

a) Es gelingt die Bestimmung der Gesamtladung der Ionen durch Extrapolation aus Meßwerten.

b) Der Abbrucheffect ist sinnvoll eliminiert.

c) Die langwierige Berechnung der FOURIER-Reihe ist umgangen.

d) Es ist nicht erforderlich, sämtliche Kristallreflexe zu vermessen, wenn die Messungen zeigen, daß keine Abweichungen vom glatten Verlauf bzw.

von der Kugelsymmetrie der Strukturfaktoren auftreten.

e) Eine Fehlerberechnung kann durchgeführt werden.

Herrn Prof. Dr. R. ROSEMANN danke ich für das fördernde Interesse an dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Hilfe, die die Durchführung der Untersuchungen ermöglichte.

Struktur des gefällten amorphen Arsen bei verschiedenen Temperaturen

Von H. RICHTER und G. GOMMEL

Aus dem Röntgen-Institut der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforsch. 12 a, 996—1002 [1957]; eingegangen am 10. September 1957)

Es wurden Aufnahmen von gefälltem amorphem As bei verschiedenen Temperaturen mit CuK_α , MoK_α und gefilterter Ag-Strahlung hergestellt. Die störende K-Eigenstrahlung von As, die Aufnahmen mit Mo- und Ag-Strahlung bisher unmöglich machte, wurde durch starke Filterung mit einer Ag- bzw. Pd-Folie von 100 bzw. 150 μ Dicke ausgeschaltet. Die FOURIER-Analyse der Intensitätskurven von amorphem As ergab unabhängig von der Strahlung dieselben Atomverteilungskurven, die eine stärkere Differenzierung des Kurvenverlaufes zeigen als die früheren Aufnahmen mit CuK_α -Strahlung. Danach hat man es in frisch gefälltem amorphem As mit Schichtpaketen der Größe von etwa 15 Å und mit $r_{K_1} \approx 3,80$ Å als kürzestem Schichtabstand (entsprechender Gitterwert: $r_{K_1} = 3,15$ Å) zu tun. Die Schichtbildung ist dabei, selbst in der Einzelschicht, stark gestört. Weiter sind die Schichtpakete wegen der Forderung nach steter Raumerfüllung durch Übergangsgebiete mit weitgehend regelloser Atomverteilung miteinander verbunden. Nach mehrstündiger Temperung der amorphen As-Präparate bei 250 °C, also unterhalb des Umwandlungspunktes ($T_U = 285$ °C), bildet sich bereits das normale kristalline As heraus, allerdings in kleinsten Bereichen von etwa 8 Å Größe. In solchem Falle zeigt die RÖNTGEN-Aufnahme keine scharfen Interferenzen von kristallinem As, wohl aber beim Erreichen bzw. Überschreiten der Umwandlungstemperatur.

Die röntgenographische Bestimmung der Atomordnung im amorphen As von GEILING und RICHTER¹ sowie RICHTER und BREITLING² hat gezeigt, daß die kürzesten Atomabstände im amorphen Zustand praktisch mit denen der ersten und dritten Koordination des zugehörigen Raumgitters übereinstimmen. Die obigen Untersuchungen wurden lediglich mit monochromatischer Cu-Strahlung durchgeführt. Bei Verwendung von Mo- bzw. Ag-Strahlung wird das zu untersuchende As zu starker K-Eigenstrahlung angeregt. Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, durch Ausschalten der Eigenstrahlung Streudiagramme von gefälltem amorphem As mit MoK_α - und Ag-Strahlung herzustellen, um hierdurch eine stärkere Differenzierung der Atomverteilungskurve zu erreichen.

I. Technische Einzelheiten

a) Präparat-Herstellung

Das in konzentrierter HCl gelöste As_2O_3 wurde durch langsames Zusetzen von salzsaurer SnCl_2 -Lösung zu As

reduziert. Die Reduktion wurde in stark salzsaurer Lösung vorgenommen, um ein Ausfallen von As_2O_3 und Zinnsäure zu verhindern. Solange As nicht quantitativ ausgefallen ist, muß das gefällte As, um ein Abscheiden von As_2O_3 zu verhüten, anfangs mit konzentrierter HCl ausgewaschen werden. Später wurde der Säuregrad langsam herabgesetzt und zuletzt destilliertes Wasser verwendet. Das aus der konzentrierten As_2O_3 -Lösung gefällte As sah anfangs dunkelbraun aus. Seine Farbe ging allmählich in ein tiefes Schwarz über. Das amorphe As wurde in einem Vakuum von etwa 0,1 mm Hg aufbewahrt und konnte über Monate hin verwendet werden.

b) Temperung der Präparate

Von dem durch Fällern erhaltenen As wurde ein Teil in ein kleines Quarzglasrohr gebracht. Anschließend wurde das Rohr evakuiert und durch Aufheizen einer um das Quarzrohr gelegten Heizspirale erhitzt. Bei einem Vakuum von 10^{-6} mm Hg wurde das amorphe As mehrere Stunden unterhalb des Umwandlungspunktes: amorph \rightarrow kristallin ($T_U = 285$ °C) getempert.

c) Aufnahmetechnik

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden dünne plattenförmige Präparate verwendet; sie wurden axial

¹ S. GEILING u. H. RICHTER, Acta Cryst. 2, 305 [1949].

² H. RICHTER u. G. BREITLING, Z. Naturforsch. 6 a, 721 [1951].

in einer DEBYE-Kammer angebracht und nach RICHTER und FÜRST³ gleichzeitig in Durchstrahlung und Reflexion aufgenommen. Die Monochromasie der Cu- und Mo-Strahlung wurde durch BRAGGSche Kristallreflexion an der (200)-Ebene eines Pentaerythrit-Kristalls erreicht. Eine 150 μ dicke Pd-Folie diente zur Homogenisierung der Ag-Strahlung sowie zur gleichzeitigen Ausschaltung der K-Eigenstrahlung von As. Bei den Mo-Aufnahmen lag zur Elimination der K-Eigenstrahlung eine 100 μ Ag-Folie vor dem Film, bei den Cu-Aufnahmen genügte dagegen eine 50 μ Al-Folie zur Ausschaltung der L-Eigenstrahlung. Zur Prüfung der Homogenität der Ag-Strahlung wurde eine Aufnahme von Au unter sonst gleichen Bedingungen hergestellt. Diese Aufnahme zeigte, daß der Anteil an kurzwelliger β - und Bremsstrahlung vernachlässigbar gering ist. Es wurden 2 verschieden große Kammern verwendet. Bei den Cu- und Mo-Aufnahmen betrug der Kammerradius 40 mm und bei den Ag-Aufnahmen 50 mm. Die Kammern waren mit einer 50 μ Ag-Folie ausgekleidet. Hierdurch wurde die Erregung der Kammerwand zur Eigenstrahlung weitgehend unterbunden. Um die Luftstreuung auszuschalten, wurden die Kammern evakuiert. Der Gasdruck lag während der Aufnahme im Durchschnitt bei maximal 1 bis 2 mm Hg. Die Belichtungszeit betrug bei 40 kV und 20 mA Belastung bei den CuK α -Aufnahmen etwa 4 Tage, bei den MoK α -Aufnahmen etwa 70 Tage und bei den Ag-Aufnahmen etwa 14 Tage. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte in der üblichen Weise (vgl. RICHTER und FÜRST³ sowie RICHTER und BREITLING²).

II. Ergebnisse

a) Intensitätskurven

Aufnahmen von As sind mit Cu-Strahlung leicht herzustellen. So ist in Abb. 1 a eine Aufnahme von gefälltem amorphem As mit CuK α -Strahlung wiedergegeben. Abb. 1 b zeigt eine Aufnahme mit Ag-Strahlung (Präp. IV) und Abb. 1 c mit MoK α -Strahlung (Präp. V). Man erkennt auf allen 3 Abbildungen drei ausgeprägte Maxima, auf die weitere z. Tl. sehr schwache Maxima folgen (vgl. auch die Abb. 2 und 3). Die erhaltenen Periodenwerte sind in Tab. 1 zusammengestellt⁴. Hier sind auch die entsprechenden Werte aus den früheren Untersuchungen von GEILING und RICHTER¹ sowie RICHTER und BREITLING² aufgeführt. Auffallend ist, wie schon früher bemerkt wurde, die starke Schwankung des d_1 -Wertes sowie das Auftreten der Periode d_4 bei den getemperten Präparaten. In den Abb. 2 und 3 sind die Intensitätskurven der Präparate II und V nach

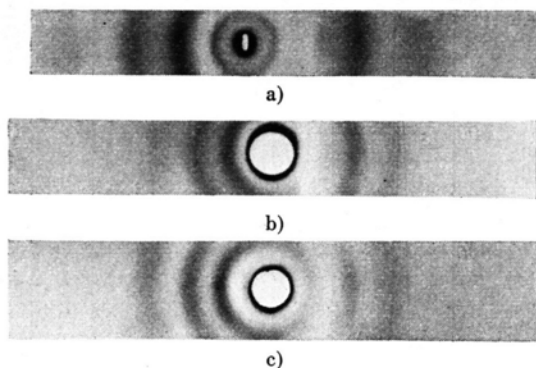


Abb. 1. Streudiagramme von gefälltem amorphem Arsen (links: Durchstrahlung, rechts: Reflexion). a) Aufnahme mit CuK α -Strahlung, b) Aufnahme mit gefilterter Ag-Strahlung (Präp. IV), c) Aufnahme mit MoK α -Strahlung (Präp. V).

Korrektur auf Absorption, Polarisation sowie eventueller Eigenstrahlung und nach Normierung auf die Einheiten des Atomformfaktors wiedergegeben. Bei den Aufnahmen der getemperten Präparate ist die starke Aufhellung um den Nullpunkt und zwischen den einzelnen Maxima auffallend. Dieser Befund

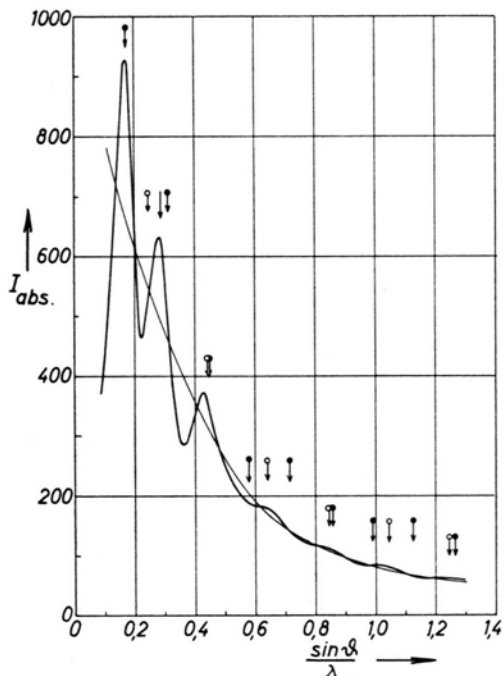


Abb. 2. Intensitätskurve von frisch gefälltem Arsen (Präp. II).

³ H. RICHTER u. O. FÜRST, Z. Naturforschg. 6a, 38 [1951].

⁴ Ausgenommen der Periodenwert d_0 für den innersten Ring, dessen Lage offenbar von der Größe der geordneten Bereiche abhängig ist.

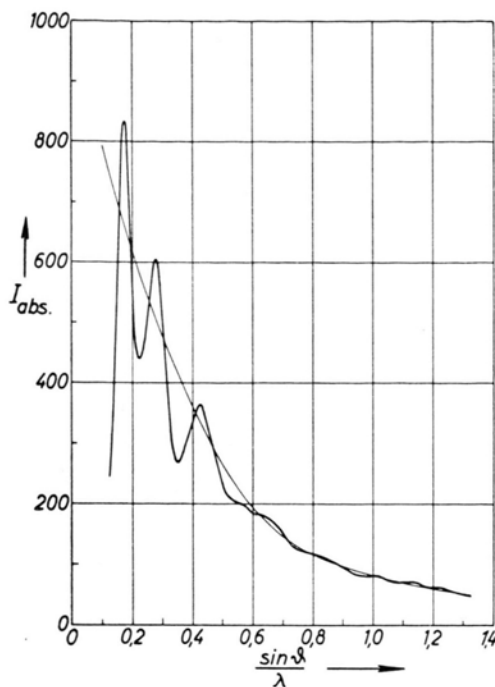
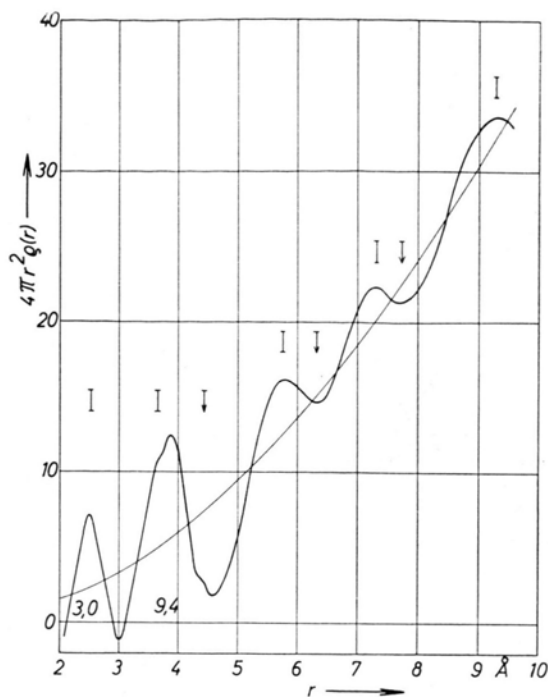
Abb. 3. Intensitätskurve von getempertem Arsen (Präp. V, MoK α -Strahlung, vgl. Abb. 1 c).

Abb. 4. Atomverteilungskurve von Arsen nach anfänglicher Temperung (Präp. III).

Herstellungsart	Präp.Nr.	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	Strahlenart
As gefällt mit SnCl ₂ (frisch hergest. Präp.)	I	2,81	1,81	1,19	—	≈ 0,79	Gefilterte Ag-Strahlung
	II	2,90	1,76	1,17	—	—	
Getemp. 2 Stdn. bei 230°C	III	2,99	1,81	1,21	—	≈ 0,77	Mo K α -Strahlung
Getemp. 5 Stdn. bei 250°C (weitere Temp.)	IV	2,92	1,78	1,17	≈ 0,91	≈ 0,77	
	V	2,86	1,80	1,18	≈ 0,90	≈ 0,76	
RICHTER und BREITLING ²		2,86	1,74	1,14	—	—	Cu K α -Strahlung
		2,80	1,74	1,15	—	—	
GEILING und RICHTER ¹		2,98	1,83	1,18	—	—	

Tab. 1. Periodenwerte von amorphem Arsen.

läßt auf eine größere Ordnung der Atome in den amorphen As-Schichten nach dem Temperungsvorgang schließen.

b) Atomverteilungskurven

Die FOURIER-Analyse der Intensitätskurven der Präparate III, IV und V liefert die Atomverteilungskurven der Abb. 4 bis 6. Die Verteilungskurve von Präparat III — einem bei 230°C etwa 2 Stdn. lang getemperten Präparat — zeigt in Abb. 4 wie die der frisch hergestellten amorphen Präparate I und II

nur wenige ausgeprägte Maxima. Infolge der Erfassung der äußeren Interferenzen ist jetzt die Auflösung wesentlich größer als bei den früheren Untersuchungen (vgl. RICHTER und BREITLING²; Abb. 9). Nach 5-stündiger weiterer Temperung bei 250°C treten in den Abb. 5 und 6 neue Maxima bei $r \approx 3,15$; 4,14 und 4,52 Å auf. Diese Maxima sind

⁵ Der Umwandlungspunkt: amorph \rightarrow kristallin liegt bei $T_U = 285^\circ\text{C}$. Beim Erreichen bzw. Überschreiten dieser Temperatur treten schlagartig die scharfen Interferenzen von kristallinem As auf.

durch Kristallbildung in kleinsten Bereichen verursacht. Bei einem Vergleich der Atomverteilungskurven der Abb. 5 und 6 fällt auf, daß die Lagen der vorderen (scharfen) Maxima bestens miteinander übereinstimmen, obwohl die zugehörigen Aufnahmen mit gefilterter Ag- und mit MoK_α -Strahlung hergestellt wurden. Die gute Übereinstimmung geht auch aus Tab. 2 hervor, in welcher die kürzesten

Atomabstände r_i und die Atomzahlen n_i für das kristalline und amorphe As zusammengestellt sind. Dieser Befund beweist die Brauchbarkeit der hier angewandten Methode zur Homogenisierung der Ag-Strahlung und zur gleichzeitigen Ausschaltung der K-Eigenstrahlung von As durch ein und dasselbe vor den Film gelegte Pd-Filter. Es sei noch bemerkt, daß selbst die Aufnahmen der getemperten As-Präparate keinerlei kristalline Interferenzen erkennen ließen.

III. Diskussion der Ergebnisse

a) Frisch hergestellte Präparate

Untersuchungen von RICHTER und Mitarb. an amorphem Si, Ge³, As^{1,2,6}, Sb⁷, Se⁸, B₂O₃⁹ u. a. haben gezeigt, daß hier eine Schichtpaket-Bildung in kleinsten Bereichen, und zwar mit größerem Schichtabstand als im zugehörigen Gitter vorliegt, d. h. die Schichtebene des jeweiligen Gitters kommt auch im amorphen Zustand vor, allerdings mit Störungen in ihrem Aufbau (Nahordnung). Nach neueren Untersuchungen von RICHTER, BREITLING und HERRE⁸ ist eine Schichtpaket-Bildung sogar in einatomigen Metallschmelzen vorhanden.

Abb. 5. Atomverteilungskurve von Arsen nach weiterer Temperung (Präp. IV, Ag-Strahlung, vgl. Abb. 1 b).

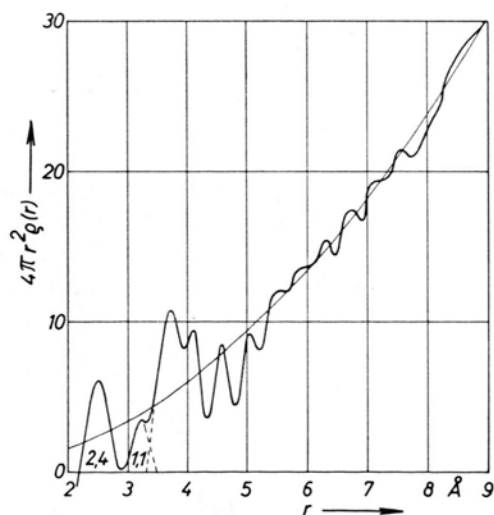


Abb. 6. Atomverteilungskurve von Arsen nach weiterer Temperung (Präp. V, MoK_α -Strahlung, vgl. Abb. 1 c).

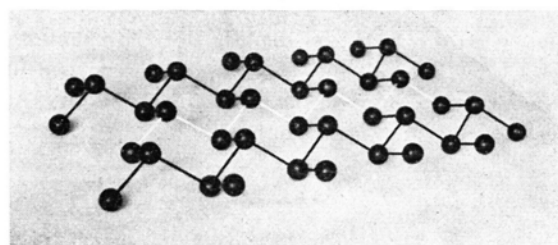
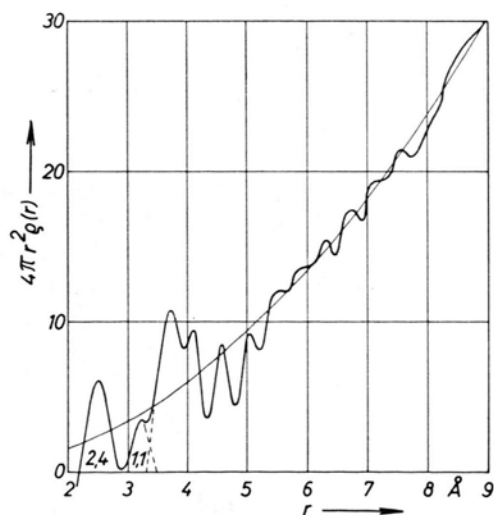


Abb. 7. Schichtebene des As-Gitters.

Zur Diskussion der Atomverteilungskurve in Abb. 4 muß man annehmen, daß sich die As-Atome bei der chemischen Fällung zu Tetraeder-Ketten zusammenschließen, und daß sich diese ihrerseits nach Abb. 7 zu Einzelschichten aneinanderlagern. Die gegenseitige Bindung von Kette zu Kette längs der hellen Stege ist offenbar gestört, denn es zeichnen sich innerhalb der aus As₄-Tetraedern bestehenden Einzelkette bzw. -Schicht lediglich die Abstände derjenigen Atome ab, die in Abb. 7 durch eine schwarze Zickzacklinie miteinander verbunden sind. Die Atomabstände der „Außen-“ bzw. „Randatome“ der

⁶ H. RICHTER u. G. GOMMEL, Naturwiss. **43**, 514 [1956].

⁷ H. RICHTER, H. BERCKHEMER u. G. BREITLING, Z. Naturforschg. **9a**, 236 [1954].

⁸ H. RICHTER, W. KULCKE u. H. SPECHT, Z. Naturforschg. **7a**, 511 [1952].

⁹ F. HERRE u. H. RICHTER, Z. Naturforschg. **12a**, 545 [1957].

Tetraederkette heben sich in der Atomverteilungskurve nicht ab. Das Fehlen der Randatom-Abstände läßt sich durch eine geringfügige Drehung dieser Atome um die schwarze Zickzacklinie der Abb. 7 erklären (vgl. RICHTER und BREITLING²). Die Ursache für diese Drehbewegung ist in der Einlagerung von Fremdatomen besonders an den Nahtstellen der Tetraederketten (helle Linie) zu suchen. Legt man als Abmessungen für das Elementar-Tetraeder von amorphem As die Abstandswerte $r_1 = 2,51 \text{ \AA}$ und $r_2 = 3,66 \text{ \AA}$ zugrunde (Gitterwerte: $r_1 = 2,51 \text{ \AA}$ und $r_2 = 3,77 \text{ \AA}$), so errechnet man als Abstände für die Atome der schwarzen Linie in Abb. 7, d. h. für „Ionenatome“ der Einzelkette die in Abb. 4 durch Striche mit Querbalken I markierten Abstandswerte. Diese Atomabstände stimmen mit den Lagen der Maxima bestens überein, und zwar bis zu großen r -Werten. In Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen von GEILING und RICHTER¹ sowie RICHTER und BREITLING² zeichnen sich auch hier die Abstände zu den Randatomen der Kette, durch die Pfeile \downarrow hervorgehoben, nicht ab; abweichend von den früheren Versuchen ist jetzt der r_1 -Wert mit dem entsprechenden Gitterwert von As identisch (vgl. Tab. 2), während der r_3 -Wert (Basiskante des As_4 -Tetraeders) nach wie vor zu klein erhalten wird. Die Verkleinerung der Basiskante von $(r_3)_{\text{krist.}} = 3,77 \text{ \AA}$ auf $(r_3)_{\text{amorph}} = 3,66 \text{ \AA}$ bedeutet eine Verringerung des Kantenwinkels φ des As_4 -Tetraeders von $97^\circ 22'$ auf $93^\circ 40'$.

$r_1 = 2,51 \text{ \AA} (\downarrow)$	$r_3 = 3,66 \text{ \AA} (\uparrow)$
0,245	0,168
0,446	0,306
0,646	0,444
0,846	0,580
1,046	0,717
1,244	0,854
1,443	0,991
—	1,128
—	1,264
—	1,410
—	—

Tab. 3. Interferenzlagen der Funktion $\sin k s r_v / k s r_v$.

Die Einzelschicht von As ergibt nach Abb. 7 in Übereinstimmung mit dem Experiment 3 Atome im

kürzesten Abstand $r_1 = 2,51 \text{ \AA}$ (vgl. Tab. 2). Die zweite Koordination des As-Gitters mit 3 Atomen im kürzesten Schichtabstand $r_2 = 3,15 \text{ \AA}$ (Abstand der Atome von Schicht zu Schicht) fehlt im amorphen As. Die dritte Koordination umfaßt im Gitter 6 Atome im Abstand der Tetraeder-Kante $r_3 = 3,77 \text{ \AA}$, im amorphen As dagegen etwa 9 Atome im mittleren Abstand $r = 3,83 \text{ \AA}$ (mittlerer Abstand = gemittelte Lage des zweiten Maximums, vgl. Abb. 4 und Tab. 2). Wie hat man sich diese erhöhte Atomzahl im Bereich des zweiten Maximums zu erklären? Dazu hat man offenbar anzunehmen, daß in gefälltem amorphem As Schichtpakete ähnlich wie im hochdispersen Graphit vorliegen. Die Schichtpakete von etwa 15 \AA Größe bestehen aus mehreren beliebig parallel-verschobenen Einzelschichten im Abstand der Schichtkopplung¹⁰ $r_{K1} = r_2 \approx 3,80 \text{ \AA}$. Diese Schichtpakete liefern wegen der beliebigen Parallel-Orientierung der Schichten keine weiteren Maxima in der Atomverteilungskurve als die Einzelschicht selbst. Der kürzeste Schichtabstand $r_{K1} \approx 3,80 \text{ \AA}$, der beim amorphen As im Gegensatz zum zugehörigen Gitter ($r_{K1} = 3,15 \text{ \AA}$) größer als der r_3 -Wert ist [Basiskante des As_4 -Tetraeders: $(r_3)_{\text{amorph}} = 3,66 \text{ \AA}$], hat in Abb. 4 eine Verschiebung des zweiten Maximums nach größeren r -Werten zur Folge. Das zweite Maximum sollte eigentlich im Abstand $r_3 = 3,66 \text{ \AA}$ auftreten. Dieser Abstandswert zeichnet sich in Abb. 4 andeutungsweise auf dem aufsteigenden Ast des zweiten Maximums durch einen leichten Knick im Kurvenverlauf ab, zudem läßt er sich, wie früher geschehen¹¹, auch aus den Lagen der übrigen Maxima errechnen. Das zweite Maximum der Abb. 4 kommt vornehmlich durch Überlagerung zweier Koordinationen zustande. Man hat hier: 6 Atome in der Einzelschicht im Abstand $r_3 = 3,66 \text{ \AA}$ und 3 Atome in der benachbarten Schicht im kürzesten Abstand $r_{K1} \approx 3,80 \text{ \AA}$, also insgesamt 9 Atome in der zweiten Sphäre, nach Tab. 2 steht diese Atomzahl in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. Die Schichtpakete, die sich auf kleinste Bereiche beschränken, hat man sich wegen der Forderung nach steter Raumerfüllung durch Übergangsgebiete mit weitgehend regelloser Atomverteilung miteinander verbunden zu denken (vgl. Abb. 8; a, b, c, d = geordnete Bereiche). Das Schichtmodell für das amorphe

¹⁰ Berücksichtigt man, daß auch der Atomabstand r_5 (Abstand zum ersten Randatom, vgl. Tab. 2 und Abb. 7) die Lage des zweiten Maximums in den Atomverteilungskurven der Präparate I, II und III (vgl. Abb. 4) beeinflusst, so ermittelt man in Übereinstimmung mit dem Experiment

als kürzesten Schichtabstand $r_{K1} = r_2 \approx 3,80 \text{ \AA}$, d. h. der kürzeste Schichtabstand des As-Gitters $r_{K1} = r_2 = 3,15 \text{ \AA}$ vergrößert sich im amorphen Zustand auf $r_{K1} \approx 3,80 \text{ \AA}$.

¹¹ Von RICHTER und BREITLING² früher angegebene Werte: $r_3 = 3,63 \text{ \AA}$ und $r_{K1} = r_2 \approx 3,76 \text{ \AA}$.

As ist also weitgehend an den Aufbau des As-Gitters angelehnt.

Berechnet man nach RICHTER, BREITLING und HERRE¹³ mittels der Gleichung $r \cdot \sin \vartheta / \lambda = \text{const}$ die Lagen der Maxima für die Interferenz-Funktion $\sin k s r_v / k s r_v$ mit $k = 2\pi/\lambda$, $s = 2 \sin \vartheta$ und $r_1 = 2,51 \text{ \AA}$ bzw. $r_3 = 3,66 \text{ \AA}$, so erhält man die $\sin \vartheta / \lambda$ -Werte der Tab. 3 bzw. die in Abb. 2 durch die Pfeile \uparrow bzw. \downarrow markierten Interferenzlagen.

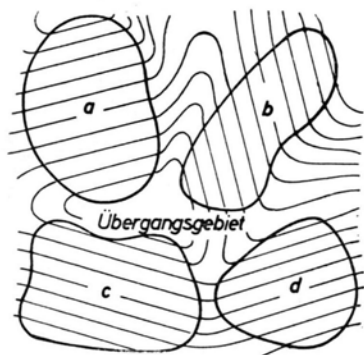


Abb. 8. Strukturmodell für den festen amorphen Körper.

Setzt man bei eng benachbarten Pfeil-Lagen die einzelnen Pfeile entsprechend den beobachteten Atomzahlen in Rechnung, so gibt der eingezeichnete Pfeil \downarrow die Lage des resultierenden Maximums an. Man sieht (Abb. 2), daß die berechneten und beobachteten Interferenzlagen bestens miteinander übereinstimmen. Danach werden die Lagen der Maxima in der Streukurve von amorphem As im wesentlichen von den beiden Abmessungen des Elementar-Tetraeders r_1 und r_3 bestimmt. Wäre die Lage des ersten Maximums in Abb. 2 allein durch die Tetraederkante $r_3 = 3,66 \text{ \AA}$ verursacht, dann müßte nach Tab. 3 das erste Intensitäts-Maximum von amorphem As bei $\sin \vartheta / \lambda = 0,168$ ($d_1 = 2,98 \text{ \AA}$) auftreten. Nun kommt aber das erste Interferenz-Maximum der Funktion $\sin k s r_1 / k s r_1$ mit $r_1 = 2,51 \text{ \AA}$ bei $\sin \vartheta / \lambda = 0,245$ zu liegen, d. h. seine Lage kann u. U. das 1. Intensitäts-Maximum geringfügig nach größeren $\sin \vartheta / \lambda$ -Werten bzw. kleineren d -Werten verschieben, wie es z. Tl. beobachtet wird (vgl. Tab. 1). Dieser Sachverhalt erklärt auch die Anhebung des ersten Maximums in der Streukurve von Abb. 2. Der kürzeste Schichtabstand $r_{K1} \approx 3,80 \text{ \AA}$ mit seinem ersten Interferenz-

¹² L. R. MAXWELL, S. B. HENDRICKS u. V. M. MOSLEY, J. Chem. Phys. 3, 699 [1935].

¹³ H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, Z. Naturforsch. 12 a, 896 [1957].

Kristallines As	1. Koord.		2. Koord.		3. Koord.		4. Koord.		5. Koord.		
	$r_1 \text{ \AA}$	n_1	$r_2 \text{ \AA}$	n_2	$r_3 \text{ \AA}$	n_3	$r_4 = a_{Rh}$	n_4	$r_5 \text{ \AA}$	n_5	
	2,51	3	3,15	3	3,77	6	4,14	6	4,52	3	7,54(6) ...
Präp. I	2,50	2,8			3,85	9,4			$\approx 4,40$		5,89(6) 6,53(6) 7,54(6) ...
Präp. II	2,51	2,7			3,78	9,6			5,75	6,06	4,78(1); 4,91(3); 5,60(6); 5,81(1); 6,09(6); 6,19(6); 6,75(12); 6,93(6); 7,39(6) ...
Präp. III	2,51	3,0			3,88	9,4			$\approx 4,40$		7,24 7,28 9,30
Präp. IV	2,51	2,3	3,20	1,3	3,71		4,10		4,57		
Präp. V	2,51	2,4	3,21	1,1	3,74		4,11		4,59		
RICHTER u. BREITLING ²	2,45	2,8			3,79	8,6			$\approx 4,36$		5,72
	2,46	3,0			3,80	9,1			$\approx 4,37$		5,70
As-Molekül der Dampfphase nach MAXWELL ¹²	2,44	3									
As-Einzelkette v. amorphem As	2,51	3			3,66	4			4,44	2	5,76 6,33 7,32 7,74 9,30

Tab. 2. Atomabstände und Atomzahlen bei Arsen.

Maximum bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,162$ hat dagegen eine geringe Verschiebung des ersten Intensitäts-Maximums nach der entgegengesetzten Richtung zur Folge. Weiter stellt man in Abb. 2 fest, daß sich das zu erwartende schwache Maximum der Interferenzfunktion $\sin k s r_3/k s r_3$ mit $r_3 = 3,66 \text{ \AA}$ bei $\sin \vartheta/\lambda = 0,580$ (vgl. Tab. 3) nicht abzeichnet, in Abb. 3 tritt es dagegen auf. Aus dem Fehlen dieses und der weiteren Maxima von $\sin k s r_3/k s r_3$ ist zu schließen, daß in amorphem As die Tetraeder-Kante bzw. der Tetraeder-Winkel nicht nur kleiner geworden ist, sondern zudem geringfügig in der Größe schwankt. Auch hierdurch ließe sich die variable Lage des ersten Maximums erklären (vgl. Tab. 1).

b) Getemperte Präparate

Die amorphen As-Präparate sind für das Studium des Kristallisationsvorganges sehr geeignet, da in den zugehörigen Atomverteilungskurven die zweite Atomgruppe des Gitters mit $r_{K1} = r_2 = 3,15 \text{ \AA}$ fehlt (vgl. Abb. 4 mit 5 bzw. 6). Aus dem Auftreten dieser Atomgruppe läßt sich die beginnende Kristallisation feststellen sowie der Anteil der kristallinen Komponente abschätzen.

Tempert man die amorphen As-Präparate, dann zeichnen sich neue Maxima, neue Atomabstände, in den zugehörigen Atomverteilungskurven ab. So treten in den Abb. 5 und 6 neue Maxima bei $r \approx 3,15$; $4,14$ und $4,52 \text{ \AA}$ auf. Die ersten beiden Abstände entsprechen nach Tab. 2 den kürzesten Schichtabständen im As-Gitter, wobei $r_{K2} = r_4 = a_{Rh} = 4,14 \text{ \AA}$ mit der Kantenlänge der rhomboedrischen Elementarzelle identisch ist. Der Atomabstand $r_5 = 4,52 \text{ \AA}$ stimmt dagegen mit dem Abstand zum ersten Randatom in der Einzelkette von As überein; er ist in Abb. 4 nur sehr schwach zu beobachten. Die kleinen Maxima für $r > 5 \text{ \AA}$ rühren von Nebenoszillationen her. Diese Maxima sind also nicht reell. Aus den Atomvertei-

lungskurven der Abb. 5 und 6 folgt in aller Deutlichkeit, daß sich bereits unterhalb des Umwandlungspunktes ($T_U = 285^\circ \text{ C}$) das normale As-Gitter in kleinsten Bereichen herausgebildet hat. Diese Kristall-Bereiche mit Abmessungen von etwa 8 \AA sind so klein¹⁴, daß sie sich in den Streudiagrammen der Abb. 1 b und c (getemperte Präparate) nicht als scharfe Linien abheben; sie sind zudem wegen des Fehlens von Kleinwinkel-Streuung in steter Verbindung mit der Kontinuität der regellosen Atomverteilung. In den getemperten Präparaten IV und V liegt also eine gemischte Phase aus kristallinen und amorphen (nicht-kristallinen) Bereichen vor, und zwar beträgt der kristalline Anteil in Präp. V nach Abb. 6 etwa 40%, in Präp. IV ist er nach Abb. 5 sogar noch etwas größer.

Die Streubilder fester amorpher Stoffe spiegeln einen über Raum und Zeit (Aufnahmedauer) gemittelten Ordnungszustand der Atome wider, ähnlich wie die Streudiagramme geschmolzener Metalle. Bei den Metallschmelzen ist es bisher nicht gelungen, kleinste Gitterbereiche mit den Abmessungen der Elementarzelle nachzuweisen; denn in den Metallschmelzen ist der Ordnungszustand beträchtlich geringer als in den festen amorphen Stoffen. Der feste amorphe Körper hat zudem mit dem Gitter den Grundbaustein gemeinsam; er zeigt bei Si, Ge, As, Sb, Se, B_2O_3 u. a. ganz allgemein eine mehr oder weniger ausgeprägte Tendenz zur flächenhaften Verknüpfung des Grundbausteines (Schichtpaket-Struktur von sehr geringer Ausdehnung). Diese Bereiche sind in steter Verbindung mit der Kontinuität der regellosen Atomverteilung (vgl. Abb. 8). Der Einbau von Fremdatomen stabilisiert dabei den amorphen Zustand. Danach ist der feste amorphe Körper als eine „verhinderte Kristallisation“ aufzufassen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für mannigfache Unterstützung dieser Untersuchungen bestens gedankt.

¹⁴ Hierfür sprechen auch die beobachteten Atomzahlen in Tab. 2.