

# Studium der Ultrarotspektren verschiedener Modifikationen des Arsen(III)-oxids

D. LEŽAL und I. SRB

*Institut für Radiotechnik und Elektronik, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag*

Eingegangen am 5. Februar 1970

In revidierter Form am 23. November 1970

*Gewidmet Herrn Prof. Ing. Dr. RNDr. F. Petřů, DrSc., zu seinem 65. Geburtstag*

Es wurden die Ultrarotabsorptionsspektren des Arsen(III)-oxids in verschiedenen morphologischen Zuständen und bei Anwendung einer verschiedenartigen Herstellungstechnik der Proben einem Studium unterzogen. Dabei wurden charakteristische Absorptionsbanden für die kubische (reguläre), monokline und glasige Modifikation des Arsen(III)-oxids im Spektralbereich bis  $250\text{ cm}^{-1}$  resp.  $400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Es hat sich gezeigt, daß die Technik der KBr-Tabletten in diesem Falle nicht geeignet ist, denn es kommt dabei zu einer Interaktion der beiden Stoffe unter Entstehung einer parasitischen Bande bei  $630\text{ cm}^{-1}$ . Es wurden die minimale Temperatur und Zeitdauer bei der Darstellung der reinen glasigen Form des Arsen(III)-oxids und die Bedingungen der Rekristallisation festgestellt. Aus der Gegenüberstellung der Absorptionsspektren kann der Schluß gefolgert werden, daß sich die Nahordnung der glasigen Form mehr der monoklinen Modifikation nähert, was in logischer Übereinstimmung damit steht, daß diese beiden Formen Hochtemperaturformen darstellen.

The infrared absorption spectra of arsenic trioxide present in various morphological states were investigated by using different techniques of sample preparation. The characteristic absorption bands were found in the spectral regions of  $250\text{ cm}^{-1}$  or  $400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  for the cubic, monoclinic, and glassy modification of arsenic trioxide. It was shown that the technique of KBr pellets was not suitable in this case since an interaction of both substances took place under formation of a parasitic absorption band at  $630\text{ cm}^{-1}$ . The minimum temperature and time necessary for the formation of the pure glassy modification of arsenic trioxide as well as the conditions of recrystallization were established. It may be deduced on the basis of absorption spectra comparison that the short range order of the glassy form rather resembles the monoclinic modification what is in logical agreement with the fact that these both forms are high-temperature modifications.

In den Ultrarotspektren der Chalkogenidgläser mit einem Gehalt an Arsen, insbesondere im System  $\text{Se}-x\text{ Atom}\% \text{ As}$ , werden in bestimmten Fällen Absorptionsbanden bei  $630$  und  $800\text{ cm}^{-1}$  sichtbar. In früheren Arbeiten wurde die Absorptionsbande bei  $630\text{ cm}^{-1}$  einer eigenen Schwingung der Bindung  $\text{As}-\text{Se}$  [1] zuerkannt, indessen hat eine weitere Forschung den Nachweis erbracht, daß es sich dabei

um eine parasitische Absorption handelt, die durch oxidische Verunreinigungen, im gegebenen Falle durch  $\text{As}_2\text{O}_3$  verursacht wird. Zwecks Klarstellung dieser Frage wurde dem Studium der Ultrarotspektren sämtlicher Modifikationen des Arsen(III)-oxids, das in drei morphologisch unterschiedlichen Zuständen auftritt [2], unsere Aufmerksamkeit zugewandt. Zwei dieser Formen sind kristallisch — die kubische Form (der sog. Arsenolith) und die monokline (der sog. Claudetit), während die dritte Form glasig ist.

In den bislang publizierten Arbeiten und in den Ultrarotspektren kann man viele Widersprüche vorfinden. Die Mehrheit der Autoren unterscheiden die verschiedenen morphologischen Modifikationen des  $\text{As}_2\text{O}_3$  nicht und befassen sich lediglich mit der kubischen Form. Am eingehendsten studierte *Čeremisinov* [3, 4] das Ultrarotspektrum des Arsen(III)-oxids. In seinen Arbeiten führt er die Ultrarotspektren der vermeintlich kubischen und glasigen Modifikation an und auf Grund deren Übereinstimmung gelangt er zur Schlußfolgerung, daß auch die Anordnung der Moleküle in den beiden Zuständen identisch ist.

Mit der Messung der Ultrarotspektren des kubischen, monoklinen und glasigen Arsen(III)-oxids beschäftigten sich *Borgen* und *Krogh-Moe* [6]. In ihrer Arbeit führen sie analoge Schlußfolgerungen an wie *Čeremisinov* [3, 4] und *Sidorov* [5].

Demgegenüber gelangen *Becker* u. Mitarb. [7] und ebenso *Bötticker* u. Mitarb. [8], welche röntgenographisch die verschiedenen Morphologien des Arsen(III)-oxids einem Studium unterworfen haben, zur Schlußfolgerung, daß die Nahordnung der glasigen Modifikation besser dem Modell der monoklinen Modifikation entspricht. Zu einer analogen Anschauung neigen ebenfalls *Remy* [9], *Cotton* und *Wilkinson* [10], sowie *Náray-Szabó* [11].

Eine Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse wird in Tabelle 1 angeführt. Hier werden der Vollständigkeit der Angaben halber in der Literatur die kristallographische Form  $\text{As}_2\text{O}_3$ , die Meßtechnik und die Lage der Absorptionsbanden resp. deren Intensität angeführt.

Aus der Tabelle wird eine gewisse Übereinstimmung der Ergebnisse bei der Zeile 1 bis 8, d. i. beim kubischen  $\text{As}_4\text{O}_6$  mittels der Meßtechnik in Nujol offensichtlich.

Eine analoge Übereinstimmung kann man bei den Zeilen 9 bis 13 bei der Messung des kubischen  $\text{As}_4\text{O}_6$  in gepreßten KBr-Tabletten beobachten. Der Unterschied im Ultrarotspektrum des kubischen  $\text{As}_4\text{O}_6$  geht aus der Anwendung dieser beiden Meßmethodiken hervor. Bei der Messung in KBr-Tabletten taucht im Ultrarotspektrum eine Absorptionsbande um  $630\text{ cm}^{-1}$  auf, die bei der Messung der gleichen Modifikation in Nujol nicht in Erscheinung tritt. Eine noch größere Diskrepanz in den publizierten Ergebnissen zeigt sich bei der Messung der glasigen Modifikation des  $\text{As}_2\text{O}_3$  gemäß der Technik in Nujol und in KBr-Tabletten. Das Ultrarotspektrum des monoklinen  $\text{As}_2\text{O}_3$  wurde nur einmal publiziert, weshalb es nicht möglich war Vergleiche anzustellen.

Unsere Arbeit wird sich also mit den folgenden Problemen befassen:

- a) mit der kritischen Bewertung der Messungsergebnisse der Ultrarotspektren des kubischen  $\text{As}_4\text{O}_6$  mittels der Technik in Nujol und in KBr-Tabletten;
- b) mit der Herstellung des glasigen  $\text{As}_2\text{O}_3$ , mit den Bedingungen dessen Synthese und Rekristallisation, und mit der Bestimmung des Ultrarotabsorptionsspektrums;
- c) mit der Herstellung des monoklinen  $\text{As}_2\text{O}_3$  und mit der Bestimmung dessen Absorptions-Ultrarotspektrums.

Tabelle 1

Übersicht über die Ultrarotabsorptionsbanden des Arsen(III)-oxids gemäß verschiedener Autoren

Nr.	Literatur	Form As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Meß- methode	Absorptionsbanden [cm <sup>-1</sup> ]									
1	[3, 4]	kubisch	Nujol	340 st	479 st	802 sst	842 st	1041 s	1152 ss				
2	[21]	kubisch	Nujol	340 st	475 st								
				355 Sch	500 Sch								
3	[18]	kubisch	Nujol	349 sst	480 st	805 sst	845 Sch						
					490 Sch								
4	[5]	kubisch	Nujol		488 st	802 sst	842 st	1041 s	1152 ss				
5	[19]	kubisch*	Nujol**	252 m	278 s	347 m	800 st	838 Sch	1038 s				
6	[13]	kubisch*	Nujol				800 sst	840 Sch	1050 s				1150 ss
7	[17]	kubisch*	Nujol				803 sst	840 Sch	1040 ss				
8	[12]	kubisch*	Nujol				800 sst						
9	[16]	kubisch	KBr		475 st		800 sst	840 Sch	1050 s				
10	[6]	kubisch	KBr		480 m	590 m	795 sst	830 Sch	920 w	1045 m		1150 s	1260 s
									980 w				
							796 sst	842 m	934 ss	1042 m			
11	[22]	kubisch	KBr				814 st	915 ss	982 ss				
12	[14]	kubisch*	KBr		476 m	595 m	800 st			1050 ss			
13	[20]	kubisch*	KBr		490 m	620 sst	810 sst			1050 s			
14	[3, 4]	glasig	Nujol	333 m	488 m		802 sst	842 Sch					
15	[13]	glasig	Nujol		480 st		800 sst	840 Sch	920 w	1050 m		1150 s	
16	[5]	glasig	Nujol		488 st		802 sst	842 st	920 ss	1041 s		1152 ss	1265 ss
17	[15]	glasig	KBr			630 sst	800 st		980 m		1100 s		
18	[6]	glasig	KBr				795 sst			1060 s			
19	[6]	glasig	KBr				795 sst			1040 m			1260 s
20	[22]	glasig	Folie				798 st	823 m		1047 s			
								839 m					
21	[6]	monoklin	KBr				820 sst	850 st			1090 s	1140 ss	

\* Die Form wird nicht angeführt, lediglich unsere Anschauung.

\*\* Die Meßmethode wird nicht angeführt, lediglich unsere Anschauung.

sst — sehr stark, st — stark, m — mittel, s — schwach, ss — sehr schwach, Sch — Schulter.

Ausgangsmaterial für sämtliche Arbeiten war das kubische  $\text{As}_4\text{O}_6$  in einer Reinheit von 99,999%, das durch Hydrolyse des  $\text{AsCl}_3$  (in einer Reinheit von 99,9995%) mittels deionisierten Wassers hergestellt wurde. Die Struktur des erhaltenen Oxids wurde mittels einer röntgenographischen Analyse bestätigt. Die Ultrarotspektren wurden auf dem Spektrometer UR-10 und Beckman IR 7 ( $450\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ ) gemessen.

### Experimenteller Teil und Ergebnisse

#### *Kritische Bewertung der Ergebnisse der Messungen der Ultrarotspektren des kubischen $\text{As}_4\text{O}_6$ mittels der Technik in Nujol und in KBr-Tabletten*

Es wurden die Ultrarotspektren folgender Proben dem Studium zugeführt:

- gepreßte KBr-Tablette mit 1 Masse% kubischen  $\text{As}_4\text{O}_6$ ;
- zerriebene Tablette der gleichen Zusammensetzung, gemessen mittels der Technik in Nujol;
- zerriebenes Gemisch kubischen  $\text{As}_4\text{O}_6$  (1 Masse%) mit KBr, gemessen mittels der Technik in Nujol;

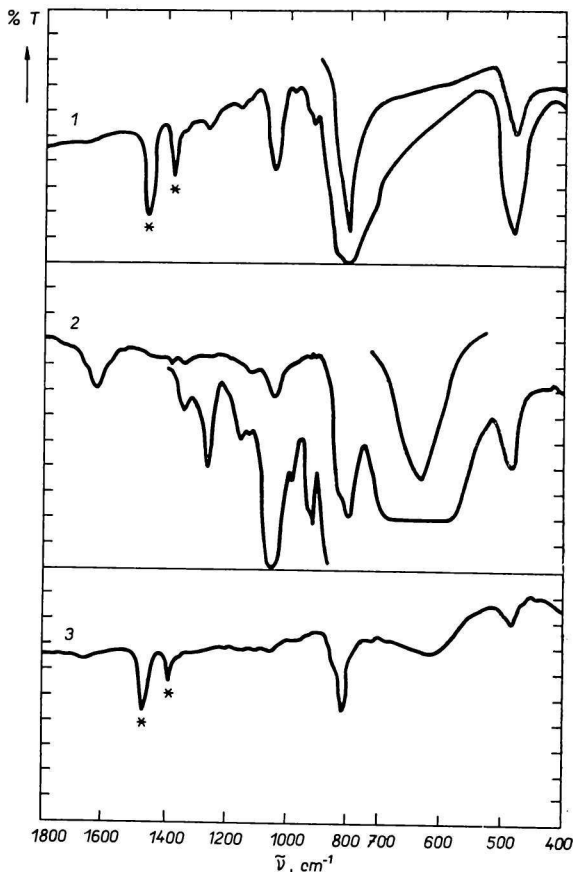


Abb. 1. Ultrarotspektren des kubischen  $\text{As}_4\text{O}_6$ , gemessen mittels der Technik in Nujol (1) und in KBr-Tabletten (2). Im untern Teil der Abbildung (3) ein mittels der Nujol-Technik gemessenes Gemisch des kubischen  $\text{As}_4\text{O}_6$ .

d) zerriebenes Gemisch kubischen  $\text{As}_4\text{O}_6$  (1 Masse%) mit verschiedenen Alkalihalogeniden, gemessen mittels der Technik in Nujol;

e) zerriebenes kubisches  $\text{As}_4\text{O}_6$ , gemessen mittels der Technik in Nujol.

Zur Kontrolle wurde reines KBr gemessen und benutzt mittels der Technik in Nujol.

Durch Auswertung der Ultrarotspektren wurden nachfolgende Ergebnisse erzielt: In den ersten drei Fällen wurde eine Absorptionsbande bei  $630\text{ cm}^{-1}$  vorgefunden. Bei den Proben d) war diese Bande variabel und deren Lage war abhängig vom benutzten Alkalihalogenid ( $\text{CsBr} \sim 586\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{KBr} \sim 630\text{ cm}^{-1}$ ). Bei den Proben e) wurde eine Absorptionsbande bei  $630\text{ cm}^{-1}$  nicht sichtbar.

Aus diesen Ergebnissen kann man den Schluß ziehen, daß die Absorptionsbande bei  $630\text{ cm}^{-1}$  im Ultrarotbereich des Spektrums keine eigene Bande der kubischen Form des  $\text{As}_4\text{O}_6$  darstellt, sondern durch eine Interaktion des Alkalihalogenids mit  $\text{As}_4\text{O}_6$  (Abb. 1) verursacht wird.

### *Herstellung des glasigen $\text{As}_2\text{O}_3$ , Bedingungen dessen Synthese und Rekrystallisation, sowie Bestimmung des Ultrarotabsorptionsspektrums*

Im Hinblick auf die Widersprüche in den Anschauungen über die Bildung und Struktur des glasigen Zustands des  $\text{As}_2\text{O}_3$  und dessen Ultrarotspektren, wie sie in der Literatur vorkommen, wurde die Problemstellung unserer Arbeit in folgenden Etappen einer Lösung zugeführt:

a) Bestimmung der Temperatur der Bildung des glasigen  $\text{As}_2\text{O}_3$ ;

b) Einfluß der Temperatur und der Dauer der Erhitzung auf die Bildung des glasigen  $\text{As}_2\text{O}_3$ ;

c) Rekrystallisation des glasigen  $\text{As}_2\text{O}_3$ ;

d) Ultrarotspektrum einer selbsttragenden Folie des glasigen  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Die gesamte Herstellung des glasigen  $\text{As}_2\text{O}_3$  wurde durch Erhitzen des kubischen  $\text{As}_4\text{O}_6$  durchgeführt, das in evakuierten ( $10^{-3}$  Torr) Quarzampullen eingeschmolzen ist. Die Temperatur und die Dauer der Erhitzung wurde gemäß der Zielsetzung des Versuchs festgesetzt.

### *Ermittlung der Temperatur der Bildung des glasigen Arsen(III)-oxids*

Bei der Ermittlung der Temperatur der Bildung des glasigen  $\text{As}_2\text{O}_3$  wurde das Ausgangs- $\text{As}_4\text{O}_6$  während einer Dauer von 4 Std. in Temperaturintervallen von  $100\text{--}700^\circ\text{C}$  erhitzt, worauf die einzelnen Proben durch Messung der Ultrarotspektren mittels der Nujol-Technik ausgewertet wurden. Die erhaltenen Ergebnisse werden in Tabelle 2 angeführt. Wie ersichtlich, wurde bis zu einer Temperatur von  $250^\circ\text{C}$  keine Veränderung des Ultrarotspektrums der kubischen Ausgangsmodifikation wahrgenommen. Es kann demnach gefolgert werden, daß keinerlei kristallographische Umgestaltung des  $\text{As}_4\text{O}_6$  eingetreten ist. Beim Erhitzen oberhalb einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$ , d. i. über die Temperatur der Umwandlung des kubischen zum glasigen  $\text{As}_2\text{O}_3$ , treten Veränderungen in der Struktur des Oxids ein und es verändert sich auch dessen Ultrarotspektrum. Neu entstehen Absorptionsbanden bei  $630$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Demgegenüber verschwinden die Banden bei  $480$  und  $1050\text{ cm}^{-1}$ . Es verbleibt die Bande bei  $805\text{ cm}^{-1}$ . Die Absorptionsbanden treten nicht so scharf in Erscheinung wie bei der kubischen Modifikation, die Intensität der Bande bei  $630\text{ cm}^{-1}$  ist gegenüber der Bande bei  $805\text{ cm}^{-1}$  größer.

Tabelle 2

 Lagen der Ultrarotabsorptionsbanden beim Temperaturverlauf der Umwandlung des kubischen  $As_4O_6$  in die glasige Form

100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C
480 st	482 st	483 st	482 st	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	628 sst	637 sst	637 sst	637 sst	634 sst	632 sst	630 sst	633 sst	632 sst
810 sst	810 sst	808 sst	808 sst	808 st	812 st	810 st	812 st	810 st	810 st	808 st	808 st	807 st
921 ss	922 ss	921 ss	922 ss	—	—	—	—	—	—	—	—	—
934 ss	935 ss	937 ss	938 ss	—	—	—	—	—	—	—	—	—
988 ss	988 ss	985 ss	985 ss	980 ss	967 s	975 s	960 s	968 s	980 s	980 s	970 s	970 s
1052 st	1052 st	1050 st	1048 st	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1163 s	1162 s	1160 s	1160 s	1100 s	1098 s	1100 s	1100 s	1100 s	1105 s	1108 s	1100 s	1100 ss
1265 s	1266 s	1265 s	1265 s	1165 s	1155 s	1165 s	1150 s	1160 s	1150 s	1165 s	1155 s	1155 s

*Einfluß der Temperatur und der Dauer der Erhitzung auf die Bildung  
des glasigen Arsen(III)-oxids*

Weiter wurde der Einfluß der Temperatur und der Zeit auf die quantitative Umwandlung der kubischen in die glasige Form des  $\text{As}_2\text{O}_3$  studiert.

In Abb. 2 werden die ultraroten Spektren der glasigen Modifikation des  $\text{As}_2\text{O}_3$  angeführt, die bei einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  und bei verschiedener Dauer der Erhitzung hergestellt wurden. Wiederum wurde dabei die Technik der Messung in Nujol benutzt.

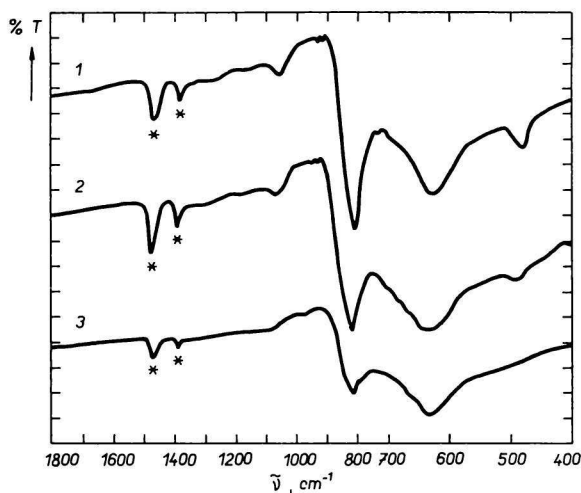


Abb. 2. Ultrarotspektren des zeitlichen Verlaufs der Umwandlung des kubischen  $\text{As}_4\text{O}_6$  in die glasige Form bei einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$ .

1. nach 1 Std.; 2. nach 2 Stdn.; 3. nach 3 Stdn.

Aus den angeführten Ergebnissen geht eindeutig hervor, daß man erst nach 3 Stdn. beim Erhitzen des kubischen  $\text{As}_4\text{O}_6$  auf eine Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  die reine glasige Form erhält, obwohl nach einer visuellen Auswertung scheinbar eine kürzere Zeitdauer genügen würde. Es verschwinden die Absorptionsbanden des kubischen  $\text{As}_4\text{O}_6$  und es sind nur noch die Absorptionsbanden bei  $630$  und  $805\text{ cm}^{-1}$  sichtbar, die bei gleichzeitigem Vorkommen für die glasige Form des  $\text{As}_2\text{O}_3$  charakteristisch sind; die Intensität der Bande bei  $630\text{ cm}^{-1}$  ist größer als jene bei  $805\text{ cm}^{-1}$ . Beide Banden sind unscharf.

Bei einer Erhöhung der Temperatur bei der Herstellung des glasigen  $\text{As}_2\text{O}_3$  wird die für die quantitative Überführung des kubischen  $\text{As}_4\text{O}_6$  in die glasige Form notwendige Zeitdauer verkürzt, z. B. bei der Temperatur von  $700^\circ\text{C}$  reicht hierfür die Dauer von ca. 1 Std. aus.

*Rekristallisation des glasigen  $\text{As}_2\text{O}_3$*

Die glasige Form des  $\text{As}_2\text{O}_3$  ist nicht stabil und allmählich tritt dessen Rekristallisation in die kubische Niedrigtemperaturform ein. Dieses Phänomen beobachtete Kürbs [23], der die Struktur des glasigen Zustands des  $\text{As}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der Zeit untersucht

hat und zur Schlußfolgerung gelangt ist, daß nach und nach in den Röntgenogrammen Diffraktionslinien der kubischen Modifikation des  $\text{As}_4\text{O}_6$  zu erscheinen beginnen. Übereinstimmende Schlußfolgerungen wurden auch aus unseren Röntgenogrammen gezogen.

Diesen Vorgang kann man mühelos ebenso auch an den Veränderungen der Ultrarotspektren wahrnehmen, denn durch den Einfluß der Rekristallisation beginnen sich die Absorptionsbanden der kubischen Modifikation deutlich abzuzeichnen. Nach einer bestimmten Zeit (nach Tagen bis Wochen), die abhängig ist von der Herstellung der glasigen Form, verschwindet die Bande bei  $630\text{ cm}^{-1}$  zur Gänze, d. i. die glasige Phase rekristallisierte gänzlich in die kubische Form. Mit dieser allmählich erfolgenden Rekristallisation werden desgleichen die Absorptionsbanden schärfer.

Die Zeitdauer der Stabilität der glasigen Form und damit auch die Geschwindigkeit der Rekristallisation ist gegeben durch die Bedingungen der Herstellung der glasigen Form, u. zw. durch die Temperatur und die Dauer der Erhitzung. Die Ergebnisse der dem Studium unterzogenen Abhängigkeiten der Geschwindigkeit der Rekristallisation der glasigen Form werden in Abb. 3 zusammengefaßt.

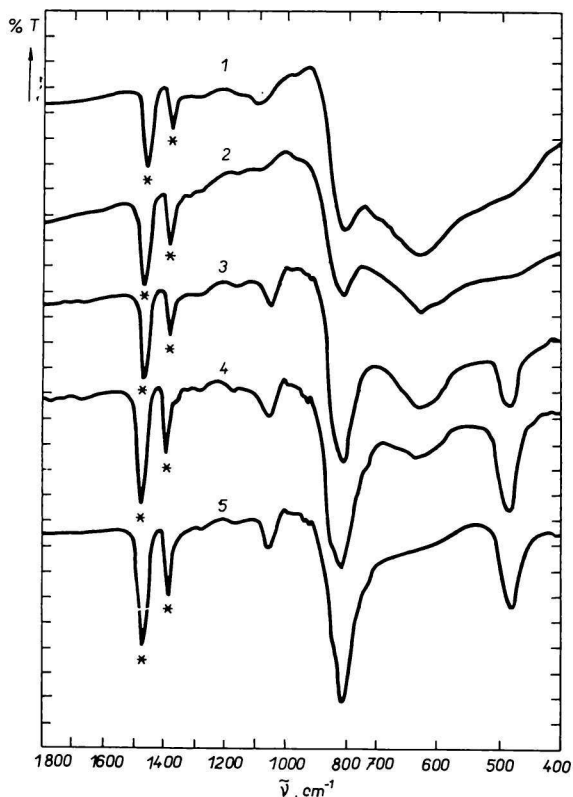


Abb. 3. Ultrarotspektren des zeitlichen Verlaufs der Rekristallisation des glasigen Arsen(III)-oxids. Die glasige Ausgangsform hergestellt aus kubischem  $\text{As}_4\text{O}_6$  durch Erhitzen auf  $700^\circ\text{C}$  nach einer Dauer von 1 Std.

1. Anfangszustand; 2. nach 144 Stdn.; 3. nach 168 Stdn.; 4. nach 356 Stdn.; 5. nach 712 Stdn.



Beim glasigen  $\text{As}_2\text{O}_3$ , das bei einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  und bei einer Zeitdauer von 3 Stdn. hergestellt wurde, wird die Rekristallisation bereits nach 24 Stdn. erkennbar, wogegen bei einer Herstellungstemperatur von  $700^\circ\text{C}$  und bei einer Zeitdauer von 1 Std. die Rekristallisation erst nach 168 Stdn. erfolgt. Bei derselben Herstellungstemperatur und einer 5tündigen Erhitzung vermag man eine deutliche Rekristallisation erst nach Ablauf von 888 Stdn. (37 Tagen) wahrzunehmen. Der Rekristallisationsprozeß wird in erheblichem Maße durch Vorhandensein von Wasserdämpfen beeinflusst.

#### Ultrarotspektrum einer selbsttragenden Folie glasigen Arsen(III)-oxids

Die vorhergegangenen Messungen der Ultrarotspektren des glasigen  $\text{As}_2\text{O}_3$  wurden mittels der Nujol-Technik durchgeführt. Um einen allfälligen Einfluß des Nujols und des Zerreibens des glasigen  $\text{As}_2\text{O}_3$  auf dessen Struktur auszuschließen, wurde eine schwache selbsttragende Folie des glasigen  $\text{As}_2\text{O}_3$  gemessen, also eine Glasprobe ohne einen wie immer gearteten mechanischen äußeren Eingriff und Einfluß des Milieus.

Die glasige Form wurde bei einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$  und während einer Zeitdauer der Erhitzung von 1 Std. hergestellt. Die Messung wurde mit Hilfe eines Miniadaptors zum Spektrometer Zeiss UR-10 mit einer Folie in den Ausmaßen  $3 \times 1$  mm resp.  $1 \times 1$  mm durchgeführt. Das Ultrarotspektrum im Bereich von  $400-1300\text{ cm}^{-1}$  wird in Abb. 4 veranschaulicht. Mit Rücksicht auf die größere Dicke der  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Folie gegenüber der mittels der Nujol-Technik gemessenen Dicke der  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Schicht fallen die Absorptionsbanden wesentlich breiter und flacher aus. Aus Abb. 4 läßt sich jedoch auf die Anwesenheit von Absorptionsbanden bei  $650$  und  $800\text{ cm}^{-1}$  und auf die Abwesenheit der Bande bei  $1050\text{ cm}^{-1}$  schließen. Aus der Gegenüberstellung der Intensitäten der Absorptionsbanden zeigt sich die Bande bei  $650\text{ cm}^{-1}$  stärker als die Bande bei  $800\text{ cm}^{-1}$ , das Vorkommen einer Bande bei  $480\text{ cm}^{-1}$  ist strittig.

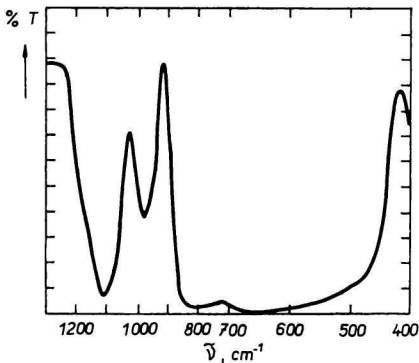


Abb. 4. Ultrarotspektrum einer selbsttragenden Folie des glasigen Arsen(III)-oxids, hergestellt unter den gleichen Bedingungen wie in Abb. 3.

Das erhaltene Ultrarotspektrum der selbsttragenden glasigen  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Folie steht in völliger Übereinstimmung mit unserer Messung der glasigen Form in Nujol. In der Literatur wird die Messung einer glasigen  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Folie in einer Arbeit von Edmond [15] angeführt, wo jedoch die Lage der Absorptionsbanden bei  $600$  und  $800\text{ cm}^{-1}$  nicht genau abzulesen ist. Die weiteren abgelesenen Absorptionsbanden bei  $980$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$  stimmen mit unserer Messung überein. Desgleichen wird in der Arbeit von Adams [22] die Messung der glasigen  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Folie angeführt. Nach unseren Anschauungen ging es in diesem Falle um eine teilweise rekristallisierte Probe.

*Ultrarotspektrum des monoklinen Arsen(III)-oxids*

Die monokline Form des Arsen(III)-oxids ist dessen zweite kristallographische Modifikation, eine Hochtemperaturform, die oberhalb einer Temperatur von 221°C entsteht.

Diese Form des  $\text{As}_2\text{O}_3$  wurde gemäß *Schulman* u. Mitarb. [2] hergestellt. Das Ultrarotspektrum der monoklinen Form im Vergleich mit den beiden anderen Modifikationen, die in Nujol gemessen wurden, wird in Abb. 5 angeführt. Daraus ist der Unterschied der Ultrarotspektren zwischen der kubischen, der glasigen sowie der monoklinen Modifikation zu ersehen.

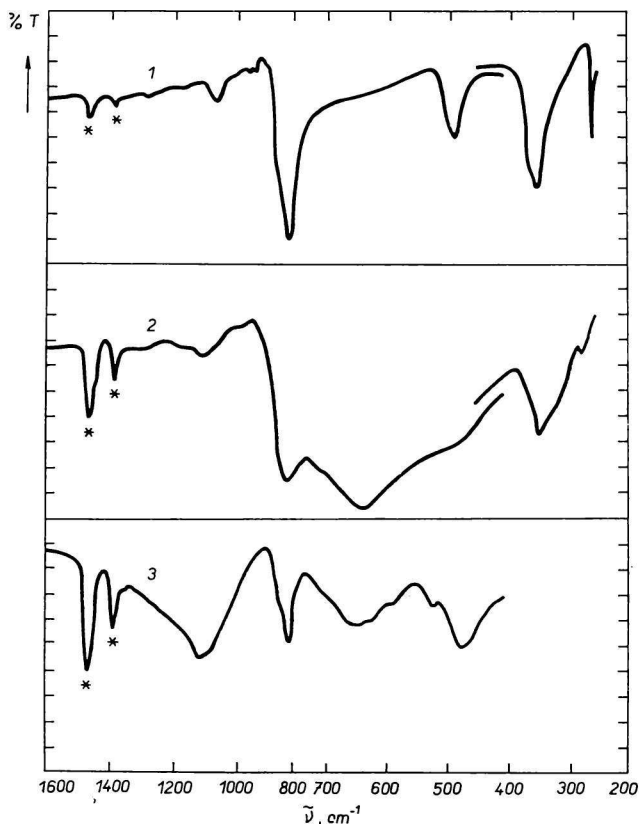


Abb. 5. Gegenüberstellung der Ultrarotspektren der monoklinen (3) Modifikation des Arsen(III)-oxids mit der kubischen (1) und der glasigen (2) Form.

Mit der kubischen Modifikation stimmen die Absorptionsbanden bei 480 und 805  $\text{cm}^{-1}$  überein, mit der glasigen Form stehen die Absorptionsbanden bei 630, 805 und 1100  $\text{cm}^{-1}$  im Einklang. In der monoklinen Form erscheinen darüber hinaus Banden bei 595 und 523  $\text{cm}^{-1}$ . Die Absorptionsbande bei 630  $\text{cm}^{-1}$  wird in zwei Banden bei 644 und 625  $\text{cm}^{-1}$  aufgeteilt.

## Diskussion

Die Messung der Ultrarotspektren des kubischen  $\text{As}_4\text{O}_6$ , durchgeführt mittels der Technik der Messung in Nujol und in KBr-Tabletten, stimmt in vollem Maße mit den publizierten Arbeiten überein. Durch einen Vergleich der Ergebnisse der beiden angeführten Methoden und durch das Studium des Einflusses anderer Alkalihalogenide auf das Ultrarotspektrum des kubischen  $\text{As}_4\text{O}_6$  gelangte man schließlich zur Auffassung, daß die neuentstandene Absorptionsbande bei  $630\text{ cm}^{-1}$  keine eigene Absorptionsbande des kubischen  $\text{As}_4\text{O}_6$ , sondern eine durch die Anwesenheit des KBr, resp. eines anderen Alkalihalogenids entstandene parasitische Absorptionsbande darstellt.

Die Ergebnisse unserer Messungen der Ultrarotspektren der glasigen Modifikation des  $\text{As}_2\text{O}_3$  stehen im Widerspruch mit den Arbeiten von Čeremisinov [3, 4], Sidorov [5] und Borgen [6]. Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigten, ist der Zustand der glasigen Modifikation des  $\text{As}_2\text{O}_3$  abhängig von den Bedingungen der Herstellung und der zurück zur kubischen Form ablaufenden Rekrystallisation.

Die Ultrarotabsorptionsspektren des kubischen und des glasigen Zustands des  $\text{As}_2\text{O}_3$  sind bei den angeführten Autoren übereinstimmend. Im Hinblick darauf, daß sie nichts über die Herstellung und Historie des glasigen  $\text{As}_2\text{O}_3$  aussagen, kann geurteilt werden, daß sie das rekrystallisierte  $\text{As}_2\text{O}_3$ , d. i. die kubische Modifikation des  $\text{As}_4\text{O}_6$  gemessen haben.

Das Ultrarotspektrum einer glasigen selbsttragenden Folie des Arsen(III)-oxids wurde als übereinstimmend mit der Messung von Edmond [15] gefunden.

Aus den Ergebnissen der Messung der Ultrarotspektren der monoklinen Modifikation des  $\text{As}_2\text{O}_3$  wird die Übereinstimmung mit der Arbeit von Borgen [6] ersichtlich, der jedoch diese Modifikation lediglich im Bereich des Spektrums bis  $700\text{ cm}^{-1}$  gemessen hat.

## Literatur

1. Vaško A., Prokopova H., Kolomic B. T., Pavlov B. V., Šilo V. P., *Opt. Spektrosk.* **12**, 275 (1962).
2. Schulman J. H., Schumb W. C., *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 878 (1943).
3. Čeremisinov V. P., *Opt. Spektrosk.* **7**, 454 (1959).
4. Čeremisinov V. P., *Trudy Fiz. Inst. Akad. Nauk SSSR* **25**, 153 (1964).
5. Sidorov T. A., *Trudy Fiz. Inst. Akad. Nauk SSSR* **12**, 225 (1960).
6. Borgen O., Krogh-Moe J., *Acta Chem. Scand.* **10**, 265 (1956).
7. Becker K. A., Plieth K., Stranski I. N., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **266**, 293 (1951).
8. Bötticker H., Plieth K., Reuber-Kürbs E., Stranski I. N., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **266**, 303 (1951).
9. Remy H., *Anorganische Chemie I*. Staatlicher Verlag für technische Literatur, Leipzig 1961.
10. Cotton F. A., Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry*. Interscience Publishers, New York 1968.
11. Náráy-Szabó I., *Inorganic Crystal Chemistry*. Akadémiai Kiadó, Budapest 1969.
12. Zorina E. L., Jarembaš E. I., Vigileva E. S., *Ž. Neorg. Chim.* **8**, 2011 (1963).
13. Markin E. P., Obuchov-Denisov V. V., Sidorov T. A., Sobolev N. N., *Stekloobraznoje sostojanije*, S. 207. Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR, Leningrad 1960.

14. Hilton A. R., Jones C. E., *Phys. Chem. Glasses* **7**, 112 (1966).
15. Edmond J. T., Redfearn M. V., *Proc. Phys. Soc.* **81**, 378 (1963).
16. Maruno Sh., *Jap. J. Appl. Phys.* **6**, 1140 (1967).
17. Miller F. A., Wilkins Ch. H., *Anal. Chem.* **24**, 1253 (1952).
18. Miller F. A., Carlson G. L., *Spectrochim. Acta* **16**, 135 (1960).
19. Zijp D. H., *Vibrational Spectrum and Analysis of Molecules of General Formula  $X_4Y_6Z_4$* , Amsterdam 1960.
20. Bishay A. M., Arafa S., *J. Amer. Ceram. Soc.* **49**, 423 (1966).
21. McDevitt N. T., Baun W. L., *Spectrochim. Acta* **20**, 799 (1964).
22. Adams R. V., *Phys. Chem. Glasses* **2**, 101 (1961).
23. Kürbs E., Plieth K., Stranski I. N., *Z. Anorg. Chem.* **258**, 238 (1949).

Übersetzt von K. Ullrich