

Die Versuchsexemplare wurden uns freundlicherweise vom Philips-Zentrallaboratorium in Aachen zur Verfügung gestellt. Besonderen Dank schulden wir Herrn Dr. P. SCHNABEL, der die Proben präparierte und die HALL-Effekt-Messungen ausführte. Mit ihm und Herrn Dr. P. GERTHSEN (Aachen) hatten wir interessante Diskussionen, ebenso mit Herrn Prof. Dr. M. KOHLER

(Braunschweig). Die Experimente wurden im Institut für Technische Physik der T.H. Braunschweig durchgeführt. Herrn Prof. Dr. E. JUSTI danken wir herzlich, dies ermöglicht zu haben. Weiterhin danken wir Herrn F. LANGER (T.H.) für seine freundliche Assistenz und Herrn H. VOIGT (PTB) für die angefertigten LAUE-Rückstrahlauflnahmen.

Über Kondensationsversuche mit Arsentrioxyd

Von K. A. BECKER, W. SCHULTZE¹ und I. N. STRANSKI
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Berlin-Dahlem
(Z. Naturforsch. 18 a, 427 [1963]; eingegangen am 2. Februar 1963)

Die beiden kristallinen Modifikationen des polymorphen Arsentrioxyds Arsenolith (As_4O_6) und Claudetit (As_2O_3)_∞ unterscheiden sich in der Kristallstruktur, der Molekulargröße und der Kinetik der Phasenübergänge². Während beim Arsenolith ausschließlich As_4O_6 -Moleküle in die Dampfphase übergehen, verdampft von der Claudetitoberfläche As_2O_3 , As_4O_6 oder ein Gemisch von beiden³. Da die As_2O_3 -Moleköl jedoch instabil ist (Dissoziationsenergie des As_4O_6 ca. 50 kcal/Mol), dimerisiert es durch Wandreaktionen oder bei Zusammenstößen in der Gasphase. SCHULMAN und SCHUMB⁴ fanden daher bei der Sublimation von Claudetit nur Arsenolith. Demgegenüber zeigen die Versuche zur erzwungenen Kondensation des Arsentrioxyds⁵, daß bei einem Angebot energiereicher As_2O_3 - oder As_4O_6 -Moleküle auch polymere Phasen aufgebaut werden können. Unter diesen – dem amorphen Arsenikglas und dem kristallinen Claudetit I oder II – ist aus statistischen Gründen die amorphe Phase bevorzugt. So ist früher bei den Versuchen zur erzwungenen Kondensation stets Arsenikglas erhalten worden. Daß die Bildung von Claudetit durch thermische Aktivierung von Arsenikdampf überhaupt möglich ist, konnte vor kurzem gezeigt werden: bei der Aktivierung an einem ca. 900 °C heißen Palladiumblech wurde neben viel Arsenikglas auch etwas Claudetit gebildet¹. Reproduzierbare Ergebnisse konnten jedoch erst durch systematische Versuche erzielt werden⁶.

Wenn beim Claudetit die Arsentrioxydmoleküle von der Kristalloberfläche in einem ähnlichen energetischen Zustand verdampfen, wie As_4O_6 -Moleküle bei der thermischen Aktivierung einen etwa 700 °C heißen Draht

verlassen, so sollte bei der Kondensation neben Arsenolith auch Arsenikglas gebildet werden können. Die Bildung von Claudetit ist dagegen unwahrscheinlich. Voraussetzung ist, daß die Claudetitsublimation im Hochvakuum durchgeführt wird, um Zusammenstöße in der Gasphase weitgehend zu unterbinden.

Nimmt man dagegen an, daß sich die energetischen Verhältnisse bei der Claudetitverdampfung und der thermischen Aktivierung stark unterscheiden, wird man als Sublimationsprodukt nur Arsenolith erhalten. Zwischen diesen beiden Annahmen sollte experimentell entschieden werden.

Claudetit I wurde zu Pillen gepreßt, im Hochvakuum bei 200 °C von Arsenolith gereinigt oder in Form einzelner Kristalle verwandt. Die Verdampfung wurde ebenfalls im Hochvakuum bei ca. 260 °C durchgeführt. Die Verdampfungsgeschwindigkeit variierte zwischen 1 und 20 γ/sec·cm². In einer Entfernung von 0,5 cm wurde eine Glasfläche auf der gewünschten Kondensationstemperatur gehalten. Die mittlere freie Weglänge der Moleküle blieb unter diesen Umständen noch wesentlich größer als der Abstand Substanz-Kondensationsfläche.

Die Kondensationstemperatur wurde in zahlreichen Versuchen zwischen –196 ° und 100 °C variiert. Wegen der unterschiedlichen Verdampfungskoeffizienten ist bei den hohen Temperaturen nur die Bildung des schwer verdampfenden Arsenikglases zu erwarten, während bei $T < 60$ °C auch Arsenolith kondensieren kann. Tatsächlich wurde bei den hohen Temperaturen kein Kondensat gebildet; bei tieferen erwies sich das Kondensat röntgenographisch, mikroskopisch und durch den Verdampfungskoeffizienten als Arsenolith.

Aus dem negativen Ergebnis der Sublimationsversuche ist zu schließen, daß die Moleküle, die von der Claudetitoberfläche verdampfen, offensichtlich energieärmer sind als die bei 700 °C thermisch aktivierten Arsentrioxydmoleküle, und daß deshalb keine polymere Phase aufgebaut werden kann.

¹ Aus der Diplomarbeit W. SCHULTZE, Freie Universität Berlin 1962.

² K. PLIETH u. I. N. STRANSKI, Z. Phys. 156, 360 [1959].

³ K. A. BECKER, H. J. FORTH u. I. N. STRANSKI, Z. Elektrochem. 64, 373 [1960].

⁴ J. H. SCHULMAN u. W. C. SCHUMB, J. Amer. Chem. Soc. 65, 878 [1943].

⁵ I. N. STRANSKI u. G. WOLFF, Z. Naturforsch. 4 a, 21 [1949]; K. A. BECKER, G. GRAF u. I. N. STRANSKI, Z. phys. Chem., N.F. 30, 76 [1961].

⁶ K. A. BECKER u. R. A. NIESLER, Z. phys. Chem., N.F., im Druck.

