

Die Atomverteilung im glasigen roten Phosphor

XVII. Über Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle

H. KREBS und H. U. GRUBER

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **22 a**, 96—102 [1967]; eingegangen am 28. September 1966)

Using a BRAGG-BRENTANO camera followed by a bent quartz monochromator the scattering intensities of amorphous red phosphorous were determined and converted into the atomic distribution curve. Radiation of various wavelengths ($\text{CuK}\alpha$, $\text{MoK}\alpha$, $\text{AgK}\alpha$) were used. Each phosphorous atom is surrounded by three nearest neighbours at a distance of 2.24 Å and six others at a distance of 3.48 Å. At a distance of 3.48 Å one also finds on the average almost two more atoms with the VAN DER WAALS distance. The bond angle is about 102° . The close range order must be related to that in the lattices of the polyphosphid MePbP_{14} .

An improved procedure for normalization and for the elimination of the COMPTON scattering is given and discussed.

Die Nahordnung in Schmelzen und amorphen Substanzen bestimmt man nach ZERNICKE und PRINS¹ durch FOURIER-Transformation der RÖNTGEN-Streuintensitätskurve in eine radiale Atomverteilungskurve.

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

ϱ = Atomdichte [Atome/Å³]

ϱ_0 = mittlere Atomdichte [Atome/Å³]

r = Abstand von einem beliebigen Bezugsatom [Å]

s = Winkelkoordinate = $(4\pi \sin \vartheta)/\lambda$

λ = Wellenlänge [Å]

ϑ = halber Streuwinkel

f^2 = Atomformfaktor.

Für die Messung der Streuintensitäten wurde eine BRAGG-BRENTANO-Kamera verwendet², bei der die an einem ebenen Präparat gestreute Strahlung über einen gebogenen Quarzkristallmonochromator in die Blende eines Szintillationszählers fällt. Der Strahlengang ist aus Abb. 1 ersichtlich³.

Diese Anordnung ermöglicht eine relativ genaue Bestimmung der Intensitäten, da die Fluoreszenzstrahlung als wesentliche Fehlerquelle völlig ausgeschaltet werden kann. Die vom Monochromator in das Zählrohr übertragenen Harmonischen der Wellenlänge $\lambda(\text{K}\alpha)$ werden durch einen nachgeschalteten Impulshöhendiskriminator eliminiert.

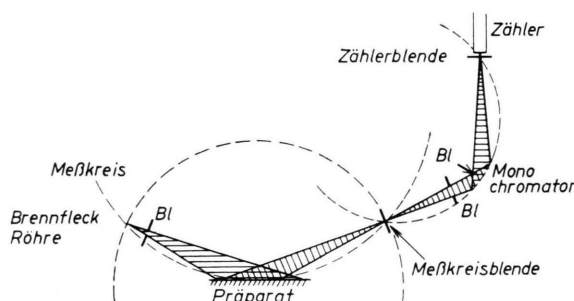


Abb. 1. Strahlengang der BRAGG-BRENTANO-Kamera.

Bei der Untersuchung des amorphen roten Phosphors wurden wesentlich zwei Fehlerquellen studiert, deren Berücksichtigung durch die verbesserte Meßgenauigkeit erforderlich wurde:

1. Die COMPTON-Streuung,
2. Die Normierung.

1. Compton-Streuung

Die relativ leichte Bindung der Außenelektronen ermöglicht Impuls- und Energieaustausch zwischen den Elektronen und den RÖNTGEN-Lichtquanten. Dem Energieverlust ΔE der RÖNTGEN-Quanten entspricht im wellenmechanischen Bild gemäß der EINSTEINschen Beziehung eine Wellenlängenzunahme der einfallenden Strahlung

$$\Delta\lambda = h c / \Delta E, \quad (2)$$

h = PLANCKsches Wirkungsquant, c = Lichtgeschwindigkeit.

¹ F. ZERNICKE u. A. PRINS, Z. Phys. **41**, 184 [1927].

² R. BRILL u. H. KREBS, Naturwiss. **32**, 75 [1944].

³ H. KREBS, H. WEYAND u. M. HAUCKE, Angew. Chem. **70**, 468 [1958].



Nach COMPTON berechnet sich $\Delta\lambda$ zu

$$\Delta\lambda = 2 f_c \sin^2 \vartheta, \quad (3)$$

$f_c = h/m_0 c$ = COMPTON-Wellenlänge, m_0 = Ruhemasse des Elektrons.

Die Wellenlängenänderung ist nur abhängig vom Streuwinkel ϑ , unabhängig von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung.

Die COMPTON-Strahlung ist inkohärent und daher nicht interferenzfähig. Sie verursacht einen kontinuierlichen Streuuntergrund, dem sich die kohärenten Streuteile überlagern. Das Verhältnis der inkohärent und kohärent gestreuten Intensitäten nimmt mit fallender Ordnungszahl der Elemente zu und wird im Fall des Phosphors so groß, daß eine Vernachlässigung der COMPTON-Streuung nicht mehr möglich ist.

Eine eingehende Untersuchung ergab, daß bei der verwendeten experimentellen Anordnung vier Faktoren die Intensität der vom Zähler aufgenommenen COMPTON-Streuung bestimmen:

- 1.1 Übertragungsbreite des Monochromators,
- 1.2 Wellenlänge der verwendeten RÖNTGEN-Strahlung,
- 1.3 Blendenweiten von Zählrohr- und Meßkreisblende,
- 1.4 Lage des Energiekanals im Diskriminator.

1.1 Unter der Übertragungsbreite des Monochromatorkristalls soll in dieser Arbeit der Wellenlängenbereich $\Delta\lambda$ verstanden werden, den der Kristall infolge seines begrenzten spektralen Auflösungsvermögens und des nicht parallelen Strahlungsganges von einem strichförmigen Fokus weißen RÖNTGEN-Lichts überträgt, der sich im Fokussierungsabstand des Monochromators für die Wellenlänge $\lambda(K\alpha)$ befindet. Ist das Intervall $\Delta\lambda$ bekannt, so kann über die COMPTON-Beziehung (3) berechnet werden, bis zu welchem Streuwinkel ϑ die um $\Delta\lambda$ verschobene COMPTON-Intensität vom Monochromator ins Zählrohr übertragen wird.

Die Übertragungsbreite kann näherungsweise nach folgendem Verfahren bestimmt werden.

Der 111-Reflex eines eben geformten Präparates aus frisch reduziertem und entspanntem Kupferpulver wird auf die annähernd geschlossene Meßkreisblende abgebildet und so eine näherungsweise monochromatische strichförmige Lichtquelle geschaffen. Der Fokus des Monochromatorkristalls für die Wellenlänge $\lambda(K\alpha)$ wird nun durch Drehung des Mono-

chromators in kleinen Winkelschritten $\Delta\varphi$ über die Meßkreisblende bewegt und der Intensitätsverlauf über dem Drehwinkel aufgenommen (Abb. 2). Das Intensitätsverhältnis $I_{\Delta\varphi}/I_{\max}$ gestattet nun die Aussage, daß Strahlung der Wellenlänge $\lambda(K\alpha)$ bei einer Verschiebung $\Delta\varphi$ aus der genauen Reflexionsstellung φ_0 noch zu

$$a [\%] = 100 \cdot I_{\Delta\varphi}/I_{\max}$$

vom Monochromatorkristall übertragen wird. Dar- aus läßt sich schließen, daß Strahlung der Wellenlänge $\lambda + \Delta\lambda$, deren genauer Reflexionswinkel am Kristall $\varphi_0 + \Delta\varphi$ beträgt, unter dem Winkel φ_0 noch zu $a [\%]$ übertragen wird. Den Zusammenhang zwischen $\Delta\varphi$ und $\Delta\lambda$ liefert die BRAGGSche Beziehung

$$\lambda = 2 d \sin \varphi, \quad (4 a)$$

$$\Delta\lambda \approx 2 d \cos \varphi \Delta\varphi, \quad (4 b)$$

d = Gitterabstand der reflektierenden Netzebenen-schar.

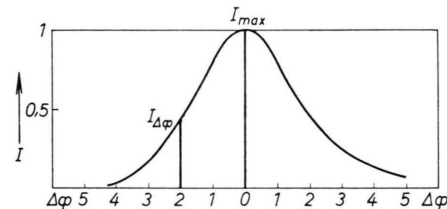


Abb. 2. Intensitätsverteilung einer strichförmigen RÖNTGEN-Lichtquelle (MoK α) in Abhängigkeit vom Drehwinkel $\Delta\varphi$ am Monochromator.

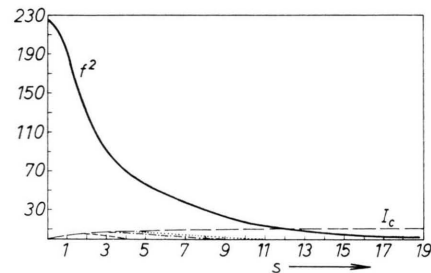


Abb. 3. f^2 = Atomformfaktor des amorphen roten Phosphors (International Tables, Bd. III, S. 202). I_c = Theoretischer Wert der COMPTON-Intensität (SAGEL, Tabellen zur RÖNTGEN-Strukturanalyse 1958, S. 165). Vom Monochromator infolge der Übertragungsbreite übertragene COMPTON-Intensität bei Verwendung von CuK α -Strahlung — — — — —, MoK α -Strahlung — · — · — ·, AgK α -Strahlung · · · · ·

Aus der COMPTON-Beziehung (3) ist bekannt, bei welchem Streuwinkel ϑ die Wellenlängenverschiebung gerade $\Delta\lambda$ ist. Man kann so zu jedem Streuwinkel ϑ angeben, welcher Bruchteil des theoreti-

schen Werts der COMPTON-Streuung vom Monochromatorkristall übertragen wird. Abb. 3 zeigt den so abgeschätzten Anteil der COMPTON-Streuung für $\text{CuK}\alpha$, $\text{MoK}\alpha$, $\text{AgK}\alpha$ am Beispiel des roten amorphen Phosphors.

1.2 Aus Abb. 3 ist ersichtlich, daß der Einfluß der COMPTON-Intensität wesentlich von der Wellenlänge der Strahlung abhängt. Dies hat seinen Grund darin, daß der Bruchteil der vom Monochromatorkristall übertragenen COMPTON-Streuung lediglich von der Wellenlängenverschiebung $\Delta\lambda$ und damit vom Streuwinkel ϑ abhängt, wohingegen der Verlauf der kohärent gestreuten Intensität von

$$s = (4 \pi \sin \vartheta) / \lambda$$

abhängig ist.

1.3 Bei dem verwendeten Meßverfahren wird die ganze Präparatoberfläche bestrahlt. Der Monochromator überträgt jedoch die $\text{K}\alpha$ -Strahlung nur eines Teils der bestrahlten Präparatoberfläche, weil die Monochromatordivergenz begrenzt ist (Max.: 2°). Die Reflexionsbedingung am Monochromator wird jedoch auch noch für Strahlung erfüllt, deren Wellenlänge um $\Delta\lambda$ gegenüber $\lambda(\text{K}\alpha)$ verschoben ist und

welche von anderen Bereichen der Präparatoberfläche kommt, sofern Meßkreisblende und Zählrohrblende genügend weit geöffnet sind (Abb. 4). Das bedeutet, daß die COMPTON-Streuung so lange vom Monochromator ins Zählrohr übertragen wird, bis der Fokus des gekrümmten Monochromatorkristalls für die Wellenlänge $\lambda + \Delta\lambda$ an den Rand der Blende gewandert ist.

Abb. 5 zeigt den Verlauf zweier Messungen, von denen eine mit weit (2 mm) und die andere mit

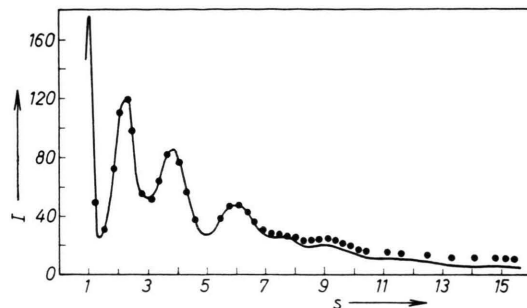


Abb. 5. Intensitätsverlauf des roten amorphen Phosphors bei Messung mit enger (1/10 mm, —) und mit weiter (2 mm, ●●●●) Meßkreis- und Zählrohrblendenweite.

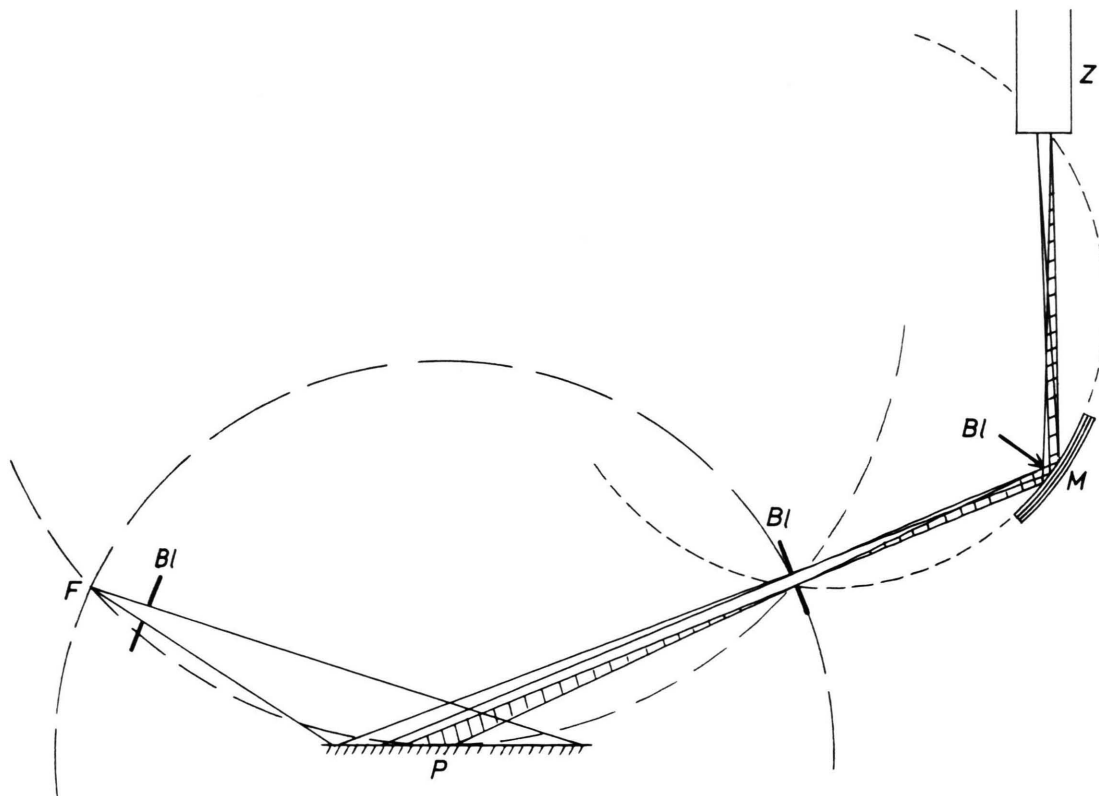


Abb. 4. Strahlengang bei großer Meßkreis- und Zählrohrblendenweite.

wenig geöffneter (1/10 mm) Meßkreisblende vorgenommen wurde. Die Kurven wurden so aufeinander normiert, daß die Intensität des ersten Maximums übereinstimmt, weil bei kleinen Winkeln die COMPTON-Streuung in beiden Fällen völlig übertragen wird. Bei den Messungen wurde MoK α -Strahlung verwendet. Bei $s = 6$ ($\vartheta \approx 20^\circ$) beginnen die Messungen voneinander abzuweichen. Damit ist gezeigt, daß die COMPTON-Streuung auch bei enger Blende bis $\vartheta = 20^\circ$ vollständig mitgemessen wurde. Berechnet man das Intensitätsverhältnis der beiden Messungen bei großem Streuwinkel, so entspricht dies näherungsweise dem theoretisch zu erwartenden Verhältnis

$$\frac{I_{\text{enge Blende}}}{I_{\text{weite Blende}}} = \frac{I_{\text{kohärent}}}{I_{\text{kohärent}} + I_{\text{COMPTON}}} = 0,32.$$

Die unter Berücksichtigung der Übertragungsbreite des Monochromators und der Blendenweite korrigierte COMPTON-Streuung ist in Abb. 6 im Vergleich zur unabhängigen Atomstreuung f^2 dargestellt.

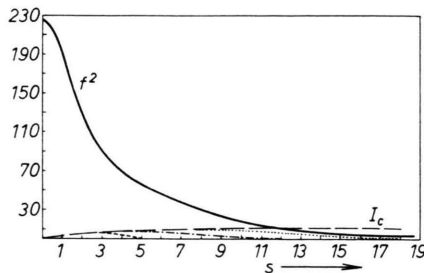


Abb. 6.

f^2 = Atomformfaktor des amorphen roten Phosphors,
 I_c = Theoretischer Wert der COMPTON-Intensität.

Vom Monochromator infolge Übertragungsbreite und der bei der Messung verwendeten Blendenweiten (2/10 mm) übertragene COMPTON-Intensität bei Verwendung von
 CuK α -Strahlung — — — — —,
 MoK α -Strahlung — · — · — ·,
 AgK α -Strahlung · · · · ·.

1.4 Die Kanalbreite des Diskriminators wird bei den Messungen am besten so eingestellt, daß eine evtl. vom Zähler registrierte COMPTON-Streuung vollständig mitgemessen wird. Andernfalls würde die Abschätzung des Einflusses der COMPTON-Streuung sehr unübersichtlich werden.

2. Normierung

Die gemessenen Intensitätskurven wurden hinsichtlich Nulleffekt, Leerstreuung, COMPTON-Streuung und Polarisationsfaktor korrigiert. Zur Berechnung der Funktion

$$F(s) = s \cdot (I_{\text{kor}} - f^2) / f^2 \quad (5)$$

müssen die in relativen Einheiten gemessenen Intensitäten an theoretische Atomformfaktoren angepaßt werden. Die Normierung ist schwierig, weil sie eine bezüglich sämtlicher verfälschender Einflüsse exakt korrigierte Intensitätsverteilung voraussetzt. Dies ist jedoch auch bei großem meßtechnischen Aufwand kaum zu verwirklichen. Hinzu kommt, daß in der Literatur in zunehmendem Maße nach verschiedenen Methoden berechnete Atomformfaktoren bereitgestellt werden, die sich zum Teil nicht unerheblich unterscheiden. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurde die Normierung mittels eines graphischen Verfahrens vorgenommen, das nicht theoretische, sondern empirische, der Messung angepaßte Atomformfaktoren verwendet. Das Verfahren lehnt sich an Arbeiten von HOSEMAN und SCHOKNECHT⁴ zur Bestimmung von Atomformfaktoren aus experimentellen Daten an. Ihm liegt die Überlegung zugrunde, daß nach dem Energieerhaltungssatz das Integral über den ganzen reziproken Raum der an N Atomen gestreuten kohärenten Intensitäten gleich dem Integral der unabhängigen Atomstreuung ist.

$$\int \int \int_{\mathbb{R}} I'_{\text{koh}} d\tau = N \int \int \int_{\mathbb{R}} f^2 d\tau, \quad (6a)$$

$$d\tau = 4\pi s^2 ds, \quad I_{\text{koh}} = I'_{\text{koh}} / N,$$

$$N = \text{Zahl der streuenden Atome},$$

$$\int_0^\infty s^2 I_{\text{koh}} ds = \int_0^\infty f^2 s^2 ds. \quad (6b)$$

Man trägt die Funktion $Q(s) = I_{\text{koh}} \cdot s^2$ über s auf und bildet eine mittlere Funktion $\bar{Q}(s)$ so, daß gilt:

$$R = \bar{R}; \quad (7)$$

wobei $R = \int Q(s) ds$ und $\bar{R} = \int \bar{Q}(s) ds$.

Daraus ergibt sich:

$$\bar{Q}(s) = f^2 \cdot s^2. \quad (8)$$

Die Interpolation wird praktisch möglich durch die Aussage der WILSONschen Statistik⁵, daß die Flächengleichheit auch innerhalb kleinerer Bereiche gewährleistet ist.

Ein großer Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß eventuell nicht berücksichtigte Fehler näherungsweise eliminiert werden. Angenommen, der Intensitätsverlauf sei mit einer Fehlerfunktion $q(s)$ multipliziert,

⁴ R. HOSEMAN u. G. SCHOKNECHT, Z. Naturforschg. **12 a**, 932, 983 [1957].

⁵ A. J. C. WILSON, Acta Cryst. **2**, 318 [1949].

die sich mit wachsendem s nur langsam und stetig ändert

$$I'_{\text{koh}} = q(s) \cdot I_{\text{koh}}. \quad (9)$$

Das Verfahren liefert dann nach (6 b)

$$\int_0^\infty q(s) \cdot s^2 \cdot I_{\text{koh}} \cdot ds = \int_0^\infty q(s) s^2 \cdot f^2 ds. \quad (10)$$

Bildet man die Funktion $F(s)$, so ergibt sich

$$F(s) = s \frac{q(s) \cdot I_{\text{koh}} - q(s) \cdot f^2}{q(s) \cdot f^2} = s (I_{\text{koh}} - f^2) / f^2. \quad (11)$$

Der Einfluß der verfälschenden Funktion $q(s)$ entfällt.

So wird z. B. der Fehler, der durch den geringen Absorptionsfaktor ($\mu \approx 17$ für MoK α) und die damit bedingte variable Eindringtiefe verursacht ist, weitgehend eliminiert.

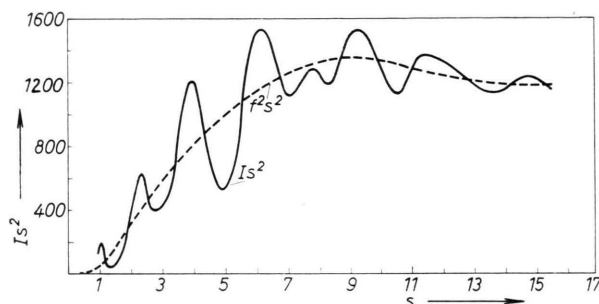


Abb. 7. Normierungskurve für die Messung mit MoK α -Strahlung.

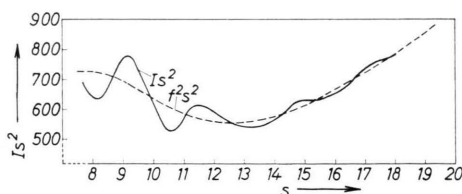


Abb. 8. Normierungskurve für die Messung mit AgK α -Strahlung.

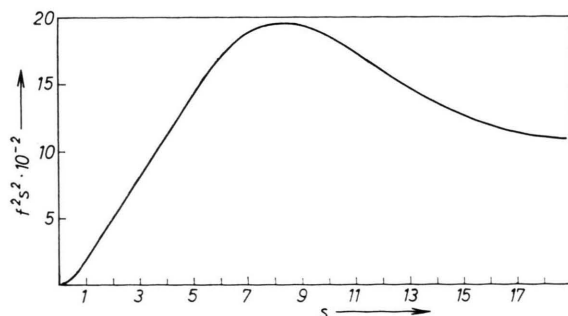


Abb. 9. $f^2 s^2$ -Kurve nach theoretischen Werten von f^2 .

Abb. 7 und 8 zeigen die Normierungskurven für die Messungen mit Strahlung der Wellenlänge MoK α und AgK α . Zur Ermittlung des Verlaufs bei kleinen s -Werten (0–1,5) wurden theoretische Werte des Atomformfaktors verwendet. In Abb. 9 ist zum Vergleich die Funktion $f^2 s^2$ mit theoretischen f^2 -Werten gezeichnet.

3. Meßergebnisse und ihre Diskussion

Der bei den Messungen verwendete amorphe rote Phosphor wurde aus gereinigtem weißem Phosphor durch dreitägiges Tempern bei 330 °C gewonnen. Die der Rechnung zugrunde gelegten Intensitätskurven sind in Abb. 10, 11 und 12 dargestellt. Der Betrag, der für die COMPTON-Streuung abgezogen wurde, ist jeweils gestrichelt eingezeichnet.

Die Entwicklung des FOURIER-Integrals mit wachsendem s wurde in Intervallen von $\Delta s = 0,1$ auf dem Digitalrechner ER 56 der Firma Standard Elektrik Lorenz AG durchgeführt. Für jeden Para-

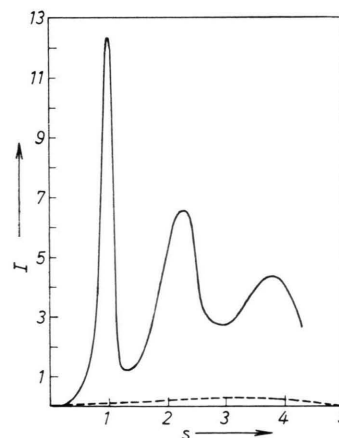


Abb. 10. Intensitätsverteilung mit Cu-K α -Strahlung und Anteil der berücksichtigten Compton-Intensität (— — —).

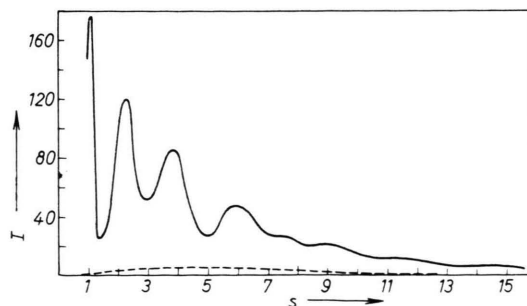


Abb. 11. Intensitätsverteilung mit Mo-K α -Strahlung und Anteil der berücksichtigten Compton-Intensität (— — —).

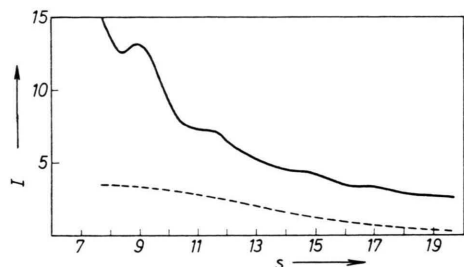


Abb. 12. Intensitätsverteilung mit Ag-K α -Strahlung und Anteil der berücksichtigten Compton-Intensität (— — —).

meterwert r wurden die Integrationskurven gezeichnet. Sie verliefen im Bereich großer s (17–20) ziemlich konstant, so daß der Endwert des Integrals unkorrigiert für die Berechnung der Atomverteilungskurve verwendet werden konnte⁶. Die so erhaltene Atomverteilungskurve des amorphen roten Phosphors ist in Abb. 13 wiedergegeben.

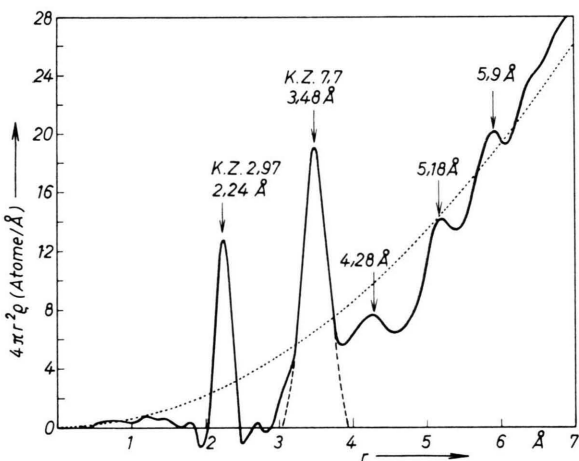


Abb. 13. Atomverteilungskurve des roten amorphen Phosphors. $4\pi r^2 Q_0$.

3.1 Fehlerdiskussion: Ein Kriterium für die Güte der Atomverteilungskurve ist ihr Verlauf bei kleinen r -Werten ($0 - 2$ Å), der theoretisch Null sein müßte. Man beobachtet in diesem Bereich kleine Oberwellen von ca. $\Delta r = 0,3$ Å Schwingungsweite, welche sich eindeutig auf den Abbrucheffect zurückführen lassen.

In Tab. 1 sind die Lagen der in der Atomverteilungskurve vorliegenden Nebenmaxima denen gegenübergestellt, die sich aus der Lage der Koordinationsmaxima und aus der oberen Integrations-

$r_{th}(1. \text{Max.})$ [Å]	$r_{th}(2. \text{Max.})$ [Å]	$r_{exp.}$ [Å]
	3,088	
	2,774	
	2,460	
	2,146	
1,848	1,832	1,80
1,534	1,512	1,50
1,220	1,204	1,20
0,906	0,890	0,85
0,592	0,576	
0,278	0,260	

Tab. 1. $r_{th}(1. \text{Max.})$ = theoretische Lage der Nebenmaxima vom 1. Hauptmaximum herrührend; $r_{th}(2. \text{Max.})$ = desgl., vom 2. Hauptmaximum herrührend; $r_{exp.}$ = experimentelle Werte.

grenze s_{max} berechnen⁶. Zufälligerweise fallen die Nebenmaxima bezüglich beider Koordinationsmaxima bei $r_1 = 2,24$ Å und $r_2 = 3,48$ Å für Werte von $r < 2$ Å annähernd zusammen. Die Maxima für $r > 4$ Å sind nicht auf den Abbrucheffect zurückzuführen.

Sieht man von diesen Oberwellen ab, so bleibt im Bereich von $r = 0,3 - 1,6$ Å ein breites Maximum übrig. Transformiert man dieses in die Intensitätsverteilungskurve zurück, so ergibt sich eine fehlerhafte Bestimmung im Bereich $s = 1,5 - 2$. Diese ist nun bei den vorliegenden Messungen zu erwarten, da aus Gründen der Intensitätserhöhung keine SOLER-Slits verwendet wurden.

Aus der Divergenz des Strahlengangs resultiert eine sogen. besenförmige Verbreiterung der Intensitätsmaxima im Bereich kleiner Winkel ($\theta < 15^\circ$), die nun gerade im ansteigenden Teil des zweiten Intensitätsmaximums bei $s = 1,5 - 2$ besonders stark ist. Zwar spielt diese Verbreiterung beim ersten Intensitätsmaximum auch eine Rolle, jedoch ist dieses Maximum trotz der Verbreiterung noch so schmal, daß es bei der Integration kaum ins Gewicht fällt. Im dritten Intensitätsmaximum ($s \approx 4$) ist die besenförmige Verbreiterung im Vergleich zur Halbwertsbreite des Maximums schon vernachlässigbar klein.

Die Verschiebung der Intensitäten zu kleineren Winkeln durch die besenförmige Verbreiterung bewirkt grundsätzlich eine Verschiebung der Hauptmaxima in der Atomverteilungskurve zu größeren r -Werten. Bei der vorliegenden Messung ist dies kaum zu erwarten, da die besenförmige Verbreiterung nur im Bereich des ersten und zweiten Maximums eine Rolle spielt, wobei, wie oben erwähnt, der Einfluß des ersten Intensitätsmaximums auf die Maxima der Atomverteilungskurve sehr gering ist. Es kann jedoch gesagt werden, daß die in der Atom-

⁶ R. HOSEMAN, K. LEMM u. H. KREBS, Z. Phys. Chem. Frankfurt **41**, 121 [1964].

verteilungskurve gefundenen Abstände der Maxima eher ein wenig zu groß als zu klein gefunden werden. Der Fehler der gefundenen Atomabstände wird auf $(\pm) 0,02 \text{ \AA}$ geschätzt.

3.2 Deutung der Atomverteilungskurve: Die Atomverteilungskurve zeigt Maxima bei $r_1 = 2,24 \text{ \AA}$ mit einer Koordinationszahl von 2,97 und bei $r_2 = 3,48 \text{ \AA}$ mit einer Koordinationszahl von 7,7. Überraschend erschien der relativ große Atomabstand von $2,24 \text{ \AA}$, erwartet man doch aus den PAULINGschen Atomradien⁷ einen Abstand von $2,18 \text{ \AA}$. Dieser Abstand wurde auch von HULTGREN, WARREN und GINGRICH⁸ im schwarzen Phosphor gefunden. Kürzlich sind jedoch die Atomlagen im schwarzen Phosphor neu bestimmt worden⁹. Danach haben zwei Atome einen Atomabstand von $d_1 = 2,224 \text{ \AA}$ und ein Atom den Abstand $d_1' = 2,244 \text{ \AA}$. Die Übereinstimmung ist somit befriedigend. Ältere Bestimmungen¹⁰ der Atomverteilungskurve ergeben jedoch für d_1 einen Abstand von $d_1 = 2,29 \text{ \AA}$, während der zweite Abstand von $d_2 = 3,48 \text{ \AA}$ mit dem jetzt gefundenen übereinstimmt.

Das Koordinationsmaximum bei $3,48 \text{ \AA}$ entspricht dem Abstand übernächster Atome. Aus den Abständen berechnet sich ein Bindewinkel von 102° , wie er auch im schwarzen Phosphor vorliegt. Jedes Atom des dreibindigen Phosphors besitzt sechs übernächste Nachbarn. Aus der Atomverteilungskurve kann daher geschlossen werden, daß noch bis zu zwei weitere Atome im VANDER WAALSSchen Abstand von ca. $3,48 \text{ \AA}$ zum Bezugsatom stehen. Im Gitter des schwarzen Phosphors besitzt jedes Atom vier Nachbarn mit den VANDER WAALSSchen Abständen: $d_2 = 3,592 \text{ \AA}$ (2 Atome) und $d_2' = 3,801 \text{ \AA}$ (2 Atome)⁹.

Es scheidet somit die Annahme aus, daß der rote

amorphe Phosphor eine Schichtstruktur besitzt. Vielmehr dürften in ihm röhrenförmige Moleküle vorliegen, welche denen verwandt sind, die man in den Polyphosphiden der Form MePbP_{14} mit $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ gefunden hat^{11, 12}. Eine Packung dieser Gebilde hat zwangsläufig zur Folge, daß die Zahl der Nachbarn im VANDER WAALSSchen Abstand gering sein muß.

Die Annahme röhrenförmiger Molekeln wird auch durch die Tatsache bestätigt, daß in den Molekeln des HgPbP_{14} mittlere Abstände der Phosphoratome von $d_3 = 4,3 \text{ \AA}$, $d_4 = 5,2 \text{ \AA}$, $d_5 = 6,0 \text{ \AA}$ vorkommen, welche den im amorphen roten Phosphor gefundenen Abständen von $d_3 = 4,28 \text{ \AA}$, $d_4 = 5,18 \text{ \AA}$ und $d_5 = 5,9 \text{ \AA}$ recht gut entsprechen.

In der Zwischenzeit wurde die Struktur des HITTORFSchen Phosphors¹³ ermittelt. Die mittleren Atomabstände wurden dort zu $2,219 \text{ \AA}$ und zu $3,460 \text{ \AA}$ und ein mittlerer Bindewinkel zu $100,9^\circ$ bestimmt, was mit den hier gefundenen Werten gut übereinstimmt. Auch entspricht die Abstandsstatistik im HITTORFSchen Phosphor weitgehend den in dieser Arbeit gefundenen Resultaten. Selbst die kleine Schulter des 2. Maximums in der Atomverteilungskurve des amorphen Phosphors bei ca. 3 \AA mit einer Fläche, die 0,4 Atomen entspricht, wird als reell bestätigt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung sind wir für die Bereitstellung von Apparaten und für finanzielle Unterstützung zu besonderem Dank verpflichtet. Herrn Dipl.-Chem. H. THURN danken wir für die Anfertigung des Programms zur Berechnung des FOURIER-Integrals.

⁷ L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

⁸ R. HULTGREN, N. S. GINGRICH u. B. E. WARREN, J. Chem. Phys. **2**, 351 [1935].

⁹ A. BROWN u. ST. RUNDQUIST, Acta Cryst. **19**, 684 [1965].

¹⁰ C. D. THOMAS u. N. S. GINGRICH, J. Chem. Phys. **6**, 659 [1938].

¹¹ H. KREBS u. TH. LUDWIG, Z. Anorg. Allg. Chem. **294**, 257 [1958].

¹² H. KREBS, K. H. MÜLLER, G. ZÜRN u. I. PAKULLA, Angew. Chem. **67**, 542 [1955].

¹³ H. THURN u. H. KREBS, Angew. Chem., im Druck.