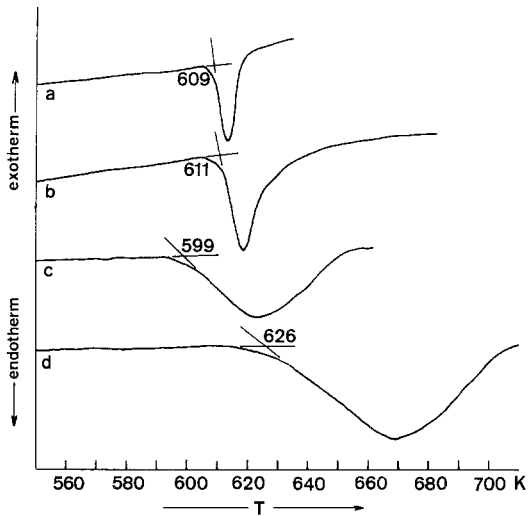


Abb. 1. DTA-Kurven des Schmelzens von KNO_3 (a, b) und As_2S_3 (c, d) bei Aufheizgeschwindigkeiten von $2,5 \text{ K min}^{-1}$ (a, c) und 40 K min^{-1} (b, d)

widerspiegelt sich in einer größeren Breite des thermischen Effektes und in der Verschiebung des Peaks mit wachsender Aufheizgeschwindigkeit q zu höheren Temperaturen. Die für q von $2,5$; 5 ; 10 ; 20 und 40 K min^{-1} ermittelten Schmelztemperaturen sind jeweils 599 ; 603 ; 610 ; 615 und 626 K . Obwohl der erste Wert gut mit der von Bohac u. Mitarb.¹⁰ angegebenen, auch durch DTA ermittelten Temperatur von 600 K übereinstimmt, ist bei $q \rightarrow 0$ eine noch niedrigere Temperatur zu erwarten.

Da die Aufheizgeschwindigkeit bei der DTA nicht beliebig erniedrigt werden kann, wurden weitere Untersuchungen mit dem Schmelzpunktmikroskop nach *Boetius* unter isothermen Bedingungen durchgeführt. Dazu wurde synthetisches Auripigment unter Argon in Küvetten nach *Fischer* eingeschmolzen, mit etwa 4 K min^{-1} aufgeheizt und dann bei konstanter Temperatur beobachtet. Auf der Grundlage von 11 unabhängigen Untersuchungen im Temperaturbereich von 588 bis 593 K wurde eine Schmelztemperatur von $591 \pm 1 \text{ K}$ ermittelt.

Vergleich mit verwandten Stoffen

Arsen(III)-oxid

Das dem Auripigment verwandte Schichtengitter des monoklinen Claudetits ist nach *Becker*, *Plieth* und *Stranski*¹¹ im Temperaturintervall von etwa 240 bis 585 K thermodynamisch stabil. Die Gitter der beiden Mineralien unterscheiden sich voneinander und von dem einer weiteren, synthetischen Form des As_2O_3 , dem Claudetit II, nur durch die Topologie der Verknüpfung der $\text{As}X_{3/2}$ -Pyramiden ($X = \text{O}, \text{S}$) in den Schichten^{12,13}. Die Erzeugung des monoklinen As_2O_3 aus dem bei tieferer Temperatur stabilen Molekülgitter des kubischen Arsenoliths gelingt nur auf hydrothermale Wege, da die normale Phasenumwandlung kinetisch unterdrückt ist¹¹. Die Kristallisation der oberhalb 585 K stabilen Schmelze beim Abkühlen ist ebenfalls gehemmt, so daß sie in ein farbloses Glas überführt werden kann, welches strukturell dem glasartigen As_2S_3 nahe verwandt ist^{14,15}. Versuche zur Kristallisation der reinen, unterkühlten Schmelze zur Erzeugung von Claudetit sind in der Literatur unseres Wissens bisher nicht beschrieben.

Für die Untersuchungen wurden jeweils 0,5 g Glasgrieß verwendet, der durch Aufschmelzen von dreifach sublimiertem Arsenolith bei 630 K, Abkühlen der Schmelze und Zerkleinern der Glaskörper gewonnen wurde. Nach dem Aufheizen des Materials in evakuierten, abgeschmolzenen Rasothermglasampullen mit 8 K min^{-1} und 30 h Tempern bei 573 K war der Glasgrieß zu einer blasigen Schmelze zusammengesintert, und aus dem Gasraum hatten sich an den Wänden der Ampullen ein Film glasigen Kondensats sowie jeweils 1 bis 2 millimetergroße Arsenolithkristalle gebildet. Das ist insofern bemerkenswert, als der metastabile Schmelzpunkt des Arsenoliths bei 551 K liegt. Die offensichtlich während des Aufheizens entstandenen Kristalle können demnach ohne zu schmelzen beträchtlich überhitzt werden, eine spezielle Eigenschaft des Arsenoliths, auf die schon *Karutz* und *Stranski*¹⁶ hingewiesen haben. Nach 60 h waren in dem glasigen Kondensat zahlreiche kleine Kristallite und nach 180 h deutliche sphärolitische Kristallisation zu erkennen. Zur vollständigen Umwandlung des ursprünglich amorphen Belages waren zwischen 300 und 370 h erforderlich. Volumen kristallisation in der kompakten Schmelze wurde nicht festgestellt.

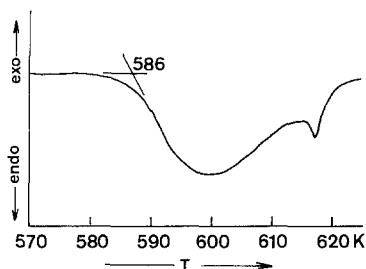


Abb. 2. DTA-Aufnahme von rekristallisiertem As_2O_3 -Kondensat; Aufheizgeschwindigkeit: $2,5 \text{ K min}^{-1}$

Abb. 2. zeigt die DTA-Kurve des rekristallisierten Kondensates. Der bei 586 K einsetzende, verzögerte, endotherme Haupteffekt ist der Schmelzpeak des Claudetits. Ihm folgt ein kleinerer und schärferer Peak mit einem Maximum bei 617 K , der offensichtlich durch eine zweite Phase verursacht wird. In Übereinstimmung damit enthalten die Röntgenpulverdiagramme dieses Materials neben den Reflexen des Claudetits II noch einige nicht zuordenbare Reflexe. Es ist naheliegend, den Ursprung dieser zweiten Phase in der Wechselwirkung zwischen der sauren Schmelze und dem Ampullenmaterial zu suchen.

Versuche in Kieselglasampullen bestätigen diese Vermutung. In diesen Fällen wurde jedoch unter gleichen und ähnlichen Bedingungen auch niemals Kristallisation von Claudetit II beobachtet. Selbst bei Verringerung der Aufheizgeschwindigkeit auf $0,5 \text{ K min}^{-1}$ oder Anwendung von Temperaturzyklen ähnlich wie bei As_2S_3 (Versuch Nr. 8) erwies sich die metastabile, unterkühlte Schmelze als vollkommen beständig.

Arsen(III)-selenid

Obwohl die strukturelle Verwandtschaft zwischen As_2Se_3 und As_2S_3 sowohl im glasartigen^{3,4} als auch im kristallinen Zustand sehr eng ist¹⁷, geht das amorphe Arsenselenid bei geeigneter Behandlung sehr viel schneller als das Sulfid in den kristallinen Zustand über. Im Gegensatz zum Oxid und Sulfid sind aus der Literatur bereits quantitative Angaben über die Kristallisationsgeschwindigkeit dx/dt des Selenids bekannt.

dx/dt läßt sich durch den Formalismus einer Reaktion 1. Ordnung beschreiben:

$$dx/dt = k_1 (1-x) \quad (1)$$

x ist der Anteil der zur Zeit t vorliegenden kristallinen Phase. Für die Geschwindigkeitskonstante k_1 fanden *Shkolnikov*¹⁸ sowie *Dembovskij*

und *Vaipolin*¹⁹ Werte von etwa 10^{-6} s^{-1} bei 470 K, die auf etwa 10^{-4} s^{-1} bei 600 K ansteigen. *Thornburg* und *Johnson*²⁰ untersuchten die Kristallisationskinetik von As_2Se_3 -Gaspulvern mittels DSC und können die Temperaturabhängigkeit von k_1 durch

$$k_1 = k_0 \cdot \exp(-h/kT) \quad (2)$$

mit dem präexponentiellen Faktor $k_0 = 1,2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ und der scheinbaren Aktivierungsenergie $h = 1,24 \text{ eV}$ beschreiben. Die mit diesen Angaben berechneten Werte von k_1 sind noch um etwa 2 Größenordnungen größer und stimmen mit der allgemeinen Erfahrung überein, daß As_2Se_3 -Glasgrieß bereits bei den unter DTA-Bedingungen üblichen Aufheizgeschwindigkeiten zwischen 2 und 5 K min^{-1} im Temperaturbereich um 600 K kristallisiert.

Eigene Untersuchungen an reinstem, kompaktem Material in original verschlossenen Ampullen ergaben für As_2Se_3 -Schmelzen eine wesentlich höhere Kristallisationsbeständigkeit. So konnten z. B. Schmelzen mit nur $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ K min}^{-1}$ abgekühlt werden, ohne daß Kristallisation eintrat. Andere wurden von 670 K auf 610, 600, 585 und 568 K gebracht und bei diesen Temperaturen jeweils 24 h lang isotherm getempert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur waren diese Proben noch vollständig glasartig.

Die von uns mittels DTA bei einer Aufheizgeschwindigkeit q von $2,5 \text{ K min}^{-1}$ ermittelte Schmelztemperatur des kristallinen As_2Se_3 von 648 K stimmt mit den Literaturangaben gut überein. Die Verschiebung des endothermen Schmelzeffektes zu höheren Temperaturen bei steigender Aufheizgeschwindigkeit ist viel weniger stark ausgeprägt als bei As_2S_3 und beträgt bei $q = 20 \text{ K min}^{-1}$ nur 6 K.

Diskussion

Kristallisation

Unter den angewendeten experimentellen Bedingungen kann Volumen kristallisation unterkühlter As_2S_3 -Schmelzen nur bei Gegenwart eines Impfkristalls beobachtet werden. Offensichtlich ist für die Realisierung der Phasenumwandlung der Keimbildungsprozeß zu langsam, um ohne Impfkristall in akzeptablen Zeiträumen eine nachweisbare Kristallisation zu erreichen.

Ausgehend von *Turnbulls*²¹ Gleichungen kann die stationäre, homogene Bildungsgeschwindigkeit I_0 kugelförmiger Keime nach

$$I_0 = \frac{N_A \cdot \rho^2 \cdot R}{3 \pi \cdot M^2} \cdot \frac{T}{\eta} \exp \left[-\frac{16 \pi}{3} \cdot \frac{0,32 \cdot \Delta H_f \cdot T_f^4}{R \cdot T^3 (\Delta T)^2} \right] \quad (3)$$

berechnet werden. N_A ist die *Avogadro*- und R die Gaskonstante, ρ die Dichte der Schmelze, M die Molmasse der elementaren Bausteine, η die Viskosität, ΔH_f die molare Schmelzenthalpie, T_f die Schmelztemperatur, T die absolute Temperatur, ΔT die Unterkühlung $T_f - T$ und $16\pi/3$ ein Geometriefaktor für kugelförmige Keime.

Mit Hilfe dieser Gleichung und unter Verwendung der in Abb. 3 und Tabelle 3 dargestellten Stoffdaten wurden für As_2S_3 und As_2Se_3 die

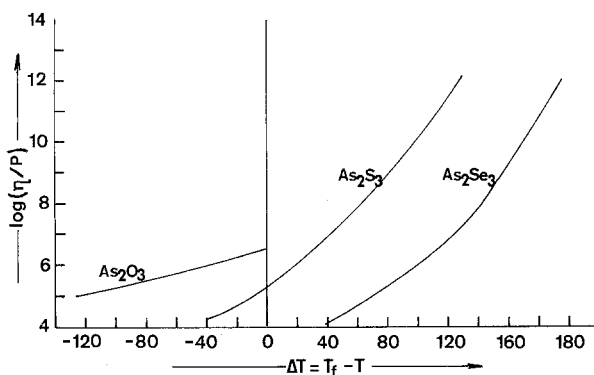


Abb. 3. Viskosität von As_2X_3 -Schmelzen ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) in Abhängigkeit von $\Delta T = T_f - T$; As_2O_3 nach *Karutz* und *Stranski*¹⁶; As_2S_3 nach *Nemilov*²⁶; As_2Se_3 nach *Nemilov*²⁷

Tabelle 3. Stoffdaten der Verbindungen As_2X_3 ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$)

	ρ (Glas)/ g cm^{-3}	T_f/K	$\Delta H_f/$ kJ mol^{-1}	$M/$ g mol^{-1}
As_2O_3 (Claudetit)	3,75 ¹⁴	586 ²³	3,7 ²³	39,6
As_2S_3	3,187 ⁶	591	6,01 ²⁴	49,2
As_2Se_3	4,55 ²²	648	8,1 ²⁵	77,3

Die molaren Größen beziehen sich nicht auf Formeleinheiten, sondern auf Atome.

Keimbildungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Unterkühlung berechnet und in Abb. 4 graphisch dargestellt. Die Angaben für As_2O_3 (Claudetit) beschränken sich auf einen schmalen Temperaturbereich unterhalb des Schmelzpunktes, weil die Viskosität der unterkühlten Schmelze nur durch Extrapolation abgeschätzt werden konnte.

Wie die Berechnungen ergeben, ist bei relativ kleinen Unterkühlungen in homogener Phase praktisch keine Keimbildung und damit auch keine Kristallisation zu erwarten. Die Kurven für As_2S_3 und As_2Se_3 zeigen aber auch, daß die berechnete Keimbildungshäufigkeit mit wachsender Unterkühlung sehr schnell zunimmt und im Bereich von einigen zehn K oberhalb der Transformationstemperaturen Werte erreicht, die selbst unter der Annahme eines Fehlers von einigen

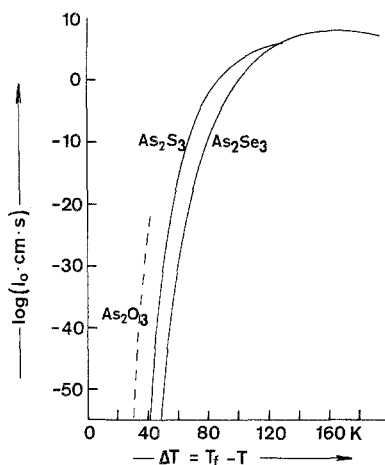


Abb. 4. Berechnete stationäre Geschwindigkeiten der homogenen Keimbildung I_0 für As_2X_3 -Schmelzen ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) in Abhängigkeit von der Unterkühlung ΔT

Größenordnungen eine zügige Kristallisation ermöglichen sollten (die Transformationstemperaturen T_g betragen für As_2S_3 463 K und für As_2Se_3 453 K). Die Diskrepanz zum Experiment ist beträchtlich.

Gutzow und *Toschew*²⁸ weisen darauf hin, daß beim Aufbau kristalliner Keime mit einer um 4 bis 6 Größenordnungen kleineren Keimbildungshäufigkeit als in Gl. (3) angegeben gerechnet werden muß. Aber auch dann bleibt der berechnete Wert im Temperaturbereich knapp oberhalb T_g noch groß genug, um in einer vertretbaren Zeit hinreichend viele Keime zu erzeugen. Das Maximum der Kristallwachstumsgeschwindigkeit liegt offensichtlich bei wesentlich höheren Temperaturen, als die maximale berechnete Keimbildungshäufigkeit. Aus Tabelle 1 geht hervor, daß bei den Kristallisationsversuchen an As_2S_3 mit Impfkristall die ausgedehnteste Volumen kristallisation bei 543 K beobachtet wird. Bei höheren Temperaturen verdampft offensichtlich der

Impfkristall schneller, als die Kristallisation im Volumen voranschreitet. Unter diesen Umständen sollten sich die durch Gl. (3) für niedrigere Temperaturen berechneten zahlreichen Keime durch Tempern wenig oberhalb T_g erzeugen und durch anschließendes langsames Aufheizen und Verweilen bei höherer Temperatur entwickeln lassen. Versuch Nr. 8 entspricht einer solchen Verfahrensweise. Aus dem negativen Ergebnis muß gefolgert werden, daß Gl. (3) zur Berechnung von I_0 für unterkühlte As_2X_3 -Schmelzen ($X = O, S, Se$) nicht geeignet ist. Die dieser Gleichung zugrunde liegenden Modelle sind offensichtlich zu einfach und allgemein, als daß man sie zur Erlangung quantitativer Angaben über die Bildung solch spezieller, sehr stark anisotroper Phasen ohne weiteres anwenden könnte. Für die Kristallgitter der Verbindungen As_2X_3 mit ihrem zweidimensionalen System kovalenter Bindungen und den sehr viel schwächeren *Van der Waals*'schen Wechselwirkungen in der dritten Richtung erscheint z. B. die Annahme kugelförmiger Keime wenig wahrscheinlich. Jede Abweichung von der Kugelsymmetrie vergrößert aber den Geometriefaktor in Gl. (3), was zu einer Erniedrigung von I_0 um viele Größenordnungen führen kann.

Daß die hohe Kristallisationsstabilität von kompakten, unterkühlten As_2S_3 - und As_2Se_3 -Schmelzen tatsächlich auf die extrem niedrige Keimbildungshäufigkeit und nicht auf eine zu geringe Kristallwachstumsgeschwindigkeit zurückzuführen ist, wird durch die Ergebnisse der Experimente mit gekörntem Ausgangsmaterial erhärtet. Durch die Zerkleinerung des Glases wird an der Oberfläche der Körner eine heterogene Keimbildung begünstigt. Die Häufigkeit der heterogenen Keimbildung ist offensichtlich so groß, daß sich schon beim Aufheizen der As_2S_3 -Proben Nr. 9 bis 11 mit 7 K min^{-1} im schmalen Temperatur- und Zeitbereich zwischen T_g und Zusammensintern der Körner genügend Keime bilden, um bei der anschließenden isothermen Behandlung eine deutlich erkennbare Volumen kristallisation zu ermöglichen. Durch hinreichend langes Tempern kann das Material vollständig in Auripigment überführt werden. Damit wird die Möglichkeit zur direkten Umwandlung von As_2S_3 -Glas in kristallines Material bestätigt, wenn auch der erforderliche Zeitaufwand beträchtlich ist.

Die Abscheidung aus der Gasphase ist eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung von Auripigment. Bei der Herstellung von kristallinem As_2Se_3 ist dieser Weg unproblematisch²⁹. Im Falle des Arsensulfides müssen zusätzliche Bedingungen erfüllt sein. Nach *Bowll* und *Ghosh*³⁰ muß die Kondensationsgeschwindigkeit klein sein. Deshalb bleibt die Ausbeute niedrig.

Die gelben rosettenförmigen Auripigmentkristalle bildeten sich nur bei Vorliegen eines Impfkristalles oder über kristallisierendem Glasgrieß. Es scheint so, als ob die Gasphase zeitweilig solche Teilchen

enthalten muß, wie sie bei der Verdampfung kristallinen Materials entstehen. Offensichtlich sind nur diese Bausteine in der Lage, wiederum als kristalline Keime zu kondensieren, obwohl sich nach massenspektroskopischen Untersuchungen^{31,32} beim Verdampfen von kristallinem und glasartigem As_2S_3 im wesentlichen die gleichen Spezies bilden.

Das Schmelzen

Das Schmelzen kristallinen Materials beginnt an der Oberfläche, und die Dauer des Prozesses hängt im wesentlichen von der Wandergeschwindigkeit der Phasengrenzfläche flüssig/fest in das Volumen und von der Größe der Kristalle ab. *Gutzow*³³ zeigte in einer Übersichtsarbeit, daß bei einer Reihe glasbildender Oxide die Grenzflächenkinetik des Schmelzens durch den gleichen allgemeinen Formalismus wie die des Kristallwachstums beschrieben werden kann. Da die Experimente nur sehr kleine Kristallwachstumsgeschwindigkeiten für Auringemente aus seiner Schmelze ergaben, ist umgekehrt das verzögerte Schmelzen nicht überraschend. Bei dem deutlich rascher kristallisierenden Arsenselenid ist dieser Effekt entsprechend kleiner.

Signifikant verzögertes Schmelzen wurde von *Wunderlich* und *Shu*³⁴ auch bei trigonalem Selen beobachtet. Es ist offensichtlich charakteristisch für viele reine, glasbildende Stoffe und kann als Ausdruck für die generelle kinetische Hemmung des Phasenüberganges kristallin \leftrightarrow flüssig in beide Richtungen aufgefaßt werden.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. *A. Feltz* für sein förderndes Interesse, Herrn Dr. *W. Ludwig* und Frau *Ch. Felbel* für die Durchführung der DTA sowie Frau *R. Dolzmann* für experimentelle Arbeiten.

Literatur

- ¹ *Borodowski W.*, Sitzungsber. d. Naturforschergesellsch. b. d. Univ. Jurjew-Dorpat **14**, 159 (1905).
- ² *Jonker W. P. A.*, Z. anorg. allg. Chem. **62**, 89 (1909).
- ³ *Leadbetter A. J., Apling A. J.*, J. Non-Cryst. Solids **15**, 250 (1974).
- ⁴ *Lucovsky G., Martin R. M.*, J. Non-Cryst. Solids **8--10**, 185 (1972).
- ⁵ *Mullen D. J., Nowacki W.*, Z. Kristallogr. **136**, 48 (1972).
- ⁶ *Tsuchihashi S., Kawamoto Y.*, J. Non-Cryst. Solids **5**, 286 (1971).
- ⁷ *Moynihan C. T., Macedo P. B., Maklad M. S., Mohr R. K., Howard R. E., J.* Non-Cryst. Solids **17**, 369 (1975).
- ⁸ *Gospodinov G. G., Pashinkin A. S.*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **11**, 2074 (1974).

- ⁹ *Timofeeva V. N., Vinogradova G. Z.*, Doklady Akad. Nauk SSSR **190**, 902 (1970).
- ¹⁰ *Bohac P., Dellacasa A., Gäumann A.*, Kristall u. Technik **9**, 273 (1974).
- ¹¹ *Becker K. A., Plieth K., Stranski I. N.*, Progress in Inorganic Chemistry **4**, 1 (1962).
- ¹² *Pertlik F.*, Monatsh. Chem. **106**, 755 (1975).
- ¹³ *Pertlik F.*, Monatsh. Chem. **109**, 277 (1978).
- ¹⁴ *Imaoka M., Hasegawa H.*, Phys. Chem. Glasses **21**, 67 (1980).
- ¹⁵ *Lucovsky G., Galeener F. L.*, J. Non-Cryst. Solids **37**, 53 (1980).
- ¹⁶ *Karutz I., Stranski I. N.*, Z. anorg. allg. Chem. **292**, 330 (1957).
- ¹⁷ *Renniger A. L., Averbach B. L.*, Acta Cryst. **B29**, 1583 (1973).
- ¹⁸ *Shkolnikov E. V.*, Chimija tverdogo tela, S. 187. Izdat. Leningrad. Univ., 1965.
- ¹⁹ *Dembovskij S. A., Vaipolin A. A.*, Fizika tverdogo tela **6**, 1769 (1964).
- ²⁰ *Thornburg D. D., Johnson R. I.*, J. Non-Cryst. Solids **17**, 2 (1975).
- ²¹ *Turnbull D., Cohen M. H.*, Modern Aspects of the Vitreous State, Vol. 1. London: Butterworth. 1961.
- ²² *Borisova Z. U.*, Chimija stekloobraznych poluprovodnikov, Izdat. Leningrad. Univ. 1972.
- ²³ U.S. Atomic Energy Report ANL-5750, zitiert nach Handbook of Chemistry and Physics, 47. Aufl. Cleveland: 1966/67.
- ²⁴ *Blachnik R., Hoppe A., Wickel U.*, Z. anorg. allg. Chem. **463**, 78 (1980).
- ²⁵ *Myers M. B., Felty E. J.*, J. Electrochem. Soc. **117**, 818 (1970).
- ²⁶ *Nemilov S. V.*, Fiz. Chim. Stekla **5**, 398 (1979).
- ²⁷ *Nemilov S. V., Petrovskij G. T.*, Z. priklad. Chimii **36**, 977 (1963).
- ²⁸ *Gutzow I., Toschew S.*, Kristall u. Technik **3**, 485 (1968).
- ²⁹ *Smith B. A., Cowlam N., Shamah A. M.*, Phil. Mag. **B39**, 111 (1979).
- ³⁰ *Bowlt C., Ghosh B. N.*, Brit. J. Appl. Phys. **16**, 1762 (1965).
- ³¹ *Janai M., Rudman P. S., Mandelbaum A.*, J. Non-Cryst. Solids **27**, 67 (1978).
- ³² *Pashinkin A. S., Malkova A. S.*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **12**, 814 (1976).
- ³³ *Gutzow I.*, J. Crystal Growth **42**, 15 (1977).
- ³⁴ *Wunderlich B., Shu H. C.*, J. Crystal Growth **48**, 227 (1980).