

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

62. Jahrgang · Nr. 6 · Seite 133-152 · 21. März 1950

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Einige Probleme aus der Physik und der Chemie der Halbmetalle und der Metametalle

Von Prof. Dr. W. KLEMM, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Kiel¹⁾.

Es wird vorgeschlagen, die Elemente in „Echte Metalle“, „Metametalle“, „Halbmetalle“ und „Nichtmetalle“ zu unterteilen. Die Volumenverminderung beim Schmelzen der an der Grenze zwischen Halb- und Metametallen stehenden Elemente läßt sich aus den allgemeinen Aufbauprinzipien leicht verstehen. — Bei einigen Untersuchungsreihen bleibt ein Element (Mg oder Ni) unverändert, während der zweite Partner vom Nichtmetall zum Metall hin variiert wird; die Gesetzmäßigkeiten werden besprochen. — Während die Nichtmetalle eine starke Tendenz zur Mischbarkeit und Verbindungsbildung haben, ist sie bei den Halb- und Metametallen sehr gering, um bei den Metallen wieder anzusteigen. — Einige Systeme mit Metametallen, bei denen in Zweistoffsystemen neue Phasen auftreten, die sich von den Metallen selbst nur durch eine Variation der Achsenverhältnisse unterscheiden, werden besprochen. Trotz der geringen Verschiedenheit liegen selbständige Phasen vor, die durch heterogene Gebiete geschieden sind.

Es ist eine allgemeine Erfahrung, daß man sich bei der Erforschung eines umfangreichen Fragenkomplexes zweckmäßig zunächst den Extremen zuwendet, weil man erst auf Grund der dort erhaltenen Ergebnisse die Zwischengebiete mit Aussicht auf Erfolg in Angriff nehmen kann. Experimentell und theoretisch weitgehend geklärt sind die Verbindungen der Metalle mit den Nichtmetallen, d. h. die Salze mit Ionenbindung. Auch auf dem Gebiet der Verbindungen der Nichtmetalle untereinander liegt ein äußerst umfangreiches experimentelles Material vor — hierher gehört ja fast die gesamte organische Chemie! —, dessen theoretisches Verständnis zum mindesten in großen Zügen möglich wurde, seitdem auch das Wesen der Atombindung physikalisch interpretiert werden konnte. Noch am wenigsten fertig ist die Chemie der intermetallischen Phasen, bei denen sich die Grundbegriffe der „klassischen Chemie“ als unzureichend erwiesen. Immerhin sind auch hier bemerkenswerte Ansätze zu verzeichnen, seit über das Wesen des metallischen Zustandes selbst begründete Vorstellungen entwickelt werden konnten. Liegen somit für alle Kombinationen, die zwischen den Grenzformen der Elemente, den typischen Metallen und den ausgesprochenen Nichtmetallen, möglich sind, Vorstellungen über den inneren Aufbau oder zum mindesten Ansätze dazu vor, so ist das Gebiet der Zwischenzustände noch verhältnismäßig wenig erforscht. Wir verstehen unter diesen „Zwischenzuständen“ bei den Elementen einmal diejenigen, bei denen es sich weder um reine Atombindungen handelt, wie bei den echten Nichtmetallen, noch um rein metallische Bindung, wie etwa bei den Alkali- und Erdalkalimetallen. Es sind dies die Übergangselemente, etwa die Reihe Scandium-Kupfer, bei denen grob schematisch von einem Nebeneinander beider Bindungsarten gesprochen werden kann, sowie die zwischen den Metallen und den Nichtmetallen stehenden Elemente, die Halbmetalle und die Metametalle (über den hier erstmals benutzten Begriff „Metametall“ vgl. S. 135), bei denen Übergangszustände zwischen metallischer und Atombindung vorhanden sind. Zum anderen gehört hierher ein Teil der Verbindungen, bei denen Übergangsmetalle oder Halb- und Metametalle beteiligt sind. Von diesen Fragen besprechen wir im folgenden einige von denen, die die Halbmetalle und die Metametalle betreffen.

I. Zur Physik der Halbmetalle und Metametalle

Für die Grenzzustände, Metalle und Nichtmetalle, hat man klare, experimentell prüfbare Vorstellungen: Bei den Metallen verhalten sich die äußersten Elektronen quasi-gasförmig („Elektronengas“). Dementsprechend finden wir ausgezeichnete elektrische Leitfähigkeit mit negativem Temperaturkoeffizienten,

¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung der DChG in Berlin am 19. Februar 1944.

gute Wärmeleitung, Undurchsichtigkeit, Duktilität. Bei den Nichtmetallen dagegen sind die Elektronen bestimmten Atomen bzw. Atompaaren zugehörig („gebundene Elektronen“); dementsprechend sind diese Elemente Isolatoren, schlechte Wärmeleiter, durchsichtig und spröde. Hand in Hand damit gehen chemische Unterschiede: Die Metalloxyde sind Anhydride von Basen, die Nichtmetalloxyde Säureanhydride. Zwischen diesen Extremen liegen Übergangsglieder. Welche Eigenschaften man bei diesen findet und wie man sie zweckmäßig unterteilt, sei im folgenden erörtert.

Als einen besonders sinnfälligen Ausdruck der Kräfteverhältnisse können wir die Atomabstände ansehen, wie wir sie dem Gitterbau entnehmen. Die echten Metalle, bei denen die von einem Atom ausgehenden Kräfte nach allen Seiten gleich sind, haben hochsymmetrische Strukturen mit hohen Koordinationszahlen (kubisch- und hexagonal-dicht mit KZ = 12 und kubisch-innenzentriert mit KZ = 8). Die metallischen Elemente mit derartig hochsymmetrischen Strukturen sind in der Tabelle 1 doppelt unterstrichen. Bei den Nichtmetallen treten solche Strukturen nur bei den Edelgasen auf. Bei den übrigen Nichtmetallen dagegen finden sich, den gerichteten Wirkungen der Atombindungen entsprechend, durchweg Strukturen, bei denen sich eine kleine Anzahl von Nachbarn in geringem Abstande findet, während die übrigen Atome wesentlich weiter entfernt sind. So ist z. B. im Chlor-Gitter mit seinen Cl₂-Molekülen das Cl-Atom der gleichen Molekel nur 1,82 Å entfernt, das nächste Cl-Atom der Nachbarmolekel dagegen 2,52 Å. Bei den Fadengittern (Selen und Tellur) sowie beim Schwefel mit Ringen sind jeweils zwei Nachbarn der gleichen Kette (bzw. des gleichen Ringes) eng benachbart, die anderen wesentlich weiter von einander entfernt. Entsprechend haben die Schichtengitter (Graphit, schwarzer Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut) drei, die diamantähnlichen Strukturen (Diamant, Silicium, Germanium und graues Zinn) vier nächste Nachbarn. Schließlich gehört nach dem Gitterbau auch das Gallium noch zu den Nichtmetallen. Es zeigt in seinen Abstandsverhältnissen eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Jod, wenn auch der Unterschied zwischen dem Abstand der nächsten und der übernächsten Nachbarn nicht ganz so groß ist wie dort.

Nach den Gitterstrukturen kann man die Nichtmetalle gegenüber den Metallen ziemlich klar abgrenzen, wie es in der Tabelle durch eine starke Linie geschehen ist. Zweifelhaft ist nur die Frage des Bors, dessen Struktur noch nicht endgültig geklärt ist, sowie die Zuordnung des weißen Zirks, dessen Struktur die für die Nichtmetallstrukturen gegebenen Kriterien nur unvollständig erfüllt und einen Übergang zu den Metallstrukturen bildet.

Ehe wir die Strukturen der links der Grenzlinie stehenden Elemente besprechen, betrachten wir die elektrische Leitfähigkeit, die seit altersher zur Unterscheidung von Metallen und Nichtmetallen herangezogen wird. Da es sich nur um eine Erörterung der groben Unterschiede handelt, braucht man sich keine Gedanken darüber zu machen, welchen speziellen Ausdruck für das Leitvermögen man zu Grunde legt (etwa $\propto V_A$ oder $\propto V_A^{2/3}$, wobei \propto die spezifische Leitfähigkeit und V_A das Atomvolumen bedeutet) und welche Temperatur man für den Vergleich wählt. Es genügt, wenn man die \propto -Werte bei $0^\circ C$ benutzt. Diese sind in Tabelle 2 eingetragen. Wie bekannt, lassen sich nach dem Betrage des Leitvermögens drei Stoffklassen unterscheiden: Metallische Leiter (\propto zwischen 10^4 und 10^6), Halbleiter (\propto zwischen 10^{-3} und 10^1) und Isolatoren (\propto kleiner als 10^{-6}). Bei den Stoffen mit Nichtmetallstruktur findet man alle diese Leitfähigkeitsgebiete wieder: Gallium, Arsen, Antimon und Wismut leiten metallisch, Bor, Graphit, Silicium, Germanium, schwarzer Phosphor und Tellur sind Halbleiter, Diamant, weißer Phosphor, Schwefel, Selen und Jod sind praktisch Isolatoren. Ebenso zählen die bei Zimmertemperatur gasförmigen Elemente und Brom zu den Nichtleitern. Für das folgende seien – dem allgemeinen Gebrauch folgend – die Stoffe mit Nichtmetallstruktur, deren Leitfähigkeiten zwischen 10^4 und 10^{-2} liegen, als Halbmetalle bezeichnet. Wie die Tabellen 1 und 2 zeigen, sind diese durch eine zickzackförmige Grenzlinie von den Nichtmetallen getrennt. Besonders hinzuwiesen ist dabei darauf, daß bei Kohlenstoff und Phosphor (und ebenso vermutlich bei Arsen) eine Modifikation zu den Nichtmetallen, die andere zu den Halbmetallen rechnet. Chemisch sind die Oxyde bzw. Hydroxyde der Halbmetalle amphoter Stoffe mit vorwiegend saurem Charakter oder ganz schwache Säuren.

Auffällig ist, daß der Gang der Leitfähigkeiten verhältnismäßig unregelmäßig ist, wie es insbesondere in der Reihe Gallium, Germanium, Arsen, Selen auffällt. Ganz allgemein leiten die Elemente mit Arsen-Gitter sehr viel besser als die Elemente mit Diamantgitter. Es dürfte dies damit zusammenhängen, daß das Diamantgitter geometrisch nur eine Variable besitzt, den Atomabstand; die tetraedrische Anordnung der Nachbarn bleibt stets erhalten. Da diese genau der Richtung der Atombindungen entspricht, sind auch an der Grenze der Stabilität des Diamantgitters nur wenige Elektronen so gelockert, daß eine nennenswerte Leitfähigkeit resultiert. Bei der Arsen-Struktur sind dagegen zwei Variable vorhanden. Beim Übergang vom Arsen zum Wismut verliert sich der Schichtencharakter allmählich, die geometrische Anordnung stimmt immer schlechter mit den Richtungen der Atombindungen überein. Dementsprechend hört bei einer vom Arsen zum Wismut steigenden Anzahl von Elektronen die Zugehörigkeit zu einem bestimmten Atompaar auf,

<u>Li</u> 8: 3,03	<u>Be</u> 6: 2,24 6: 2,23	<u>B</u>	<u>C</u> <u>Diamant</u> 4: 1,54 12: 2,52	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>F</u>	<u>Ne</u> 12: 3,20
			<u>C</u> <u>Graphit</u> 3: 1,43 6: 2,46				
<u>Na</u> 8: 3,72	<u>Mg</u> 12: 3,57	<u>Al</u> 12: 2,86	<u>Si*</u> 4: 2,35 12: 3,83	<u>P</u> <u>weiß</u>	<u>S</u> 2: 2,32 2: 3,46	<u>Cl</u> 1: 1,82 1: 2,52	<u>Ar</u> 12: 3,83
<u>Cu</u> 12: 2,25	<u>Zn</u> 6: 2,65 6: 2,94	<u>Ga*</u> 1: 2,44 2: 2,71 2: 2,74 2: 2,80	<u>Ge*</u> 4: 2,43 12: 3,97	<u>As</u> 3: 2,51 3: 3,15	<u>Se</u> 2: 2,32 4: 3,46	<u>Br</u> 1: 2,72 2: 3,30	<u>Kr</u> 12: 3,95
<u>Ag</u> 12: 2,88	<u>Cd</u> 6: 2,97 6: 3,30	<u>In</u> 4: 3,24 8: 3,37	<u>S</u> grau 4: 2,80 12: 4,50	<u>Sb(*)</u> 3: 2,87 3: 3,37	<u>Te</u> 2: 2,86 4: 3,24	<u>J</u> 1: 2,70 2: 3,54	<u>X</u> 12: 4,37
<u>Au</u> 12: 2,88	<u>Hg</u> 6: 3,00 6: 3,47	<u>Tl</u> 6: 3,39 6: 3,45 8: 3,52	<u>Pb</u> 12: 3,49	<u>Bi*</u> 3: 3,10 3: 3,47	<u>Po</u> 1: 2,81 1: 3,03 2: 3,24 1: 3,25 1: 3,35		
			<u>Sn</u> weiß 4: 3,02 2: 3,15 4: 3,76				

Tabelle 1

Atomabstände bei den Elementen
8: 3,03 bedeutet: 8 Nachbarn im Abstande 3,03 Å

* bedeutet: Volumenabnahme beim Schmelzen nachgewiesen bzw. wahrscheinlich gemacht.

Links von der starken Linie bedeutet: doppelt unterstrichen: Struktur höchster Symmetrie, einfach unterstrichen: etwas verzerrte Struktur.

<u>Li</u> 1,2 · 10 ⁵	<u>Be</u> 1,5 · 10 ⁵	<u>B</u> ?*)	<u>C</u> <u>Diamant</u> 10 ⁻¹⁴	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>F</u>	<u>Ne</u>
<u>Na</u> 2,3 · 10 ⁶	<u>Mg</u> 2,4 · 10 ⁵	<u>Al</u> 4,1 · 10 ⁵	<u>Si</u> ?*)	<u>P</u> <u>weiß</u> 10 ⁻¹¹	<u>S</u> 10 ⁻¹⁷	<u>Cl</u> —	<u>Ar</u> —
<u>Cu</u> 6,4 · 10 ⁶	<u>Zn</u> 2,1 · 10 ⁵	<u>Ga</u> 2,5 · 10 ⁴	<u>Ge</u> < 10 ⁰	<u>As</u> 4 · 10 ⁴	<u>Se</u> 10 ⁻⁷	<u>Br</u> —	<u>Kr</u> —
<u>Ag</u> 6,7 · 10 ⁶	<u>Cd</u> 1,6 · 10 ⁵	<u>In</u> 1,2 · 10 ⁵	<u>Sn</u> grau ?	<u>Sb</u> 3 · 10 ⁴	<u>Te</u> 10 ¹	<u>J</u> 10 ⁻¹¹	<u>X</u> —
<u>Au</u> 4,9 · 10 ⁶	<u>Hg</u> 4 · 10 ⁴ **)	<u>Tl</u> 7 · 10 ⁴	<u>Pb</u> 5,3 · 10 ⁴	<u>Bi</u> 1 · 10 ⁴	<u>Po</u> ?		
			<u>Sn</u> weiß 1,1 · 10 ⁶				

Tabelle 2
Spez. Leitfähigkeiten bei $0^\circ C$

*) Die Leitfähigkeit von Bor und Silicium ist noch nicht endgültig geklärt.

**) Fest beim Schmelzpunkt.

die Elektronen werden „frei“, so daß eine erhebliche Leitfähigkeit resultiert. Damit dürfte auch zusammenhängen, daß der S. 135 zu besprechende anomale Diamagnetismus bei Antimon und Wismut besonders ausgeprägt ist.

Bei den Elementen links von der Trennungslinie wird man eine Zuordnung zu den Metallen nicht in Frage stellen. Aber die Strukturen dieser Elemente zeigen doch in vielen Fällen charakteristische Abweichungen von den typischen Metallen. Während deren Strukturen höchste Symmetrie besitzen, weicht bei Elementen wie Zink oder Cadmium die Struktur von einer hexagonal-dichten Packung insofern ab, als das Verhältnis c/a nicht unerheblich größer ist als dem Idealwert 1,63 entspricht. Dementsprechend hat ein Zinkatom nicht mehr 12 Nachbarn in gleicher Entfernung, wie etwa das Magnesium, sondern sechs Atome

sind erheblich näher herangerückt als die übrigen sechs. Ähnlich, wenn auch stark abgeschwächt, ist es beim Beryllium und beim α -Thallium; auch beim Quecksilber, das eine etwas andere Struktur besitzt, befinden sich sechs Atome näher bei einem Atom als die dann folgenden sechs. Beim Indium schließlich ist die kubisch-dichte Packung verzerrt, so daß eine tetragonale Struktur mit $c/a > 1$ entsteht; dadurch werden aus 12 Nachbarn in gleicher Entfernung zwei Gruppen, vier Atome stehen näher als die übrigen acht.

Mit diesen strukturellen Abweichungen von den eigentlichen Metallstrukturen sind bei den in Frage kommenden Elementen, die in Tab. einfach unterstrichen sind, meist noch zwei andere verbunden. Sie zeigen elektrische Leitfähigkeiten, die an der unteren Grenze der für Metalle charakteristischen Werte liegen. Ferner sind ihre Hydroxyde chemisch amphotер oder nur ganz schwach basisch. Es sei vorgeschlagen, diese Gruppe von Elementen den echten oder „ortho“-Metallen als „Metametalle“ gegenüberzustellen. Damit ergibt sich folgende Einteilung der Elemente:

	(Echte) Metalle	Metametalle	Halbmetalle	Nichtmetalle
Krystallstruktur	höchstsymmetrisch, KZ 12 oder 8	geringe Abweichung von der höchsten Symmetrie KZ 6+6 oder 8+4	Niedrige KZ (4 oder kleiner) (Ausnahme Edelgase)	
spez. elektr. Leitfähigkeit bei 0°C	10^6 – 10^8	10^4 – 10^6	10^{-2} – 10^{-4}	$< 10^{-6}$
Chemischer Charakter d. Oxyds bzw. Hydroxyds	basisch	amphotер (schwach basisch)	amphotер (schwach sauer)	sauer
Beispiele	Alkali- und Erdalkalimetalle, Al, Cu, Ag, Au	Be, Zn, Cd, Hg, In, Tl, (Sn), Pb	B(?) (C), Si, Ge, (Sn), (P), As, Sb, Bi, Te	(C), N, (P), O, S, Se, Halogene, Edeigase

Die Aufteilung der Elemente auf diese vier Gruppen ist im allgemeinen zwangsläufig. Nur in ganz wenigen Fällen treffen nicht alle Kennzeichen zu. So zeigt z. B. die Krystallstruktur von Blei nicht die für Metametalle charakteristische Abweichung von der höchsten Symmetrie, während seine übrigen Eigenschaften und seine Stellung im Periodischen System es eindeutig den Metametallen zuordnen. Ähnliches gilt für β -Thallium. Daß man bei einigen Elementen verschiedene Modifikationen verschiedenen Klassen zuordnen muß, wurde schon erwähnt. Diese Elemente sind in der Zusammenstellung geklammert.

Die bei den Metametallen auftretenden mehr oder weniger ausgeprägten Abweichungen von den hochsymmetrischen Strukturen, die sich auch in Anisotropien der Kompressibilität, der magnetischen Suszeptibilität u. a. m. ausprägen, zeigen, daß zwischen bestimmten Gruppen von Atomen stärkere Kräfte bestehen als zwischen den übrigen. Es kann bei den Metametallen das Elektronengas nicht mehr überall die gleiche Dichte haben, sondern es muß eine ganz bestimmte Struktur besitzen. Bedenkt man, daß bei den Nichtmetallen die Elektronen bestimmten Atompaaren zugehören, so kommt man zu der Annahme, daß sich bei den Metametallen eine solche Zuordnung anbahnt. Die im echten Metall weitgehend „freien“ Elektronen, die dem ganzen Krystall angehören, werden bei den Metametallen gleichsam große „Bahnen“ um einzelne Atomgruppen beschreiben. Bei den Halbmetallen ist dann diese Ordnung schon weiter fortgeschritten. Hier ist die Zuordnung der Elektronen zu einzelnen Atompaaren bereits weitgehend durchgeführt, aber noch nicht restlos; denn es findet sich ja noch eine z. T. beträchtliche elektrische Leitfähigkeit. Auch hier werden die nur locker gebundenen Elektronen große „Bahnen“ um eine Reihe von Atomen beschreiben.

Solche sehr großen „Elektronenbahnen“ müssen sich im magnetischen Verhalten ausdrücken. Denn während die Elektronen des „Elektronengases“ einen ganz schwachen, temperaturunabhängigen Paramagnetismus zeigen, führen „gebundene“ Elektronen – von Ausnahmefällen abgesehen – zu Diamagnetismus, dessen Größe der Fläche der „Elektronenbahnen“ proportional ist. „Riesenbahnen“ sollten sich daher auch durch einen besonders hohen Diamagnetismus zu erkennen geben. Solchen

„anomalen Diamagnetismus“ findet man besonders ausgeprägt in der V. Gruppe bei Antimon und vor allem bei Wismut. Bei den Stoffen mit Diamantstruktur findet er sich mit Sicherheit nur bei Germanium bei tiefen Temperaturen und vielleicht beim grauen Zinn. Ferner ist er ausgeprägt bei Graphit. Andeutungen zeigen sich ferner bei Gallium und dem Metametall Thallium. Die diesen anomalen Diamagnetismus bedingenden Elektronenzustände sind äußerst empfindlich gegen kleine Änderungen im Krystallgitter, so z. B. gegen den Einbau von Fremdatomen. Sie sind ferner nur im krystallinen Zustande möglich; beim Schmelzen geht der Diamagnetismus auf seinen normalen Wert zurück.

Damit erhebt sich die Frage, ob bei den Halbmetallen noch andere Besonderheiten beim Schmelzvorgang auftreten. Das scheint in der Tat der Fall zu sein. Bei Wismut und Gallium nimmt bekanntlich das Volumen beim Schmelzen ab. Fällt schon die Tatsache auf, daß die beiden einzigen Elemente, bei denen dies bisher bekannt war, Halbmetalle sind, so liegen noch eine Reihe weiterer Beobachtungen vor, die vermuten lassen, daß diese Erscheinung bei den Halbmetallen stärker verbreitet ist, als man bisher annahm, so auch beim Germanium, Antimon und Silicium.

Einmal ist auch beim Antimon die Volumänderung beim Schmelzen nahezu Null. Ferner berichtete Dennis schon vor längerer Zeit, daß Germanium beim Erstarren spratzt; er vermutet, daß das nicht durch eine Gasabgabe bedingt ist wie etwa beim Silber, sondern durch eine Dilatation. Unabhängig voneinander kamen W. Kossel und mein Mitarbeiterkreis in Danzig zu einer Bestätigung dieser Annahme. Wir beobachteten, daß Quarzgefäße, in denen Germanium erstarrt, stets sprangen, was am einfachsten mit einer Ausdehnung des Germaniums beim Erstarren zu deuten ist. Im Institut von Kossel wurde die Ausdehnung daran erkannt, daß das Material aus einer halberstarrten Kugel immer mehr herausquillt. Auch beim Silicium und silicium-reichen Legierungen haben wir bei zahlreichen Versuchen beobachtet, daß beim Erstarren der Korundiegel regelmäßig sprang; auch dies ist am einfachsten mit einer Volumenvermehrung beim Erstarren zu erklären.

Wenn auch die Erscheinungen beim Germanium und Silicium noch nachgeprüft werden müssen*), so ist es doch schon jetzt als wahrscheinlich anzusehen, daß bei den Elementen eine Volumenabnahme beim Schmelzen eine Besonderheit der Halbmetalle mit Nichtmetallstruktur ist. Wie Tabelle 1 zeigt, betrifft diese Erscheinung gerade die Elemente, die rechts von der dort gezeichneten Grenzlinie stehen.

Bei den genannten Halbmetallen dürften ähnliche Verhältnisse, wie sie beim Wasser bekannt sind, vorliegen. Bei den echten Metallen bleibt die im Krystall vorhandene dichtgepackte Struktur beim Schmelzen im wesentlichen erhalten; das Volumen vergrößert sich etwas. Auch bei den typischen Nichtmetallen ist die Volumenausdehnung beim Schmelzen normal; die – hier mit ziemlich weiten Zwischenräumen aufgebaute – Struktur ändert sich beim Schmelzen ebenfalls nicht wesentlich. Anders ist es dagegen bei den Halbmetallen, insbesondere bei denen, die gerade an der Grenze der weiträumigen Nichtmetallstrukturen stehen; hier sind die Atombindungen eben noch in der Lage, die „offenen“ Strukturen zu stabilisieren, und es genügt – wie beim Wasser – schon eine verhältnismäßig geringe Energie, um die weiträumigen Strukturen in mehr oder weniger dichtgepackte umzuwandeln, wie sie schließlich immer vorhanden sind, solange nicht spezielle gerichtete Kräfte eine Struktur geringerer Koordinationszahl und damit lockiger Packung erzwingen. Man erkennt die Verhältnisse besonders deutlich beim Zinn, bei dem diese Umwandlung in eine engräumigere Form nicht erst beim Schmelzen, sondern schon im festen Zustand vor sich geht; das Schmelzen des weißen Zinns bietet dann nichts Besonderes mehr. Vergleicht man dagegen das Volumen der Schmelze mit dem, das das graue Zinn beim Wegfall der Umwandlung bei der Schmelztemperatur

*) Anmerkung bei der Korrektur: Das Volumen des flüssigen Germaniums ist inzwischen von uns gemessen worden, es ist in der Tat einige Prozent kleiner als das des festen. Die Volumenkontraktion des Siliciums beim Schmelzen hat kürzlich H. v. Wartenberg (Naturwiss. 36, 373 [1949]) eindeutig festgestellt und zu etwa 10 % bestimmt.

haben würde, so wäre auch hier eine Kontraktion beim Schmelzen vorhanden²⁾.

Hinzuweisen wäre ferner darauf, daß Gallium, Antimon und Wismut die Elemente sind, bei denen es bisher nachgewiesen wurde, daß die Schmelze eine bessere elektrische Leitfähigkeit besitzt³⁾ als der Krystall. Auch geschmolzenes Zinn leitet besser als das graue Zinn. Es liegt dies ganz im Sinne der geschilderten Vorstellungen. Bei den dichter gepackten Schmelzen fehlt die Zuordnung der Elektronen zu bestimmten Atomen, die die weiträumige Struktur des Krystals bedingt, die Elektronen sind in der Schmelze schon weitgehend „frei“ wie bei den Metallen. Es ist vorherzusagen, daß auch beim Germanium und beim Silicium, vielleicht auch beim Arsen, Bor und Kohlenstoff, die Leitfähigkeit der Schmelzen größer sein wird als bei den entsprechenden Krystallen. Versuche nach dieser Richtung sind in Vorbereitung⁴⁾.

II. Übergänge zwischen den Bindungsarten

Will man den Übergang von den Nichtmetallen zu den Metallen bezüglich der Fähigkeit, chemische Verbindungen zu bilden, und in Bezug auf die Eigenschaften dieser Verbindungen studieren, so muß man Vergleiche an Hand des Periodischen Systems durchführen, was in ganz verschiedener Weise geschehen kann. Aus dem bisher beigebrachten Erfahrungsmaterial seien einige ausgewählte Beispiele solcher Betrachtungen besprochen.

1.) E. Zintl⁵⁾ hat sich mit seinen Mitarbeitern vor allem folgender Frage zugewandt: Was geschieht, wenn man bei binären Verbindungen das unedle Metall konstant hält und den zweiten Partner so variiert, daß man von einem Nichtmetall über ein Halbmetall (und u. U. ein Metametall) zu einem echten Metall kommt? Als Untersuchungsmethode hat er sich in erster Linie der röntgenographischen Strukturaufklärung bedient. Seine Ergebnisse, für die die in Tabelle 3 gegebene

Mg/Li	Mg/Be	Mg/B	Mg/C	Mg/N
Mg ₂ Li	n. m. fl.	?	(MgC ₂) (Mg ₂ C ₃)	Mg ₃ N ₂
Mg/Na	Mg/Mg	Mg/Al	Mg/Si	Mg/P
n. m. fl.	—	Mg ₂ Al ₃ Mg ₃ Al ₄	Mg ₂ Si	Mg ₃ P ₂ sonst?
Mg/Cu	Mg/Zn	Mg/Ga	Mg/Ge	Mg/As
Mg ₂ Cu MgCu ₂	MgZn MgZn ₂ Mg ₂ Zn ₁₁	Mg ₅ Ga ₂ Mg ₂ Ga MgGa MgGa ₂	Mg ₂ Ge	Mg ₃ As ₂ MgAs
Mg/Ag	Mg/Cd	Mg/In	Mg/Sn	Mg/Sb
Mg ₃ Ag MgAg	Mg ₃ Cd MgCd ₃	ähn.*) Mg/Ga	Mg ₃ Sn	Mg ₃ Sb ₂
Mg/Au	Mg/Hg	Mg/Tl	Mg/Pb	Mg/Bi
Mg ₃ Au Mg ₂ Au ₂ Mg ₂ Au MgAu	Mg ₃ Hg Mg ₂ Hg MgHg MgHg ₂	Mg ₅ Tl ₂ Mg ₂ Tl MgTl	Mg ₂ Pb	Mg ₃ Bi ₂
Legierungsartige Strukturen			Salzartige Strukturen	

Tabelle 3. Magnesiumhaltige Verbindungen
Die unterstrichenen Phasen besitzen die bei Annahme von Ionenbindungen zu erwartende Zusammensetzung.

*) Vgl. dazu S. 141

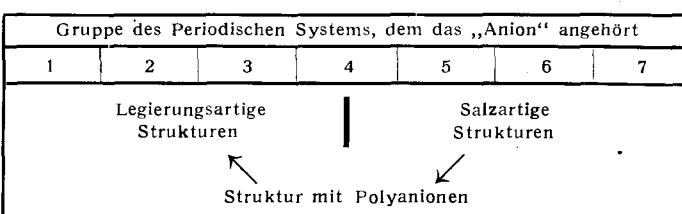
- 2) Die Tatsache, daß sich gerade an der Grenze zwischen metallischen und nichtmetallischen Strukturen Besonderheiten im volummäßigen Verhalten beim Schmelzen finden, erinnert an die Verhältnisse bei den Halogeniden, bei denen man bei den Vertretern, die an der Grenze zwischen Ionen bzw. Schichtengittern einerseits und Molekülgittern andererseits stehen, ebenfalls anomales Verhalten beim Schmelzen beobachtet; nur liegen hier die Verhältnisse gerade umgekehrt, die Volumenänderung ist ungewöhnlich groß (beim AlCl₃ z. B. fast 100%), weil bei höheren Temperaturen die Bildung von Molekülaggregaten begünstigt ist.
- 3) Wahrscheinlich gehört auch Tellur in diese Reihe, bei dem sich der Widerstand beim Schmelzen sogar um das 15fache verringert; allerdings ist die Leitfähigkeit hier schon wesentlich geringer als bei den anderen genannten Elementen. Bei diesem Element scheinen bei Temperaturänderungen im Volumen Besonderheiten vorzuliegen, die noch genau untersucht werden müssen.
- 4) Die hier dargestellten Vorstellungen sind unabhängig auch von O. Kubaschewski und von G. Knapffwost entwickelt worden (vgl. FIAT-Review, Anorganische Chemie, Berichte 2322 u. 2427). Die höhere Koordinationszahl in der Schmelze ist von Hendus gemessen worden.
- 5) Vgl. auch E. Zintl, diese Ztschr. 52, 1 [1939].

Zusammenstellung der magnesium-haltigen Systeme charakteristisch ist, führen zu dem Schluß, daß dieser Übergang sprunghaft ist. Rechts vom Strich findet man salzartige, links legierungsähnliche Strukturen. Der Übergang ist also hier nicht allmählich. Wir werden in anderen Reihen sehen, daß es dort anders ist und die Frage zu beantworten haben, wodurch dieser Unterschied bedingt ist.

Es sei hier auf einige Fragen, die mit dieser „Zintl“-Grenze zusammenhängen, nicht eingegangen; hingewiesen sei jedoch auf folgende, insbesondere von F. Laves und E. Zintl erkannte Zusammenhänge, die bei Übergängen der genannten Art auftreten. Schon bei den Halogeniden und Chalkogeniden findet man neben den Verbindungen mit normaler Zusammensetzung, in dem Atom-anionen vorhanden sind, auch solche, bei denen die Anionen aus mehreren Atomen bestehen, so z. B. bei den Polyhalogeniden und Polychalkogeniden. Hier ist dann die Ladung pro Atom des Anions kleiner als bei edelgasähnlichen Atom-anionen. Sie beträgt z. B. beim S₂²⁻ nur -1 pro Atom, im S₃²⁻ -2/3, im S₂⁴⁻ -1/2 gegenüber -2 im S²⁻. Solche „Polyanionen“ können unter Umständen aus sehr vielen Atomen bestehen, sie können auch sehr verschiedene Gestalt besitzen. Während sie im O₂²⁻, O₂¹⁻, S₂²⁻ und wahrscheinlich auch im S₃²⁻, S₄²⁻ usw. Kettenstruktur besitzen, liegen bei den Graphit-Verbindungen wie C₈K und C₁₈K sowie in den Stoffen vom AlB₂-Typ flächenartige „Riesenionen“ vor, die sich über das ganze Gitter erstrecken. Im NaTl-Typ, beim KZn₁₃ schließlich⁶⁾ handelt es sich um dreidimensionale Riesenionen, die beim NaTl-Typ aus Tl⁺-Teilchen bestehen, die diamantartig verknüpft sind, wobei dann die Kationen in den Lücken dieses diamantartigen Gitters sitzen. Solche Gitter mit Polyanionen erstrecken sich von den salzartigen Strukturen bis in das Gebiet der Legierungen hinein. Ihr Auftreten zeigt, daß energetisch die Ausbildung der vollen Ladung des Anions nicht mehr möglich ist; eine niedere Ladung bedeutet aber eine nicht mehr voll besetzte Elektronenkonfiguration. Diese unabgesättigten Gebilde verbinden sich daher miteinander in verschiedener Weise durch Atombindungen zu den Polyanionen.

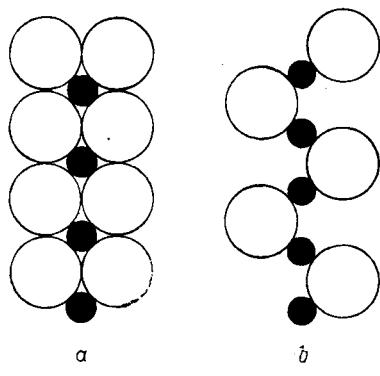
Wird schließlich die Fähigkeit der Atome, negative Ladung aufzunehmen, immer geringer, so bilden sich die Gitter der eigentlichen intermetallischen Phasen, die vielfach den Strukturen der Elemente ähnlich sind und einzelne besonders eng zusammenhängende Atomgruppen nicht mehr erkennen lassen. Gelegentlich findet man dabei allerdings Erscheinungen (z. B. anormalen Diamagnetismus bei γ-Messingstrukturen!), die an die Metalle erinnern.

Wir kommen somit zu folgendem allgemeinen Schema bei Übergängen der von Zintl untersuchten Art:



- 2.) Ein ganz anderes Ergebnis, als die von Zintl gefundene scharfe Grenze zwischen salzartigen und legierungsartigen Strukturen, brachte eine Untersuchung von F. Laves. Laves wählte als metallische Komponente ein Übergangselement, etwa Nickel und variierte ebenfalls den anderen Partner systematisch, etwa vom Tellur über das Antimon zum Zinn und Indium. Beim Nickel und ähnlichen Elementen besitzen von den AB-Verbindungen nur die den Salzen am nächsten stehenden Oxyde Natriumchlorid-Gitter; dagegen findet sich bei den Sulfiden, Seleniden, Arseniden usw. der sogenannte Nickelarsenid-Typ. Die NiAs-Struktur hat mit dem Kochsalzgitter die Koordinationszahl 6 gemeinsam; sie unterscheidet sich von diesem vor allem dadurch, daß der Abstand zwischen den Metallatomen bei der NiAs-Struktur wesentlich kleiner ist als bei gleicher Ionengröße in der NaCl-Struktur. Dieser Typ tritt daher insbesondere dann auf, wenn
- *) Vermutlich auch noch bei anderen Stoffen, z. B. den im Danziger Institut von E. Hohmann entdeckten Alkalisiliciden der Formel MeSi₈, deren Strukturbestimmung noch aussteht.

die Metall-Ionen eine unabgeschlossene Konfiguration besitzen und daher geneigt sind, miteinander Atombindungen einzugehen, in der Regel mit antiparallelem Spin (Antiferromagnetismus). Diese Atombindungen bewirken dann, daß sich der Abstand zwischen den Metallatomen durch eine Verzerrung der Struktur noch mehr verringert (vgl. Bild 1). Für die Festigkeit dieser Atombindungen ist außer den Abstandsverhältnissen der Umstand maßgebend, daß sie sich um so leichter ausbilden, je weicher – d. h. also je größer – die Anionen sind. Die durch diese Bindungen



A 198.1

Bild 1

Schematische Darstellung der Abstandsverhältnisse im NaCl-(a) und NiAs-Typ (b) (nach Laves)

bedingte Verzerrung drückt sich in einer Verkleinerung des Achsenverhältnisses c/a aus. Im unverzerrten Nickelarsenid-Typ wäre dieses 1,63. Man sieht aus Tabelle 4, daß NiS diesem

Ni/Mg	Ni/Al	Ni/As	Ni/P	Ni/S
keine	keine	keine	keine	1,55 ~ 50 %
Ni/Zn	Ni/Ga	Ni/Ge	Ni/As	Ni/Se
keine	1,24 64–59 %	1,28–1,30 67–57 %	1,39 ~ 50 %	1,46 ~ 50 %
Ni/Cd	Ni/In	Ni/Sn	Ni/Sb	Ni/Te
keine	1,23 67–61 %	1,27 64–55 %	1,31 60–50 %	1,35 50–33 %
Ni/Hg	Ni/Tl	Ni/Pb	Ni/Bi	Ni/Po
?	keine	keine	1,31 ~ 55 %	?

Obere Zahl: c/a der hexagonalen Zelle

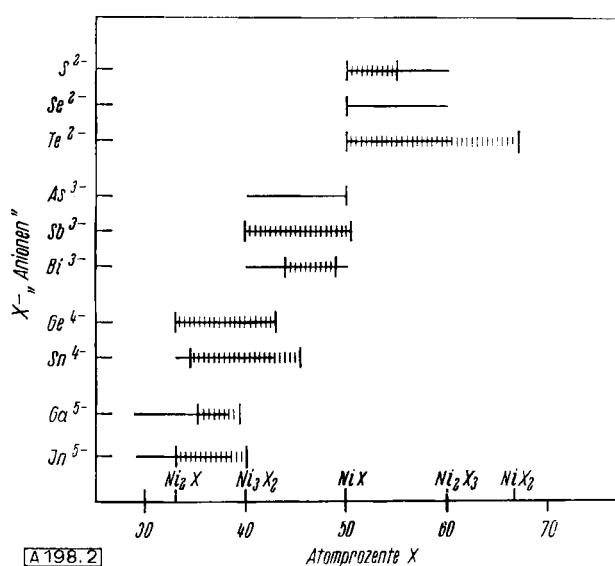
Untere Zahl: Homogenitätsbereich, Atom-% Ni.

Tabelle 4

Nickel-Verbindungen mit NiAs-Struktur (nach Laves)

Idealwert noch recht nahe kommt, daß dagegen beim NiSe und insbesondere beim NiTe die c/a -Werte wesentlich kleiner sind.

Laves hat nun gefragt: Was erfolgt, wenn ich zweifach negativ geladene Ionen durch 3-, 4-, 5-fach geladene ersetze. Nimmt man an, daß Nickel in solchen Verbindungen Ni^{2+} - und Ni^{3+} -Ionen bilden kann, so sollten sich die in Bild 2 zusammen-



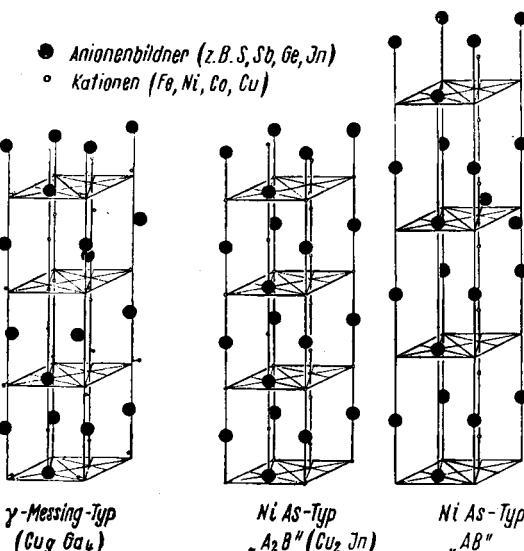
A 198.2

Bild 2

Übersicht über die Phasen mit NiAs-Struktur

gestellten Existenzbereiche für die verschiedenen Phasen ergeben. Man sieht, daß dies im großen und ganzen durch die Versuche, soweit sie bisher durchgeführt sind, bestätigt wird. Auffällig ist dabei, daß das Atomverhältnis 1:1, wie es dem NiAs-Gitter entspricht, überschritten wird. Eine geometrische Betrachtung zeigt, daß dies dadurch möglich ist, daß bei dem verzerrten NiAs-Gitter außer den Oktaederlücken in den aus jeweils zwei Tetraederlücken gebildeten Räumen noch weitere Plätze für die Kationen zur Verfügung stehen. Diese Lücken gestatten im Maximum die Ausbildung von Ni_2X -Gittern. Diese Zusammensetzung wird daher in keinem Falle überschritten, auch beim Gallium und Indium nicht, für das ja bei der Annahme von Ga^{5-} bzw. In^{5-} -Ionen die Grenzzusammensetzung $\text{Ni}_{2,5}\text{X}$ zu erwarten wäre.

Mit der Zunahme der negativen Ladung der Anionen wird ihre Größe zunehmen. Nach dem oben Gesagten entspricht dem, daß das Verhältnis c/a weiter sinkt (vgl. Tab. 4). Beim Ni_2In z. B. erreicht c/a den Wert 1,23; das ist nahezu der Wert, wie er einer kubischen Struktur entspricht. Nun gibt es links der dicken Linie keine Verbindung vom NiAs-Typ mehr, wohl aber kubische Verbindungen des sogenannten γ -Messingtyps. Laves hat, wie das Bild 3 zeigt, die Strukturen des Nickelarsenidtyps, des verzerrten Nickelarsenidtyps ($c/a = 1,23$) und des γ -Messingtyps in geeigneter Aufstellung mit einander verglichen.



A 198.3

Bild 3
Vergleich des NiAs- mit dem γ -Messing-Typ (nach Laves)

Man erkennt, daß der verzerrte NiAs-Typ und der Messingtyp in ihrem Aufbau einander ähnlich sind.

Allerdings gibt es zwischen diesen beiden Gittern keine Mischkristallbildung. In besonderen Fällen treten zwar beide in dem gleichen Zweistoffsystem auf, aber als selbständige Phasen. Trotzdem schließt Laves m. E. mit Recht, daß sich hier strukturell ein nahezu kontinuierlicher Übergang von der noch weitgehend salzartigen NiAs-Struktur zu der legierungsartigen Struktur des γ -Messingtyps findet. Man wird daraus ableiten dürfen, daß in den Grenzfällen, z. B. beim Auftreten der beiden Strukturen in dem gleichen Zweistoffsystem, auch die Bindungsverhältnisse ähnlich sind.

Das Ergebnis von Laves bei den Nickel-Verbindungen steht in schroffem Gegensatz zu dem von Zintl an den Magnesium-Verbindungen erhaltenen. Stellt man die Frage, woher es kommt, daß im Gegensatz zu den in Tabelle 3 zusammengestellten Magnesium-Verbindungen der Übergang vom NiAs- zum γ -Messingtyp nahezu kontinuierlich ist, so muß man zunächst die Kräfte etwa im NiAs auf der einen Seite, im γ -Messing oder anschaulicher in ähnlich aufgebauten, aber im Aufbau leichter zu überschreitenden Verbindungen wie MgCu_2 auf der anderen Seite betrachten.

Allen diesen Strukturen dürfte gemeinsam sein, daß zwischen gleichen Atomen Atombindungen vorliegen, zwischen

entgegengesetzten dagegen polare Bindungen. Beim Nickelsulfid dürften die Atombindungen zwischen den Nickelionen verhältnismäßig schwach sein, die durch die entgegengesetzten Ladungen bedingten Kräfte zwischen den Ni^{2+} - und den S^{2-} -Ionen dagegen stark. Im Gegensatz dazu werden bei Verbindungen wie MgCu_2 die polaren Kräfte zwischen den Magnesium- und Kupfer-Teilchen schon sehr schwach sein; denn es liegt ja hier im wesentlichen ein metallisches System vor, in dem sich polare Einflüsse kaum noch auswirken. Entscheidend dürften hier die Bindungen zwischen gleichartigen Atomen sein, insbesondere zwischen den Kupferatomen. Wenn wir nun etwa vom NiTe bis zum Ni_2In fortschreiten, so werden, wie die fortlaufende Verkleinerung des c/a -Wertes zeigt, die Atombindungen zwischen den Ni-Teilchen immer fester werden, während andererseits der polare Charakter immer mehr zugunsten eines unpolaren Aufbaus zurücktritt. Bei den von Zintl untersuchten Magnesium-Verbindungen liegen die Verhältnisse deshalb anders, weil das Mg^{2+} -Ion Edelgasstruktur besitzt, so daß sich Atombindungen zwischen Mg^{2+} -Ionen nicht ausbilden können. Diese Atombindungen sind es aber gerade, die den kontinuierlichen Übergang bei den Nickel-Verbindungen bedingen. Eine gewisse Parallele zu den Lavesschen Ergebnissen bei den Nickel-Verbindungen besteht bei den Systemen mit edelgasförmigen Kationen, wenn man die „Polyanionen“ in die Betrachtung einbezieht. Im Grunde sind die Atombindungen zwischen den Ni^{2+} -Teilchen und die zwischen den nicht bis zur Edelgaskonfiguration aufgeladenen Anionen etwas ganz ähnliches.

Man sieht aus dem Vorhergehenden, daß man bei einer kontinuierlichen Variation eines Verbindungspartners vom typischen Nichtmetall über das Halbmetall zum Metall recht verschiedene Erscheinungsbilder erhalten kann. Es wird gerade für die Forschung auf diesem Gebiet eine wichtige Frage sein, noch mehr derartige Übergänge zu untersuchen und die dabei im einzelnen auftretenden Erscheinungen zu deuten.

III. Verhalten verwandter Elemente zueinander

Als Drittes sei eine Reihe betrachtet, die wir in der letzten Zeit in Danzig bearbeitet haben, wobei ich mich der Mitarbeit von Herrn E. Hohmann, Frau E. Orlamünder, Fr. I. v. Falkowski, der Herren H. A. Klein und H. Volk sowie meiner Frau erfreuen konnte. Die Fragestellung ist die folgende: Wie verhalten sich Elemente zueinander, die von einander möglichst wenig verschieden sind, und wie prägt sich in diesem Verhalten der nichtmetallische bzw. der metallische Charakter aus? Wir haben dementsprechend, soweit es nicht schon geschehen war, das Verhalten der Elemente innerhalb einer Gruppe des Periodischen Systems zu einander bzw. zu den Elementen der Nachbargruppe untersucht. Die Bilder 4 bis 10 zeigen das Verhalten innerhalb der verschiedenen Gruppen des Periodischen Systems. Betrachten wir zunächst die Halogene (Bild 4). Zwischen Chlor und Brom findet sich lückenlose Mischbarkeit; eine Verbindung (BrCl) tritt hier nur

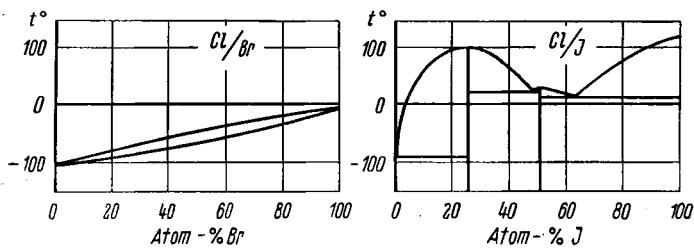


Bild 4
Verhalten der Halogene
zueinander

im Gaszustande auf. Brom und Jod bilden eine Verbindung, die sich mit den beiden Komponenten lückenlos mischt. Das Zustandsdiagramm von Chlor/Jod zeigt zwei Verbindungen, die untereinander und mit den Ausgangsstoffen im wesentlichen

eutektische Systeme bilden, wobei freilich die Löslichkeitsverhältnisse im einzelnen noch nicht sehr genau untersucht sind. Bedenkt man schließlich, daß Fluor mit allen übrigen Halogenen Verbindungen eingeht, so erkennt man, daß bei den Halogeniden die Tendenz, miteinander Verbindungen zu bilden, sehr groß ist und daß sie ferner in ausgeprägtem Maße die Neigung zur Mischkristallbildung besitzen.

Etwas anders liegen die Verhältnisse schon bei den Chalkogenen (Bild 5). Wahr geht Sauerstoff mit allen anderen

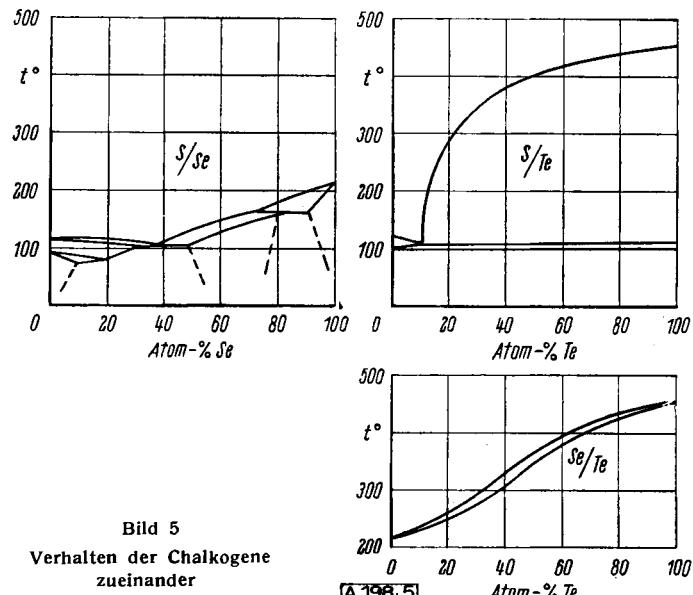


Bild 5
Verhalten der Chalkogene
zueinander

Chalkogenen Verbindungen ein, aber weder Selen noch Schwefel bilden Verbindungen mit Tellur. Bei den aufgezeichneten Diagrammen findet sich nur im System Schwefel/Selen eine Verbindungsphase in der Nachbarschaft von 60 At% Se. Bei den Chalkogenen ist demnach die Tendenz, Verbindungen zu bilden, geringer als bei den Halogenen. Neigung zur Mischkristallbildung ist auch in dieser Gruppe vorhanden, aber sie ist geringer als bei den Halogenen. Sie findet sich erwartungsgemäß vor allem dann, wenn es sich um Stoffe mit gleichen Gittern und damit ähnlichen Bindungsverhältnissen handelt. So bildet Selen mit Tellur eine Reihe vollständiger Mischbarkeit, während Schwefel und Tellur, die ja ein verschiedenes Gitter besitzen, keine nennenswerte Mischkristallbildung mehr zeigen. Zwischen Schwefel und Selen schließlich ist trotz der Verschiedenheit der Gitter die Ähnlichkeit in der Größe und im chemischen Verhalten noch so groß, daß sich geringe Mischkristallbildung findet.

In der V. Gruppe ist zwar die Untersuchung der phosphorhaltigen Systeme noch nicht ganz abgeschlossen; im großen und ganzen dürften aber die Verhältnisse in Bild 6 richtig wiedergegeben sein. Das Verhalten ist in vielem ähnlich wie in der VI. Gruppe. Stickstoff bildet mit Phosphor und vielleicht auch mit Wismut Verbindungen; ob solche auch mit Arsen und Antimon bestehen, ist wohl noch nicht systematisch untersucht. Man kann aber mit Sicherheit voraussagen, daß solche Verbindungen, falls sie überhaupt existieren, recht unbeständig sein werden. Das System Phosphor-Arsen ähnelt sehr dem System Schwefel-Selen. Auch die Mischkristallbildung des Arsens mit Antimon und Wismut überrascht nicht, da die Gitter sehr ähnlich sind und somit die gleichen Verhältnisse wie im System Selen-Tellur vorliegen. Als neu tritt nun aber in dieser Gruppe bei den Systemen Phosphor/Antimon und Phosphor/Wismut Nichtmischbarkeit im flüssigen Zustand auf. In dieser Gruppe ist demnach die Tendenz zur Verbindungsbildung, soweit man es bisher übersehen kann, geringer als in der VI; auch die Neigung zur Mischung hat abgenommen, indem sich Nichtmischbarkeit im flüssigen Zustand findet.

Noch deutlicher wird der allmähliche Wandel beim Übergang zur IV. Gruppe (Bild 7). Verbindungen treten hier überhaupt nicht mehr auf. Mischbarkeit findet sich nur zwischen Silicium und Germanium, die das gleiche Gitter besitzen. Die Gleichheit

der Krystallstruktur genügt jedoch nicht mehr zur Mischkristallbildung zwischen Germanium und Zinn bzw. zwischen Silicium und Zinn. Bei Silicium/Blei findet sich wieder Nichtmischbarkeit in der Schmelze.

Als Ergebnis der bisherigen Betrachtung können wir feststellen, daß in dem Maße, wie wir von den Nichtmetallen zu den Halbmetallen übergehen, die Tendenz, Verbindungen zu bilden, immer mehr abnimmt. Hand in Hand damit hat sich auch die Neigung, Mischkrystalle bzw. mischbare Schmelzen zu bilden, um so mehr vermindert, je weiter wir uns von den typischen Nichtmetallen entfernt haben. Es fragt sich, wie die Verhältnisse beim Übergang von den Halbmetallen über die Metametalle zu den typischen Metallen liegen. In der III. Gruppe (Bild 8, S. 140), in der die Metametalle bereits eine wesentliche Rolle spielen, ist das Gesamtbild noch ganz ähnlich wie in der IV. Gruppe, in der vorzugsweise Halbmetalle vorliegen, nur findet man eine noch größere Zahl von Systemen mit Nichtmischbarkeit im flüssigen Zustande. Es ist überraschend, daß Elemente, die einander so ähnlich sind wie Gallium und Indium oder Aluminium und Gallium, praktisch keine Mischbarkeit im festen Zustand zeigen und daß sich in den Systemen Aluminium/Indium, Gallium/Thallium und Aluminium/Thallium diese Nichtmischbarkeit sogar auf die Schmelzen erstreckt. Wir werden sehen, daß es bei den echten Metallen anders ist. Die an der Grenze zu den Halbmetallen stehenden Metametalle verhalten sich somit zueinander noch vollkommen wie die Halbmetalle. Ja, sie zeigen sogar deren Verhalten besonders eindrucksvoll.

Weitgehend anders sind die Verhältnisse bei den typischen Metallen, d. h. in der I. Gruppe (vgl. Bild 10, S. 141). Sowohl die Neigung, Verbindungen zu bilden – und sei es auch nur durch Reaktionen im festen Zustand – wie auch die Tendenz zur Mischkristallbildung, nimmt wesentlich zu. Es gibt hier nur wenige Systeme von eutektischem Charakter; Nichtmischbarkeit im flüssigen Zustand findet sich überhaupt nicht mehr. Die Metametalle der II. Gruppe bilden einen Übergang zu den echten Metallen (vgl. Bild 9, S. 140).

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß sich bei dieser Art der Überprüfung des Verhaltens der Elemente der einzelnen Gruppen zueinander bei den Halb- und Metametallen eine besonders geringe Tendenz findet, miteinander Verbindungen einzugehen. Ferner zeigen sie sehr wenig Neigung, sich miteinander zu mischen. Diese geringe Tendenz zur gegenseitigen Mischbarkeit ist leicht zu verstehen. Die beginnende Ordnung im Elektronengas, von der wir im Anfang sprachen, bedingt bei den Metametallen ein von Element zu Element stark verschiedenes, ausgesprochen individuelles Verhalten. Es ist nicht so wie bei den Nichtmetallen, wo es z. B. nicht viel ausmacht, ob im Gitter eine Cl_2 -Molekel ersetzt wird, oder bei den Metallen, bei denen etwa ein Silberatom an Stelle eines Goldatoms treten kann, ohne daß das Metallgitter wesentlich gestört wird. Bei den Halb- und Metametallen würde vielmehr jede Mischkristallbildung eine Störung des ganzen inneren Aufbaues bewirken. Man erkennt dies u. a. daran, daß, wie schon früher erwähnt, etwa die Aufnahme von ganz geringen Mengen Blei oder Zinn in das Wismutgitter den anomalen Diamagnetismus wesentlich verändert. Schon eine gegenseitige Auflösung in der Schmelze würde eine Aufhebung der feinen

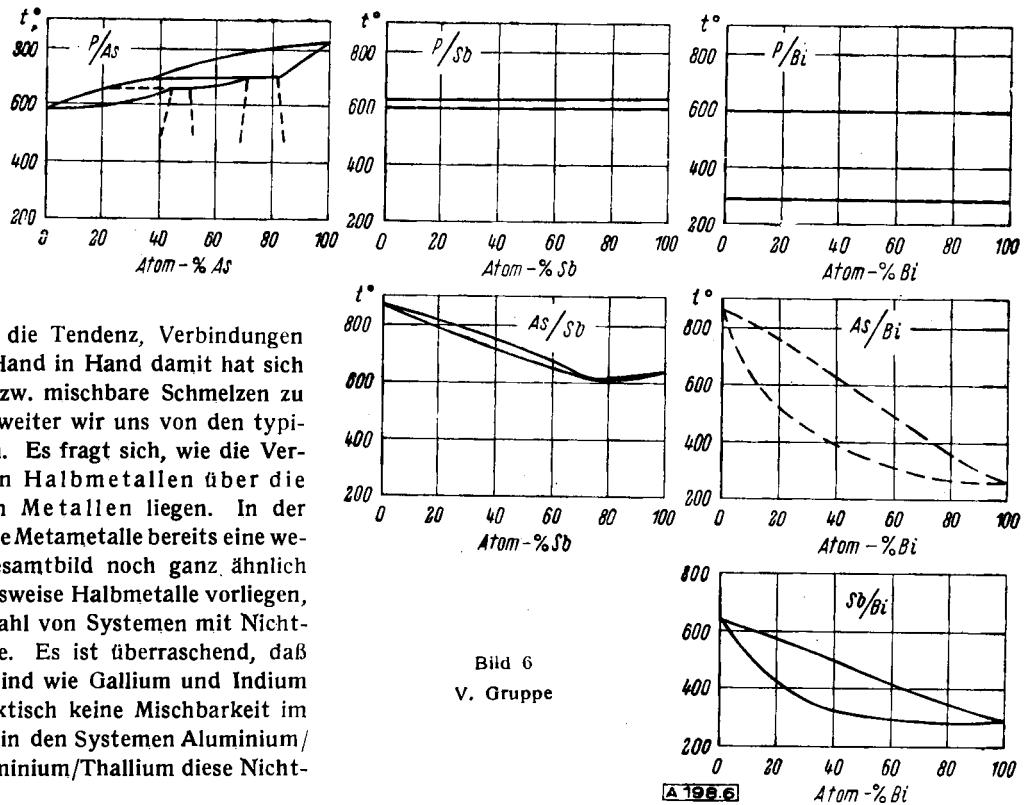


Bild 6
V. Gruppe

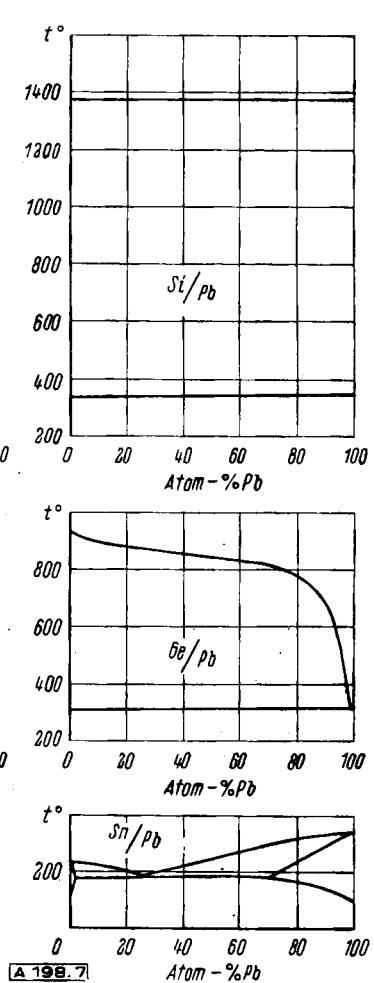
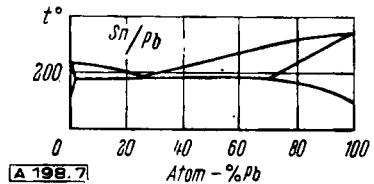


Bild 7
IV. Gruppe



Bindungsverhältnisse bedingen, und die Wechselwirkung der Atome der beiden verschiedenen Elemente miteinander ist bei Systemen wie Ga/Tl nicht groß genug, um die dazu erforderliche Energie zu liefern, da die Elemente voneinander zu wenig verschieden sind.

Warum nicht nur die Tendenz zur Mischkristallbildung, sondern auch die Neigung zur Verbindungsbildung so gering ist, läßt sich auf Grund der bisherigen Kenntnisse noch nicht ohne weiteres sagen. Wir müssen uns vorläufig damit begnügen, noch mehr Material zu dieser Problemstellung beizubringen. So

erhält man eine Bestätigung und Vertiefung der bisherigen Ergebnisse durch die Untersuchung des Verhaltens der Elemente benachbarter Gruppen des Periodischen Systems zueinander (vgl. Tab. 5, S. 142).

Die Tendenz zur Verbindungsbildung ist hier im großen und ganzen gesteigert, da infolge der Veränderung der Zahl der Außen-elektronen die Verschiedenheit der Partner größer ist, als wenn man in der gleichen Gruppe bleibt. Wie nach dem Vorhergehenden nicht anders zu erwarten, beherrschen, soweit es sich im wesentlichen um Nichtmetalle handelt – Elemente der VI. und VII. Gruppe bzw. der IV. und V. Gruppe – eine große Reihe von Verbindungen das Bild. Es gibt im Gebiet dieser Gruppen keine einzige Kombination von zwei Elementen benachbarter Gruppen, bei denen sich keine Verbindung bildet. In diesem Teilgebiet, das sehr oft untersucht ist, gibt es nur noch wenige Lücken; auf die hier noch offenen Fragen sei an dieser Stelle nicht eingegangen.

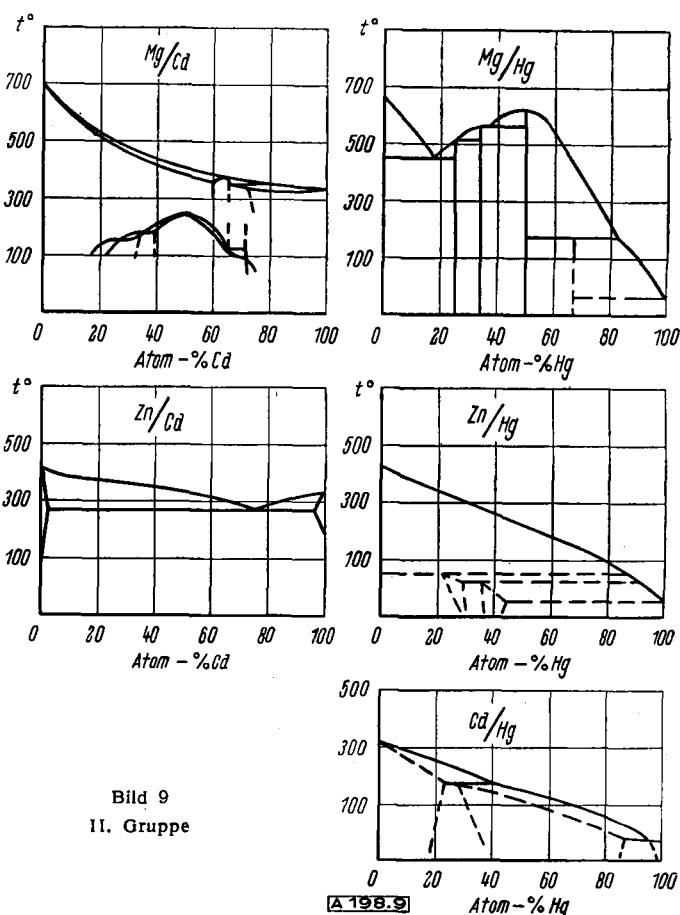
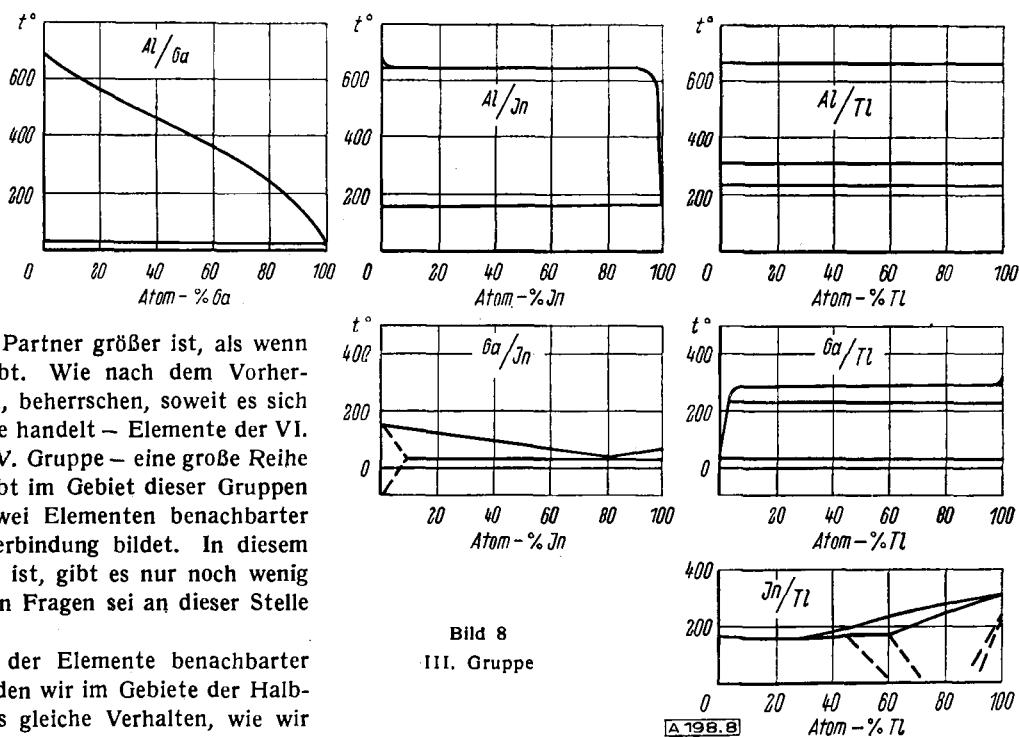
Betrachten wir das Verhalten der Elemente benachbarter Gruppen zu einander weiter, so finden wir im Gebiete der Halb- und Metamalle grundsätzlich das gleiche Verhalten, wie wir es früher innerhalb der gleichen Gruppen gefunden hatten. Zwischen den Elementen der III. und IV. Gruppe bilden sich Verbindungen im normalen Sinne überhaupt nicht mehr (betr. die in Tab. 5 genannten „Zwischenphasen“ s. Teil IV). Allerdings tritt auch die Nichtmischbarkeit, die für das Verhalten der Elemente der III. Gruppe zu einander so charakteristisch ist, weitgehend zurück, weil zwischen Elementen der III. und IV. Gruppe schon eine gewisse Verschiedenheit und damit eine schwache Wechselwirkung besteht. In den Nachbargebieten finden wir sowohl zwischen der IV. und V. als auch zwischen der II. und III. Gruppe einige wenige Verbindungen; auffällig ist die Zahl von Systemen mit Nichtmischbarkeit in der Schmelze bei Kombination von Elementen der II. und III. Gruppe (Einfluß der Metamalle). Kommen wir schließlich zu den echten Metallen (I. und II. Gruppe), so beherrschen wiederum zahlreiche Verbindungen das Bild; Nichtmischbarkeit in der Schmelze tritt nur in einem Falle auf.

In den Einzelheiten besonders reizvoll ist das Verhalten der Elemente der IV. Gruppe zu denen der V. Hier finden wir Verbindungen dort, wo die am stärksten nichtmetallischen Elemente beteiligt sind. Das ausgeprägteste Nichtmetall, Stickstoff, bildet mit Silicium und Germanium die Verbindungen Si_3N_4 und Ge_3N_4 , deren Zusammensetzung den üblichen Wertigkeiten entspricht. Die Phosphor-Verbindungen dieser beiden Elemente SiP und GeP besitzen zwar ebenfalls enge Homogenitätsgebiete, entsprechen aber nicht den normalen Wertigkeiten. SiP ist noch farblos, also nichtmetallisch; GeP ist schwarz, weicht also in seinen physikalischen Eigenschaften schon vom nichtmetallischen Charakter ab. Im System Germanium-Arsen schließlich finden sich sehr breite Homogenitätsgebiete, also ein deutlicher Übergang zu den intermetallischen Phasen.

Das Gleiche, was für benachbarte Gruppen gilt, könnte auch für Gruppen gezeigt werden, die sich um zwei unterscheiden, also etwa bei der Kombination von Elementen der II. Gruppe mit solchen der IV. Gruppe. Da diese Betrachtung jedoch grundsätzlich nichts Neues bringt, sei an dieser Stelle darauf verzichtet.

IV. „Zwischenphasen“

Es sei noch auf eine Erscheinung hingewiesen, die ebenfalls für Systeme mit Metallen kennzeichnend zu sein scheint. Es ist das die folgende: Es ist eine bei metallischen Zweistoffsystemen häufige Erscheinung, daß sich im Zustandsdiagramm zwei durch ein heterogenes Gebiet getrennte Phasen finden, die sich strukturell nur wenig unterscheiden, so z. B. eine kubisch-



dichte und eine hexagonal-dichte Phase oder zwei kubische Phasen, von denen die eine raum-, die andere flächenzentriert ist. In Systemen, an denen ein Metall beteiligt ist, kann diese Ähnlichkeit zwischen zwei Phasen noch weiter gehen. So ist z. B. aus dem System Zink-Kupfer – daß Zink zu den Metallen gehört, wurde bereits mehrfach belegt – und anderen messingähnlichen Systemen schon lange bekannt, daß sich auf der Zink-Seite zwei Phasen (η und ϵ) finden, die beide hexagonal-dichte Struktur mit ungeordneter Verteilung der Atome besitzen, aber trotzdem durch ein Zweiphasengebiet getrennt sind. Bild 11 (S. 141) zeigt den Verlauf der Gitterkonstanten in diesem System. Beim reinen Zink hat der Quotient c/a den ungewöhnlich großen Wert 1,856 gegenüber dem Idealwert 1,63. Durch Zulegieren von Cu ändert sich der c/a -Wert in Richtung auf den Normalwert; weitere Zugabe von Cu führt zur Bildung eines Zweiphasensystems.

Die dabei neben der η -Phase auftretende ϵ -Phase hat nahezu das ideale Achsenverhältnis. Denkt man sich die Kurve der c - und a -Werte der η -Phase geradlinig über das Zweiphasengebiet extrapoliert, so erhält man ungefähr die Werte an der zinkreichen Grenze der ϵ -Phase. Aber innerhalb dieser Phase selbst verlaufen die Werte nun ganz anders; der c -Wert fällt bei weiterem Cu-Zusatz nicht mehr weiter ab, er bleibt vielmehr praktisch konstant, der a -Wert steigt nicht weiter an, er fällt vielmehr innerhalb der ϵ -Phase. Dieses Verhalten zeigt, daß trotz der Ähnlichkeit der Strukturen in den Kräfteverhältnissen innerhalb der γ - und der ϵ -Phase wesentliche Unterschiede bestehen müssen.

Ähnliche Verhältnisse liegen bei einigen Zweistoffsystemen des Metametalls Indium vor, die insbesondere von *Valentina* untersucht und zum Teil auch von uns bearbeitet worden sind. Als erstes betrachten wir das System Indium-Thallium. Indium krystallisiert tetragonal-flächenzentriert. Legiert man es mit Thallium, so findet sich auf der Indium-Seite ein breites Mischkrystallgebiet. Das Achsenverhältnis c/a , das beim Indium selbst 1,08 beträgt, verringert sich mit steigendem Thallium-Zusatz immer mehr und bei einer gewissen Thallium-Konzentration geht das tetragonale Gitter in ein kubisches über. Einen solchen kontinuierlichen Übergang hätte man von vornherein erwartet. Umsomehr ist man überrascht, daß man im System Indium/Zinn ein ganz anderes Verhalten findet. Auch Zinn wird von Indium bis zu etwa 10 Atomprozent aufgenommen, wobei sich das Verhältnis c/a von 1,08 nur um eine Kleinigkeit ändert, es steigt etwas an. Bei weiterem Zinn-Zusatz folgt nun, von der Indiumphase durch ein etwa bis 12 Atomprozent Zinn reichendes Zweiphasengebiet getrennt, eine neue Phase, die wiederum ein tetragonal-flächenzentriertes Gitter besitzt, aber nun mit dem sehr viel niedrigeren Achsenverhältnis $c/a = 0,90$. Dann findet sich ein breites heterogenes Gebiet. Auf der Zinnseite wiederholt sich dieses Spiel im wesentlichen von neuem.

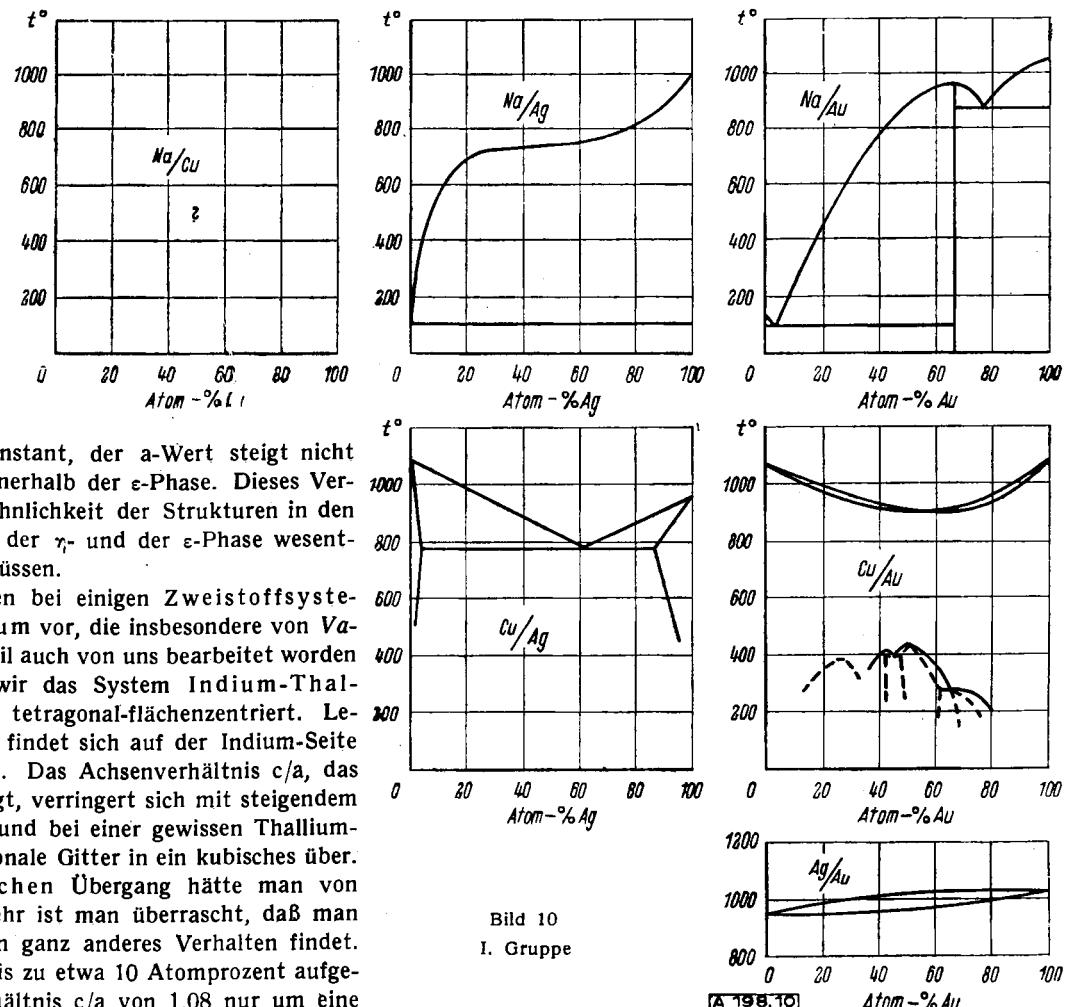


Bild 10
I. Gruppe

A 198.10

Übergang in ein neues Gitter, wie beim Einbau der Thalliumatome, sondern das Achsenverhältnis ändert sich diskontinuierlich. Es gibt zwei dem Indiumgitter – und entsprechend zwei dem Zinggitter – nahestehende Phasen. Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich wie im System Kupfer-Zink; die Mischungslücke zwischen den beiden flächenzentrierten Gittern stellt nicht einfach eine Unterbrechung des mit dem Einbau der Zinnatome in das Indiumgitter begonnenen Vorganges dar, sondern in der neuen Phase liegt offensichtlich eine andere Kräfteverteilung vor; denn das Verhältnis c/a hat sich im entgegengesetzten Sinne geändert, wie es beim Einbau der ersten Zinnatome der Fall war. Der Unterschied gegenüber dem System Indium-Thallium dürfte damit zusammenhängen, daß dort die Zahl der Außen elektronen bei beiden Partnern die gleiche ist, bei Indium und Zinn dagegen nicht. Dementsprechend überrascht es nicht, daß sich das System Indium-Blei auf der Indiumseite ähnlich verhält wie das System Indium-Zinn.

Ein besonders interessantes Beispiel für das Auftreten derartiger „Zwischenphasen“ liegt schließlich im System Indium-Magnesium vor, dessen Untersuchung schon vor langerer Zeit von *W. Haucke* im Zintischen Laboratorium begonnen und z. Zt. von *H. A. Klein* fortgesetzt wird. Indium ($c/a > 1$) nimmt zunächst etwas Magnesium in fester Lösung auf, wobei sich das Achsenverhältnis kaum ändert. Dann folgen, immer durch Zweiphasengebiete getrennt, fünf weitere flächenzentrierte Phasen. Die ersten beiden sind kubisch; eine besitzt ungeordnete Atomverteilung, die andere, mit etwas veränderter Gitterkomponente, eine geordnete (NaPb_3 -Typ). Dann folgt bei 50 At% Mg eine tetragonale Phase, bei der aber jetzt $c/a < 1$ ist. Bei höheren Mg-Gehalten schließlich finden sich neben zwei anderen Phasen noch zwei kubisch-flächenzentrierte Strukturen mit jeweils etwas anderen a -Werten. Es liegt also hier eine besonders große Zahl von nahezu gleich gebauten, aber durchaus selbstständigen Phasen vor.

Die genannten Beispiele, deren Zahl sich vermutlich noch erweitern läßt, scheinen uns von besonderer Bedeutung; denn in dem geschilderten Verhalten findet die Individualität der

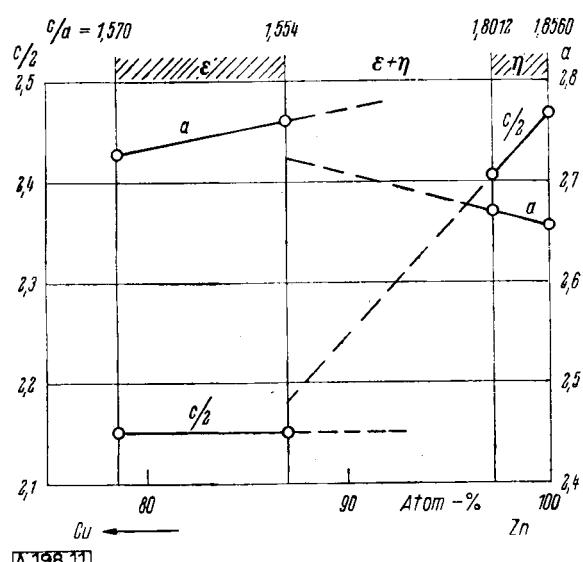


Bild 11

Verlauf der Gitterkonstanten im Gebiete der ϵ - und η -Phase des Systems Kupfer/Zink
(nach *W. Hansen* und *W. Stenzel*)

Gegenüber dem System Indium/Thallium ergibt sich demnach folgender wesentlicher Unterschied: Der Ersatz von Indium- durch Zinnatome ändert also die Abweichung des Indiums von der kubischen Symmetrie ebenfalls, aber es erfolgt kein kontinuierlicher

Metametallgitter, auf die wir schon mehrfach hinwiesen, einen besonders sinnfälligen Ausdruck: verhältnismäßig kleine Zusätze genügen, um einen Gitterverband instabil zu machen und einen Übergang in ein anderes Gitter zu erzwingen, bei dem rein strukturmäßig nur das Achsenverhältnis, z. T. sogar nur der Abstand verändert ist. Freilich dürften solche, auf den ersten Blick geringfügig erscheinende Änderungen des Achsenverhältnisses etwas für den inneren Aufbau sehr Wichtiges bedeuten; denn letzten Endes besagt dies ja, daß sich die großen Elektronenverbände, die wir als für Metametalle charakteristisch ansehen müssen, wesentlich verändert haben.

Die eben genannten Ergebnisse führen auch in anderen Beziehungen zu Fragestellungen von grundsätzlicher Bedeutung. So wird z. B. auch hier die Frage nach der definitionsmäßigen Begrenzung des Begriffs „Verbindung“ brennend. Auf diese und ähnliche Fragen einzugehen, würde zu weit führen. Das Ziel der vorhergehenden Ausführungen war es vielmehr, an Hand von Streiflichtern zu zeigen, daß die Chemie der Halb- und Metametalle noch eine Fülle von interessanten Problemen bietet. Es ist zu erwarten, daß der weitere Ausbau der hier besprochenen Gebiete zu Kenntnissen allgemeiner Art führen wird, die wahrscheinlich über das Sondergebiet der Halbmetalle hinaus Bedeutung gewinnen werden. Unsere Erkenntnisse über die Gesetzmäßigkeiten im Verhalten der Elemente zu einander sind seit mehreren Jahrzehnten in einer erfreulichen, fortschreitenden Entwicklung, ohne daß man bisher die alle Fälle umfassenden Gesetzmäßigkeiten schon klar erkennen könnte. Es ist nicht daran zu zweifeln, daß für die weitere Bearbeitung dieser Grundfrage der Chemie der Ausbau einer Chemie und Physik der Halb- und Metametalle sich als fruchtbar erweisen wird.

I	II	Mg	Zn	Cd	Hg	II	III	Al	Ga	In	Tl
Na	n. m. fl.	NaZn ₁₈ sonst n. m. fl.		NaCd ₂ NaCd ₆	7 VerbB.	Mg	Al ₃ Mg ₂ Al ₄ Mg ₈	Ga ₂ Mg GaMg G Mg ₂ Ga ₂ Mg ₅	mehrere VerbB. u. „Zwischen- phasen“	TiMg TiMg ₂ Tl ₂ Mg ₅	
Cu	Cu ₂ Mg CuMg ₂	CuZn Cu ₂ Zn ₈ CuZn ₃	Cu ₃ Cd Cu ₄ Cd ₃ Cu ₅ Cd ₈ CuCd ₃	CuHg Cu ₃ Hg ₂ ? Cu ₄ Hg ₃ ?	Zn	weitgehend mischbar	Eutek- tikum	Eutek- tikum	n. m. fl.		
Ag	AgMg AgMg ₃	AgZn Ag ₅ Zn ₈ AgZn ₃	AgCd Ag ₅ Cd ₈ AgCd ₃	Ag ₄ Hg ₃ Ag ₅ Hg ₃	Cd	n. m. fl.	n. m. fl.	Eutek- tikum	Eutek- tikum		
Au	AuMg AuMg ₂ Au ₂ Mg ₅ AuMg ₃	Au ₂ Zn AuZn Au ₅ Zn ₈ AuZn ₃	Au ₃ Cd AuCd Au ₅ Cd ₈ AuCd ₃	Au ₃ Hg Au ₂ Hg Au ₂ Hg ₃	Hg	Eutek- tikum	n. m. fl.	?	Hg ₅ Tl ₂		

III	IV	Si	Ge	Sn	Pb	IV	V	N	P	As	Sb	Bi
Al	Eutek- tikum	Eutek- tikum	Eutek- tikum	n. m. fl.		Si	Si ₃ N ₄ (SiN) ₂	SiP	SiAs ₂ SiAs	Eutek- tikum	n. m. fl.	
Ga	Eutek- tikum	Eutek- tikum	Eutek- tikum	n. m. fl.	Ge	Ge ₃ N ₄	GeP	GeAs ₂ GeAs	Eutek- tikum	Eutek- tikum		
In	Eutek- tikum	Eutek- tikum	z. T. mischt. 2 „Zwischen- phasen“	fast völlig mischbar 1 „Zwischen- phase“	Sn	keine Einw.	SnP ₃ Sn ₃ P ₄ Sn ₄ P ₈	SnAs Sn ₃ As ₂	SnSb	Eutek- tikum		
Tl	n. m. fl.	Eutek- tikum	Eutek- tikum	Misch- kryst. m. Verb.	Pb	keine Einw.	n. m. fl.	Eutek- tikum	Eutek- tikum	Pb ₃ Bi ₂		

V	VI	O	S	Se	Te	VI	VII	F	Cl	Br	J	
N	N ₂ O NO N ₂ O ₃ NO ₂ N ₂ O ₅	N ₄ S ₄	N ₄ Se ₄	N ₄ Te ₄		O	F ₂ O F ₂ O ₂	Cl ₂ O ClO ₂ Cl ₂ O ₆ Cl ₂ O ₇ (ClO ₄)	Br ₂ O BrO ₂ Br ₂ O ₈	J ₂ O ₅ J ₂ O ₄		
P	P ₂ O ₃ P ₂ O ₄ P ₂ O ₅	P ₄ S ₃ P ₄ S ₇ P ₂ S ₅	P ₄ Se ₈ ¹⁾ ?	P ₂ Se ₅	? ¹⁾	S	SF ₆ S ₂ F ₁₀ SF ₄ ? SF ₂ ? S ₂ F ₂	SCl ₄ SCl ₂ S ₂ Cl ₂	S ₂ Br ₂	—		
As	As ₂ O ₃ As ₂ O ₅	As ₄ S ₄ As ₂ S ₃	?	As ₈ Te ₈	Se		SeF ₆ SeF ₄	Se ₂ Cl ₂ SeCl ₄	Se ₂ Br ₂ SeBr ₄	—		
Sb	Sb ₂ O ₃ Sb ₂ O ₄ Sb ₂ O ₅	Sb ₂ S ₃ (Sb ₂ S ₅)	Sb ₂ Se ₃	Sb ₈ Te ₈	Te		TeF ₆ TeF ₄	TeCl ₄ TeCl ₂	TeBr ₄ TeBr ₂	TeJ ₄ TeJ ₂		
Bi	Bi ₂ O ₃ Bi ₂ O ₄	Bi ₂ S ₃	BiSe Bi ₂ Se ₃	Bi ₈ Te ₈								

Tabelle 5
Verhalten der Elemente benachbarter Gruppen zueinander

¹⁾ Die Systeme P/Se und P/Te werden z. Zt. untersucht.

Eingeg. am 9. Februar 1949.

[A 198]