

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

70. Jahrgang · Nr. 20 · Seite 615–638 · 21. Oktober 1958

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Anorganische Hochpolymere¹⁾

Von Prof. Dr. H. KREBS

Chemisches Institut der Universität Bonn

Stickstoff und Sauerstoff streben wie der Kohlenstoff Tetraederkonfiguration an, da die Valenzelektronen den Quantenzustand eines sp^3 -Hybrids bevorzugen. Bei den Homologen nimmt mit schwerer werdendem Atom die Neigung zur Bindung über p-Elektronen zu, die nach zwei Seiten eines Atoms Bindung eingehen können. In den kristallinen hochpolymeren Formen der Halbmetalle findet man neben den Hauptbindungen innerhalb der Makromolekel benachteiligte rückwärtige Bindungen zwischen denselben. Es entsteht ein Resonanzbindungsysteem. Dieses bedingt schwarze Farbe, elektrisches Leitvermögen und eine Erhöhung der chemischen Reaktionsbereitschaft, die sich in einem Absinken der Beständigkeit metastabiler wie z. B. amorpher Phasen äußert. Die Verbindungen der Halbmetalle untereinander zeigen ähnliche Effekte. Durch Temperaturerhöhung und besonders durch den Schmelzvorgang werden in den hochpolymer kristallisierten Phasen der Halbmetalle und Halbmetallverbindungen Bindungen über p-Elektronen ebenfalls begünstigt bzw. erzwungen. Einige Ausdehnungsanomalien beim Erhitzen und Schmelzen können so gedeutet werden. Es wird vorgeschlagen, nur so lange von hochpolymeren Formen zu sprechen, als bestimmte Bindungen gegenüber den entgegengesetzt gerichteten bevorzugt sind.

Einleitung

Man rechnet hochpolymere Verbindungen gefühlsmäßig der organischen Chemie zu. Dies ist aber nicht richtig; denn seit alters her spielen anorganische Hochpolymere technisch eine bedeutende Rolle wie z. B. die Silicatgläser. Darüber hinaus besitzen viele, langbekannte anorganische Substanzen Eigenschaften typisch hochpolymerer Verbindungen, ohne daß man sich dessen im allgemeinen bewußt ist. So erfährt der Chemiestudent nur in den seltensten Fällen im Laufe seines Studiums, daß die Schwerlöslichkeit vieler Sulfide häufig durch die gleichen Ursachen bedingt ist wie die Unlöslichkeit räumlich vernetzter organischer Hochpolymerer. Er ist gewöhnt, den hochpolymeren Charakter zu übersehen und die Schwerlöslichkeit als eine noch nicht näher begründbare Eigenschaft eines aus Ionen aufgebauten Salzes wie $As_2^{3+} S_3^{2-}$ anzusehen.

Damit stoßen wir auf einen wunden Punkt der anorganischen Chemie. Noch heute bildet das Tetraedermodell von *van't Hoff* und *Le Bel* die Grundlage der Beschreibung der Bindungsverhältnisse organischer Substanzen. Da das Kohlenstoff-Atom als Element der ersten kurzen Periode nur s- und p-Quantenzustände besitzt, gelang es sehr frühzeitig, das Tetraedermodell nicht nur in seiner Anwendung auf aliphatische Verbindungen sondern auch auf Doppelbindungssysteme quantenmechanisch auszudeuten. Die Fülle der organischen Verbindungen ist bedingt durch die Mannigfaltigkeit der stabilen Verknüpfungsmöglichkeiten von nur wenigen Atomsorten wie C, H, N usw., die im Periodensystem dem Kohlenstoff benachbart sind und diesem mit Ausnahme des Wasserstoffs im Bindungsverhalten nahe stehen.

Die anorganischen Substanzen aufbauenden Atome unterscheiden sich nicht nur durch ihre Größe. Ihre Valenzelektronen gehören ganz verschiedenen Schalen an und außer s- und p- sind auch d- und f-Elektronen an den Bindungen beteiligt. Ferner ist die Termlage dieser Valenzelektronen, die sehr maßgebend für die Art und Festigkeit der Bindung ist, sehr unterschiedlich. All dies bedingt, daß die Natur der chemischen Bindung komplex wird und sich in ihren Eigenschaften nur sehr schwer überblicken läßt. Die quantenmechanische Beschreibung der chemischen Bindung in anorganischen Substanzen ist daher noch unvollkommen und nicht allgemein möglich^{2,3)}.

Der Chemiker hat die Fülle der Erscheinungen mit mehr oder weniger Berechtigung in vier Grundtypen eingeteilt: 1. homöopolare, 2. heteropolare oder salzartige, 3. metallische und 4. *van der Waalssche* Bindung. Da man die Stöchiometrie der Reaktionen anorganischer Substanzen mit dem Ionenmodell so einfach beschreiben kann, wird diese Ausdrucksweise bei anorganischen Verbindungen bevorzugt angewandt. Dabei übersieht man natürlich den homöopolaren Bindungsanteil, der eine große Menge von Atomen zu einer Einheit, der Makromolekel, zusammenfassen kann. Die Schwierigkeiten, die sich der Beschreibung des homöopolaren Bindungsanteiles bei anorganischen Verbindungen entgegenstellen, und die Überbetonung des ionogenen Bildes der Bindung sind der Grund, weshalb der hochpolymeren Charakter vieler anorganischer Verbindungen häufig verborgen geblieben ist. Es wird gezeigt, wie die für organische Hochpolymere typischen Eigenschaften sich ändern bei Elementen, die dem Kohlenstoff im Periodensystem mehr und mehr entfernt stehen und deren Bindungs-

¹⁾ Erweiterte Fassung eines Vortrags anlässlich der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ am 3. Oktober 1957 in Berlin; zugleich Fortsetzung von *H. Krebs*, diese Ztschr. 65, 293 [1953].

²⁾ Vgl. *L. Pauling*: The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca/N. Y. 1945.

³⁾ Vgl. *H. Hartmann*: Theorie der chemischen Bindung auf quantenmechanischer Grundlage, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954.

natur sich mehr und mehr von der des Kohlenstoffs unterscheidet. Dabei sind vor allem die Halbmetalle und ihre Verbindungen von Interesse, da ihr chemisches Verhalten vorwiegend durch Valenzelektronen in s- und p-Zuständen bedingt ist und sie damit noch eine Verwandtschaft zum Kohlenstoff besitzen. Schließlich sind sie auch Gegenstand der eigenen Forschungsarbeiten.

Bei den organischen Hochpolymeren sind zahlreiche Atome durch Einfachbindungen fest miteinander zu einer Makromolekül verknüpft. Man unterscheidet linear, eben und räumlich vernetzte Strukturen. Im allgemeinen ist die Verknüpfung der Atome unregelmäßig. Sie ist meistens bedingt durch die Kinetik der Polymerisation. Einmal verknüpfte Atome bleiben wegen der Festigkeit der Bindung zwischen leichten Atomen und da besonders des Kohlenstoffs stabil aneinander gebunden. Die Kristallisation, d. h. die Ordnung des Netzwerkes zu einer Gitterstruktur wird durch die Vernetzung erschwert. Bei linear polymeren organischen Verbindungen tritt sie leichter ein als bei vernetzten, so daß man hier häufiger eine Struktur mit kristallinen Anteilen neben amorphen findet. Es ist daher nicht sinnvoll, den Begriff der hochpolymeren Verbindung auf amorphe Substanzen zu beschränken, vielmehr umfaßt er auch kristalline Verbindungen, bei denen die Atome durch homöopolare Bindungen fortgesetzt miteinander verknüpft sind. Eine Zusammenstellung von anorganischen kristallinen, typisch hochpolymeren Verbindungen findet man bei *Smekal*⁴⁾.

Die hochpolymeren Formen der Halbmetalle

Die hochpolymeren Formen der Halbmetalle lassen sich häufig durch Polymerisationsreaktionen gewinnen wie die organischen Hochpolymeren.

Im Dampf besteht das elementare Selen aus Se_6 -Ringen. Bei der Kondensation des Dampfes auf gekühlten Flächen entsteht das glasige Selen, indem die Ringe aufbrechen und linear polymerisieren, und zwar nicht zu Ketten, wie meist angegeben, sondern zu hochmolekularen Ringen. Diese sind auch die Bauelemente des geschmolzenen sowie des aus der Schmelze glasig erstarrten Selens. Ketten treten nur im Ausmaß der thermischen Dissoziation der Ringe auf. Die Ringbildung, die dem Organiker überraschend erscheint, ist dadurch zu erklären, daß die primär sich bildenden Ketten keine Knäuelgestalt besitzen, sondern mehr oder weniger parallel liegen, so daß die Bildungswahrscheinlichkeit auch für große Ringe nicht gering ist⁵⁾.

Beim glasigen Selen stoßen wir auf eine typische Eigenschaft der anorganischen Hochpolymeren. Die amorphen Polymerivate lagern sich wegen der geringen Stärke einer Bindung zwischen zwei Atomen leicht in geordnete Hochpolymere um, d. h. sie kristallisieren. Die Umwandlung des glasigen Selens in das hexagonale beginnt langsam bei 73 °C. Zunächst bildet sich wie bei der Kristallisation organischer linear polymerer Stoffe ein stark gestörtes Gitter. Man muß mehrere Stunden auf 200–210 °C er-

hitzen, damit ein gut geordnetes Gitter entsteht⁶⁾. In diesem liegen langgestreckte, schraubenartig gebaute Ketten parallel nebeneinander (vgl. Abb. 1). Die freien Kettenenden am Ende des Kristalls sättigen sich gegenseitig ab, sofern keine Verunreinigungen einen Kettenabbruch bewirken. So sind dann auch in einem Kristall nicht Ketten sondern in Wirklichkeit langgestreckte Ringe die Bauelemente.

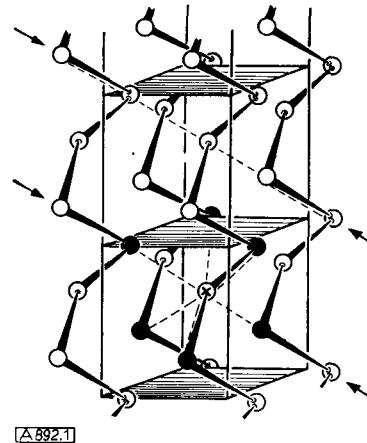


Abb. 1. Gitter des hexagonalen Selens und Tellurs. Der ein Atom (Stern) umgebende Oktaeder (Punkte) ist hervorgehoben. Resonanzketten sind durch gestrichelte Linien (---) und durch Pfeile (→←) angedeutet

Durch Kondensation von Tellur-Dämpfen auf mit flüssiger Luft gekühlten Flächen kommt man zum amorphen Tellur. Wegen der Schwäche der Bindung zwischen zwei Tellur-Atomen beginnt hier die Kristallisation zu den schraubenartigen, parallel liegenden Gebilden des gleichen hexagonalen Gitters schon bei 25 °C⁷⁾ (vgl. Tabelle I).

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Phosphor. Weißer Phosphor, der aus P_4 -Molekülen besteht, polymerisiert ober-

	nieder-molekular	U.T. °C	hochmolekular vernetzt		
			amorph	U.T. °C	kristallin
Selen	Se_6 gasf.	?	Se glasig	73	
	Se_6 fest	80			Se hexagonal
Tellur	Te_2 gasf.	-180	Te glasig	20	Te hexagonal
	P_4 gasf.	180		400–550	P rot, monoklin
Phosphor	flüss.		P rot, glasig	360 (mit Hg)	P schwarz, rhombisch
	fest			270	As rhomboedrisch
Arsen	As_4 gasf.	?		125 (mit Hg)	As rhombisch
	fest	<20	As schwarz, glasig	20	Sb rhomboedrisch
Antimon	Sb_4 gasf.	-180	Sb schwarz		Bi rhomboedrisch
	—	-269	Bi	-253	

Tabelle 1. Nieder- und hochmolekulare Formen von Halbmetallen mit Angabe der niedrigsten Bildungstemperaturen

halb 180 °C zu rotem Phosphor, in welchem die Atome entsprechend der Dreiwertigkeit des Elementes unregelmäßig dreidimensional vernetzt sind. Oberhalb 400 °C beginnt das Netzwerk sich langsam zu einem Kristallgitter zu ordnen, aber man muß etwa eine Woche auf 550 °C erhitzen, damit ein einigermaßen sauberes Kristallgitter entsteht. Die Verknüpfung der Atome im Gitter ist ver-

⁴⁾ A. G. Smekal in H. A. Stuart: Die Physik der Hochpolymeren, Bd. III, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, S. 89.

⁵⁾ H. Krebs, Z. Physik 126, 769 [1949].

⁶⁾ R. Suhrmann u. W. Berndt, ebenda 115, 17 [1940].

wickelt⁸) und der im Gitter des Polyphosphids HgPbP_{14} nahe verwandt⁹).

Geht man vom leichten Phosphor zum schweren Arsen über, so treten die analogen Reaktionen wegen geringer Bindestärke bei tieferen Temperaturen ein. Gelbes As geht schon unterhalb von Zimmertemperatur in hochpolymer vernetzte, schwarz aussehende Produkte über, die bei 270°C kristallin zu werden beginnen. Aufgedampfte amorph vernetzte Antimon-Schichten fangen schon bei Zimmertemperatur an zu kristallisieren, und nach neueren Untersuchungen von *W. Buckel*¹⁰) ist amorphes Wismut nur durch Kondensation der Dämpfe bei der Temperatur des flüssigen Heliums, also bei 4°K , zu erhalten. Bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs, also bei 20°K , ist es schon kristallin.

Dieser starke Abfall der Temperatur, bei der das unregelmäßig vernetzte Polymere in das regelmäßig vernetzte übergeht, also kristallisiert, ist überraschend, und es erhebt sich die Frage, ob die mit steigendem Atomgewicht abfallende Bindungsstärke dafür allein verantwortlich gemacht werden kann. Mit steigendem Atomgewicht nimmt aber nicht nur die Stärke der Bindung ab, sondern es ändert sich auch die Natur der Bindung, wodurch die kristallisierten Hochpolymeren ihren Charakter als Hochpolymere allmählich verlieren und sich mehr und mehr in ihrem Verhalten den Metallen und Legierungen nähern.

Sehen wir uns hierzu das Gitter des hexagonalen Selens mit seinen parallel liegenden Ketten etwas näher an (Abb. 1). Der Valenzwinkel am Se entspricht nicht einem Tetraederwinkel, sondern er beträgt nur 103° ¹¹). Dann fällt auf, daß der Abstand zwischen nächst benachbarten Atomen verschiedener Ketten kleiner ist als einem *van der Waalsschen* Abstand entspricht. Das Verhältnis des Abstandes zwischen den Ketten (r_2) und innerhalb derselben (r_1) beträgt $\frac{r_2}{r_1} = 1,44$, während für einen *van der Waalsschen* Abstand $\frac{r_2}{r_1} \sim 1,7$ zu erwarten wäre (vgl. Tabelle 2). Dann ist ferner merkwürdig, daß die schraubenartigen Ketten nicht so gepackt sind, daß eine möglichst hohe Koordinationszahl und damit dichte Packung entsteht. Jedes beliebig herausgegriffene Atom ist von zwei Atomen der eigenen Kette und nur vier von weiteren Ketten umgeben, so daß lediglich eine Koordinationszahl 6 resultiert. Ferner kann man durch jedes Atom drei ungefähr senkrecht aufeinander stehende Geraden ziehen, auf denen die benachbarten Atome liegen, so daß eine steinsalzhähnliche Struktur resultiert¹²). Gehen wir zum schwereren Te über, so rückt der Bindewinkel näher an 90° heran, und das Abstandsverhältnis wird $\frac{r_2}{r_1} = 1,22$ und nähert sich dem Wert 1. Im Polonium schließlich finden wir Bindewinkel von 90° , und das Abstandsverhältnis ist exakt 1^{12,13}). Hier ist die Kettenstruktur völlig verloren

	r_1	r_2	$\frac{r_2}{r_1}$	φ
Se hexagonal	2,376	3,422	1,44	103
Te hexagonal	2,86	3,46	1,22	102
P rhombisch	2,18	3,41	1,57	99 (103)
As rhomboedrisch	2,51	3,15	1,25	97
Sb rhomboedrisch	2,87	3,37	1,17	96
Bi rhomboedrisch	3,10	3,47	1,12	94

Tabelle 2. Atomabstände innerhalb (r_1) und zwischen (r_2) den Bauelementen (Ketten, Netze) kristalliner hochpolymerer Phasen der Halbmetalle sowie Valenzwinkel (φ) innerhalb der Bauelemente

⁸) *H. Krebs, K. H. Müller, G. Zürrn u. I. Pakulla*, diese Ztschr. 67, 542 [1955].

⁹) *H. Krebs u. Th. Ludwig*, Z. anorg. allg. Chem. 294, 257 [1958].

¹⁰) *W. Buckel*, Z. Physik 138, 136 [1954].

¹¹) *H. Krebs u. K. H. Müller*, unveröffentl.

¹²) *A. R. von Hippel*, J. chem. Physics 16, 372 [1948].

¹³) *C. R. Maxwell*, ebenda 17, 1288 [1949].

gegangen, es resultiert ein Steinsalzgitter, und die Atomlagen des Natriums und Chlors werden beide vom Polonium eingenommen. Selen und Tellur sind schwarz und elektrisch gesehen Halbleiter, Polonium ist schon ein Metall.

Betrachten wir nun die Elemente der Phosphorgruppe. Der rote Phosphor bildet ein kompliziertes Gitter mit einander vernetzten Atome, so wie man es nach den Valenzregeln des Tetraedermodells erwarten kann^{8,9}).

Das Gitter des schwarzen Phosphors baut sich aus parallelen Zick-Zack-Ketten auf (Abb. 2). Die 3. Valenz wird jeweils durch Phosphor-Atome von Ketten einer tiefer

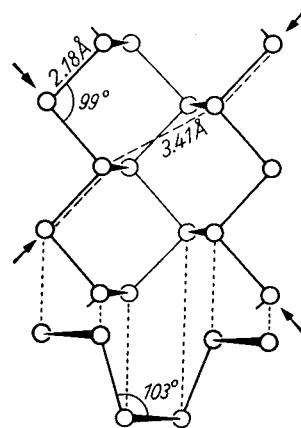


Abb. 2.

Doppelschicht im Gitter des schwarzen Phosphors im Grund- und Aufriß. Die hochliegenden Atome sind durch starke Umrundung gekennzeichnet. Resonanzketten sind durch gestrichelte Linien (---) und durch Pfeile (→↔) angedeutet.

liegenden Schicht abgesättigt. Merkwürdig ist wieder, daß der Bindewinkel innerhalb der Ketten mit 99° erheblich kleiner ist, als einem Tetraederwinkel von 110° entspricht. Ferner ordnen sich die Atome wieder auf Geradenscharen an, diesmal sind es aber nur zwei. Die Kochsalzhähnlichkeit ist nicht mehr in allen drei Raumrichtungen sondern nur mehr in zweien vorhanden. Der Abstand zwischen den Ketten ist auch hier wieder kleiner, als einem *van der Waalsschen* Abstand entspricht; $\frac{r_2}{r_1} = 1,57$. Mit diesen kristallographischen Eigenschaften ist wieder schwarze Farbe und elektrisches Leitvermögen verbunden. Im gleichen Gittertyp kristallisiert auch eine instabile Modifikation des Arsen^(ε)¹⁴). Die Doppelschichten des schwarzen Phosphors kommen auch, was sehr überraschend ist, bei den isoelektronischen Verbindungen GeS , GeSe ¹⁵), SnS und SnSe ¹⁶) vor¹⁷). Die Gitterpunkte sind dann alternierend z. B. mit Ge und S besetzt.

Gehen wir zu schwereren Atomen über, so prägt sich die Kochsalzhähnlichkeit noch weiter aus. In der stabilen Modifikation des Arsen sind die Atome in gewellten Ebenen miteinander vernetzt (in Abb. 3 sind diese Netze schraffiert). Jedes As-Atom besitzt entsprechend seiner Wertigkeit drei Nachbarn innerhalb des Netzes. Der Valenzwinkel ist mit 97° wesentlich kleiner als dem Tetraedermodell entspricht. Auch liegen die Atome der benachbarten Schicht wieder auf drei Geradenscharen, die man durch jedes beliebige Bezugsatom hindurchziehen kann, so daß wieder eine verzerrte Steinsalzstruktur entsteht. Ferner ist der Atomabstand zwischen den Schichten wesentlich kleiner als einem *van der Waalsschen* Abstand entspricht, er ist nur 25% größer als der Abstand direkt

¹⁴) *H. Krebs, W. Holz u. K. H. Worms*, Chem. Ber. 90, 1036 [1957].

¹⁵) *A. Okazaki*, persönl. Mitteilg.

¹⁶) *A. Okazaki u. J. Ueda*, Mem. Fac. Sci. Kyusyu Imp. Univ. Sec. B 2, 46 [1956]; *J. physic. Soc. [Japan]* 17, 470 [1956].

¹⁷) *H. Krebs*, Z. Elektrochem. 61, 925 [1957].

miteinander verbundener Atome innerhalb eines Netzes. Gehen wir zu den schweren Elementen Sb und Bi über, so nähern sich die Valenzwinkel noch mehr 90° . Beim Wismut finden wir 94° und als Abstandsverhältnis $\frac{r_2}{r_1} = 1,12$.

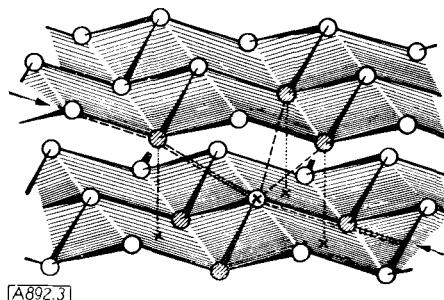


Abb. 3. Die kochsalzhähnliche Packung der Doppelschichten im Gitter des As, Sb und Bi. Der ein Atom umgebende Oktäeder ist hervorgehoben. Die benachteiligte Bindung zwischen den Schichten ist durch - - - angedeutet. Eine Resonanzkette ist besonders hervorgehoben → - - - ←

Im As-Gitter kristallisiert auch das GeTe¹⁸). Die Atomlagen sind alternierend mit Ge- und Te-Atomen belegt. Auch bildet GeTe mit As Mischkristalle. 25 % aller Atome im Arsengitter können durch Ge- und Te-Atome substituiert werden¹⁹). Nun wäre ein Ge²⁺-Ion viel zu klein und ein Te²⁻-Ion viel zu groß, um in ein Arsen-Gitter hineinzupassen. Ihre Ionenradien nach Goldschmidt sind 0,9 Å für Ge²⁺ und 2,1 für Te²⁻. Man kann darin einen Beweis dafür erblicken, daß das Germaniumtellurid nicht aus Ionen Ge²⁺ und Te²⁻ aufgebaut sein kann. Auch die merkwürdige hochpolymere Netzstruktur des GeTe nach Art des Arsen-Gitters kann durch eine ionogene Schreibweise nicht erklärt werden. Ehe wir uns der Deutung dieses merkwürdigen Verhaltens der Hochpolymeren zuwenden, wollen wir zunächst noch weiteres experimentelles Material kennenlernen.

Gehen wir vom GeTe, welches zweifelsohne das Gitter einer hochpolymeren Netzstruktur besitzt, wieder über zu analogen Verbindungen mit schweren Atomen wie SnTe, PbTe sowie auch PbSe und PbS, so verliert sich die Netzstruktur. Alle Bindungswinkel werden 90° , und die Abstände innerhalb und zwischen den ehemaligen Schichten werden gleich, die genannten Stoffe kristallisieren im Steinsalzgitter.

Chemische Bindung in den kristallinen hochpolymeren Formen der Halbmetalle

Für den Quantenzustand eines Elektrons ist die Eigenfunktion ψ charakteristisch, die ein Maß dafür gibt, wie häufig das in diesem Quantenzustand befindliche Elektron an einer bestimmten Stelle eines Atoms anzutreffen ist*).

In Abb. 4 ist eine solche Eigenfunktion für den Quantenzustand eines sp^3 -Hybrids dargestellt. Das Elektron befindet sich häufig an den dunklen Stellen der Zeichnung, weniger häufig an den helleren. Die Zeichnung stellt einen Schnitt durch das Atom dar. Das Ganze ist rotationssymmetrisch zu denken. Das Elektron hält sich also hier bevorzugt an einer Seite des Atoms auf. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit dieses Elektrons auf der anderen Seite des Atoms ist sehr gering.

Es gibt vier solche sp^3 -Hybrid-Eigenfunktionen, die sich durch ihre Orientierung unterscheiden. Die Achsen der vier Funktionen weisen vom Zentrum des Atomkerns in die vier Ecken eines Tetraeders. Die Elemente C, Si, Ge

und Sn besitzen vier Valenzelektronen, und jedes dieser Elektronen wird in einen solchen sp^3 -Hybridzustand gebracht, wenn die Atome reagieren.

Nähern sich zwei Kohlenstoff-Atome, dann vereinigen sich die einsamen Elektronen der beiden Atome zu einem Elektronenpaar, wenn eine einfache aliphatische Bindung zwischen den beiden Atomen sich ausbildet. Diese Bindung kommt dadurch zustande, daß jeder Quantenzustand doppelt besetzt werden kann, und zwar durch zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin. Wenn die zwei Kohlenstoff-Atome sich genügend genähert haben, so daß, wie Abb. 4 zeigt, die beiden Eigenfunktionen sich genügend

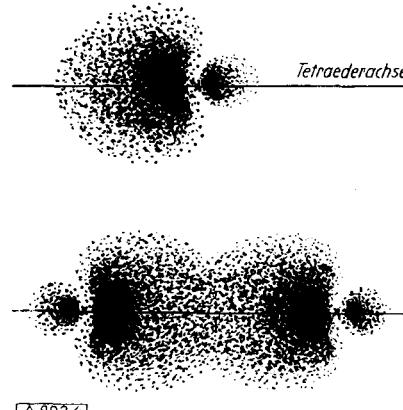


Abb. 4. a) Schnitt durch einen sp^3 -Hybrid; b) Überlappung zweier sp^3 -Hybride in Richtung der Tetraederachse

überschneiden, d. h. die Räume, in denen die Valenzelektronen sind, sich durchdringen, dann kann das Elektron links in den Anziehungsbereich des rechten Atoms kommen, hinüberwechseln und dort den zweiten Platz besetzen. Umgekehrt kann das Elektron rechts in den Anziehungsbereich des linken Atomkerns gelangen und dann dort den zweiten noch freien Platz einnehmen. So findet ein ständiger Austausch der Elektronen statt und damit ist ein Energiegewinn verbunden, der den Hauptanteil der bei der Verknüpfung der Atome frei werdenden Energie ausmacht.

Die vier Valenzelektronen z. B. des Kohlenstoffs können in den vier sp^3 -Hybrid-Quantenzuständen vier solche Bindungen eingehen, die durch die Orientierung der Achsen der Eigenfunktionen nach den Ecken eines Tetraeders ausgerichtet sind. Ferner zeigt Abb. 4, wie das bindende Elektronenpaar sich fast ausschließlich nur im Raum zwischen den beiden Atomen aufhält.

Vier Valenzelektronen können sich aber auch anders über ein Atom verteilen. Ein Elektron kann sich in einem

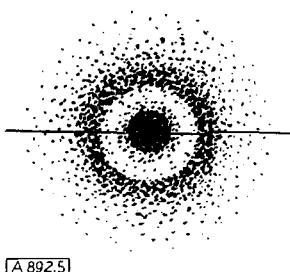


Abb. 5. Schnitt durch eine 2s-Eigenfunktion

s-Quantenzustand aufhalten. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Elektronen auf einer Kugelschale recht groß ist und nach außen wie nach innen abnimmt (Abb. 5).

¹⁸) K. Schubert u. H. Fricke, Z. Naturforsch. 11a, 78 [1956].

¹⁹) H. Krebs, W. Holz, K. H. Müller, W. Lippert u. K. H. Worms, diese Ztschr. 68, 384 [1956].

* Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in der Umgebung des Atomkerns wird genau genommen durch ψ^2 dargestellt. Vgl. für das folgende auch Fußnote ²⁾ u. ³⁾ u. G. Scheibe, Fr. Baumgärtner u. M. Genzer, diese Ztschr. 67, 502 [1955].

Die drei anderen Valenzelektronen befinden sich dann in p-Zuständen. Hier finden wir die überraschende Tatsache, daß ein Elektron sich auf zwei Seiten eines Atoms aufhalten kann (Abb. 6).

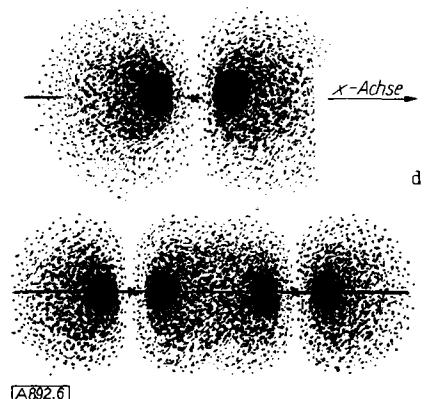


Abb. 6. a) Schnitt durch ein p-Elektron; b) Überlappung zweier ψ -Eigenfunktionen der p-Elektronen

Rechts ist auf einer Achse, die wir die x-Achse nennen wollen, eine große Aufenthaltswahrscheinlichkeit festzustellen. Bei weiterer Entfernung vom Atomkern wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit klein, aber ebenso in der Nähe des Atomkerns. Durch diesen geht senkrecht zur x-Achse eine Ebene, auf der die Aufenthaltswahrscheinlichkeit allgemein Null ist. Auf der linken Seite des Atoms findet man spiegelbildlich dasselbe.

Es gibt drei solche Quantenzustände, die sich wieder lediglich durch ihre Orientierung unterscheiden. Die Achsen der drei Eigenfunktionen sind ausgerichtet nach der x-, y- und z-Richtung eines rechtwinkligen Koordinatensystems.

Ein p-Elektron kann ebenso eine Bindung eingehen wie ein Elektron eines sp^3 -Hybrids. Nähern sich zwei Atome, so kann das Elektron am linken Atom zum rechten hinüberspringen und dort den zweiten Platz besetzen, und umgekehrt kann das rechte Elektron in den Anziehungsbereich des linken Atoms gelangen, ganz hinüberwechseln und dort den zweiten Platz besetzen. Wieder wird die Austauschenergie gewonnen, die Energie der chemischen Bindung.

Ein wesentlicher Unterschied besteht aber gegenüber der Bindung eines Elektrons in einem sp^3 -Hybrid, also eines Elektrons an einem aliphatischen Kohlenstoff-Atom. Die beiden Valenzelektronen befinden sich nicht mehr nur im Raum zwischen den beiden Atomkernen, sondern auch rechts und links davon.

Nähern wir ein drittes Atom, sagen wir von rechts, so kann das Elektron am mittleren Atom nicht nur Bindung nach links sondern auch nach rechts zu dem sich neu nähern Atom eingehen. Es besteht eine Resonanz oder, mehr dem chemischen Sprachgebrauch folgend, eine Mesomerie zwischen zwei Bindungen, einmal nach links und ferner nach rechts. Dies ist ein wesentlicher Unterschied gegenüber der aliphatischen Bindung.

Die Tetraederfunktionen sind durch Pfeile dargestellt mit einem kleinen Pfeil in der entgegengesetzten Richtung, der die geringe Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit auf der rückwärtigen Seite zum Ausdruck bringen soll. Die 3 p-Eigenfunktionen sind durch Doppelpfeile und das s-Elektron durch einen Kreis symbolisiert. Die Übergangszustände sind dadurch charakterisiert, daß drei der sp^3 -Hybridfunktionen mehr p-Charakter erhalten, d. h. die Valenzwinkel nähern sich 90° , und die wesentliche Bevorzugung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf einer Seite des Atoms weicht mehr und mehr einer gleichmäßigen Verteilung auf beiden Seiten des Atoms. Der vierte Tetraederast breitet sich immer mehr über eine Kugelschale aus, bis letztlich die volle Kugelsymmetrie erreicht wird.

Zwischen den drei genannten Elektronenzuständen sp^3 , s und p^3 gibt es alle möglichen Übergangsstufen, welche durch Abb. 7 symbolisiert werden sollen.

Die Tetraederfunktionen sind durch Pfeile dargestellt mit einem kleinen Pfeil in der entgegengesetzten Richtung, der die geringe Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit auf der rückwärtigen Seite zum Ausdruck bringen soll. Die 3 p-Eigenfunktionen sind durch Doppelpfeile und das s-Elektron durch einen Kreis symbolisiert. Die Übergangszustände sind dadurch charakterisiert, daß drei der sp^3 -Hybridfunktionen mehr p-Charakter erhalten, d. h. die Valenzwinkel nähern sich 90° , und die wesentliche Bevorzugung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf einer Seite des Atoms weicht mehr und mehr einer gleichmäßigen Verteilung auf beiden Seiten des Atoms. Der vierte Tetraederast breitet sich immer mehr über eine Kugelschale aus, bis letztlich die volle Kugelsymmetrie erreicht wird.

Diese einfachen quantenmechanischen Aussagen über die chemische Bindung genügen, um unsere experimentellen Ergebnisse an den Gittern der Halbmetalle zu deuten²⁰⁾.

Allgemein entsprechen die Valenzwinkel bei leichten Atomen bevorzugt einem Tetraederwinkel und mit schwerer werdendem Atom tritt häufig Annäherung der Valenzwinkel an 90° ein. So sind für das Trimethylamin und seine Homologen folgende Valenzwinkel gefunden worden: $N(CH_3)_3$ 108° , $P(CH_3)_3$ 100° , $As(CH_3)_3$ 96° .

Die Neigung zur Elektronenkonfiguration eines sp^3 -Hybrids und damit zur Tetraederbindung ist bei den leichten Elementen somit stärker ausgebildet als bei den schweren, welche die Bindung über Valenzelektronen in p-Zuständen bevorzugen. Das freie Elektronenpaar besetzt den Quantenzustand mit den stärkeren s-Anteilen. Beim Arsen-Gitter besitzen die Valenzelektronen in der rückwärtigen Verlängerung jeder Bindung eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit. In dem Raum zwischen zwei Netzen stoßen diese rückwärtigen Äste aufeinander. Lösen wir die Bindung innerhalb der Netze, dann kann Bindung zwischen den Netzen eintreten. Diese ist aber gegenüber der ersten benachteiligt, da die rückwärtigen Teile der Bindungseigenfunktion zunächst nicht so groß sind wie die anderen. Der Abstand zwischen den Schichten wird so kleiner gefunden als einem *van der Waalsschen* Abstand entspricht und ist nur 25% größer als der kleinste Atomabstand innerhalb der Netze.

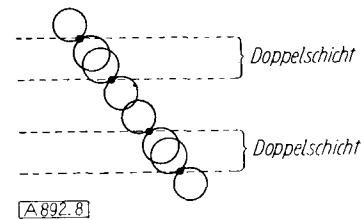


Abb. 8. Anordnung der Valenzelektronen des Wismuts in Richtung einer Oktaederachse. Ein Elektron mit vorwiegendem p-Charakter ist symbolisiert durch zwei Kreise, von denen der größere innerhalb der Doppelschichten (bevorzugte Bindungsrichtung) liegt.

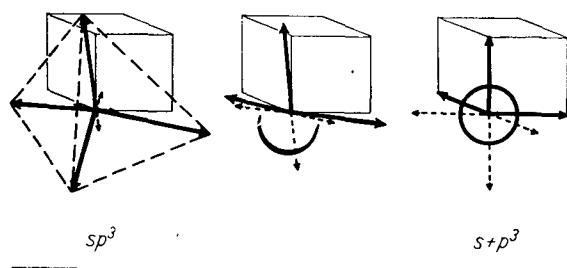
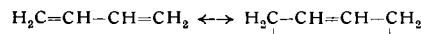


Abb. 7. Darstellung des Übergangs von vier sp^3 -Hybrid-Eigenfunktionen (links) in eine s- und drei p-Eigenfunktionen (rechts). Die Achsen der Eigenfunktionen (Bindungsrichtungen) sind durch Pfeile dargestellt. Die gestrichelten Pfeile zeigen in der mittleren Figur die benachteiligten rückwärtigen Bindungsrichtungen an.

Beim schweren Wismut ist der p-Charakter der Bindungseigenfunktionen schon stark ausgeprägt, die rückwärtigen Äste sind dann fast ebenso groß wie die Äste innerhalb der Netze des Wismut-Gitters. Die Bindung zwischen den Netzen wird der innerhalb der Netze immer gleichberechtigter, der Abstandsunterschied beträgt nur mehr 12%. In Abb. 8 sind die Bindungsverhältnisse auf einer solchen Resonanzgeraden schräg zu den Doppelschichten dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, wie die Elektronenwolken sich auf zwei Seiten eines jeden Atoms gegenseitig durchdringen und eine Mesomerie besteht

²⁰⁾ Vgl. dazu H. Krebs, Acta crystallogr. [Copenhagen] 9, 95 [1956].

zwischen den Bindungen einmal innerhalb der Schicht und einmal zwischen den Schichten. Der Bindungstyp ist analog dem im Butadien, wo man ebenfalls zwei mesomere Bindungen hinschreiben kann:

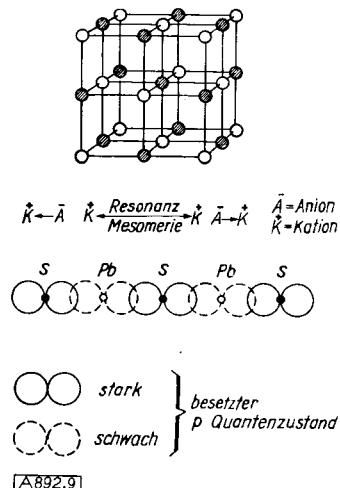


Dies macht sich darin bemerkbar, daß der Abstand zwischen den mittleren C-Atomen (1,46 Å) kleiner ist als einer Einfachbindung entspricht (1,54 Å) und größer als der einer Doppelbindung (1,32 Å). Die zweite Form ist bevorzugt gegenüber der ersten.

Ein fortlaufendes mesomeres Bindungssystem ist charakteristisch für die hochmolekularen Netzebenen im Gitter des Graphits. Den Doppelbindungselektronen steht es frei, nach welchem der drei Nachbarn sie Bindungen betätigen. Dadurch werden die Elektronen beweglich, wir beobachten schwarze Farbe und elektrisches Leitvermögen. Es darf uns daher nicht wundern, daß die hochpolymeren Elemente As, Sb und Bi ebenfalls Metalle sind, in denen ein Teil der Elektronen durch die Mesomerie frei beweglich wird.

Geht man umgekehrt vom As zum leichteren Phosphor über, so beschränkt sich die Resonanz im Gitter des schwarzen Phosphors (Abb. 2) nur über zwei Richtungen pro Atom, nur zwei Valenzelektronen erhalten einen gewissen p-Charakter, und außerdem ist dieser nicht sehr stark ausgeprägt. Der Abstand zwischen den Ketten ist 57% größer als innerhalb der Ketten. Er reicht schon fast an einen *van der Waalsschen* heran. Der schwarze Phosphor ist daher nur ein Halbleiter und kein Metall^{21, 22}.

In gleicher Weise wie die Bindungsverhältnisse im Bora-zol denen des Benzols sehr nahe verwandt sind, sind die Bindungsverhältnisse im GeS, der Ähnlichkeit der Struktur nach zu schließen, denen des schwarzen Phosphors analog und die des GeTe denen des Arsens. Im GeTe werden die Atome wie im Arsen durch ein mesomeres Bindungssystem zwischen Elektronen mit vorwiegendem p-Charakter zusammengehalten. Die Natur der Bindung ist homöopolar, und wir sind nicht berechtigt, die Verbindung als aus Ionen Ge^{2+} und Te^{2-} aufgebaut uns vorzustellen. Das GeTe ist mit gleicher Berechtigung eine hochpolymeren Substanz wie das As. Gehen wir aber zum SnTe über mit dem schweren Sn-Atom, so entsteht die volle Steinsalzstruktur. Das gleiche gilt für das PbS. Der Bindungsscharakter auf den Gittergeraden (100), die den Geraden schräg zu den Doppelschichten im As-Gitter entsprechen, ist in



²¹⁾ P. W. Bridgman, Proc. nat. Acad. Sci. USA 27, 109 [1935].
²²⁾ R. W. Keyes, Physic. Rev. 92, 580 [1953].

Abb. 9 symbolisch dargestellt. Die p-Elektronen am Pb und S gehen Bindungen ein. Entweder geht jeweils von einem S-Atom eine Bindung nach links oder in der zweiten mesomeren Form nach rechts. Beide mesomeren Formen sind hier gleichberechtigt.

Der Übergang zwischen dem As-Gitter und dem PbS-Gitter ist fließend. Z. B. besitzt das GeTe bei Zimmertemperatur ein As-Gitter. Beim Erwärmen nähern sich die Bindungswinkel immer mehr 90° , und der Unterschied zwischen den Bindungslängen innerhalb und zwischen den Schichten geht immer mehr verloren, bis bei 400°C die Symmetrie des Steinsalzgitters erreicht wird¹⁷). Auch durch Mischkristallbildung mit dem kubischen SnTe wird das GeTe kubischer, um bei 65% SnTe die Steinsalzsymmetrie zu erreichen.

Der Übergang von der Kettenstruktur zum metallischen Koordinationsgitter in der Reihe Se, Te, Po muß ähnlich gedeutet werden. Die Ketten ordnen sich so an, daß eine verzerrte Steinsalzstruktur entsteht und die Atome damit auf Geraden schräg zu den Ketten liegen. Auf einer solchen Geraden alterniert ein Atompaar einer Kette, das zusammen gehalten wird durch Elektronen mit vorwiegendem p-Charakter mit einem Atom einer zweiten Kette, dessen Bindungsrichtungen ungefähr senkrecht zu unserer Geraden stehen. In Richtung derselben befindet sich dann ein p-Elektronenpaar (vgl. Abb. 1).

Die Bindungsverhältnisse auf einer solchen Atomkette sind in Abb. 10 wiedergegeben: oben die normale Bindung, ein Atompaar, ein Atom einer zweiten Kette, dann wieder ein Atompaar einer dritten Kette. Geht das Bindungselektronenpaar an das Atom ganz links, welches dadurch negativ geladen wird, so kann ein Elektron von rechts herüberwandern und dann eine Bindung mit dem Atom eingehen, welches es verlassen hat. In der dritten mesomeren Form verläuft der gleiche Prozeß nach der anderen Seite hin.

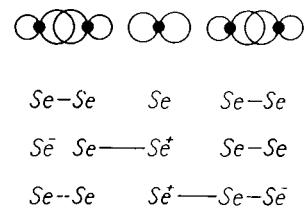


Abb. 10.

Darstellung der Bindungsverhältnisse auf einer Resonanzkette im Gitter des hexagonalen Selens. Oberste Zeile: Darstellung der Eigenfunktionen durch Doppelkreise. Darunter: Drei mesomere Bindungsformen, von denen die beiden unteren eine schwache Bindung zwischen den Ketten zur Folge haben

Alle drei mesomeren Formen zugleich beschreiben den wahren Bindungsmechanismus, wobei aber die erste Form, da in ihr nur neutrale Atome vorkommen, bevorzugt ist. Beim Tellur treten die zweite und dritte Form stärker in Erscheinung, der Abstand zwischen den Ketten nimmt ab, und im Polonium kann man zwischen den drei Formen nicht mehr unterscheiden, die Kettenstruktur ist ganz verloren gegangen, Polonium bildet ein Steinsalzgitter.

Die hochpolymeren Formen der Verbindungen der Halbmetalle untereinander

Die bei den Halbmetallen gefundenen Gesetzmäßigkeiten beobachtet man nicht nur bei Verbindungen der Halbmetalle wie GeS, GeTe und SnTe, sondern auch allgemein bei Verbindungen der Halbmetalle untereinander sowie auch noch teilweise bei Verbindungen der Halbmetalle mit Metametallen. Die Mannigfaltigkeit ist groß, und die Gitterstrukturen sind sehr verwickelt, so daß hier nur eine Reihe besprochen werden soll.

Die Oxyde und Sulfide des dreiwertigen Phosphors und Arsens verhalten sich weitgehend so, wie man das nach dem Tetraedermodell erwarten soll. Die hochpolymeren Formen besitzen Band- oder Netzcharakter. Die Valenzwinkel sind nicht wesentlich kleiner als $109,5^\circ$, woraus man schließen kann, daß die homöopolaren Bindungen durch Elektronen mit vorwiegendem sp^3 -Hybrid-Charakter hervorgerufen werden. Zwischen den Bauelementen werden hauptsächlich *van der Waalssche* Abstände gefunden. Die Substanzen sind schwach gefärbt und leiten den elektrischen Strom sehr schlecht. Als hochpolymere Substanzen sind sie unlöslich, soweit nicht chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel eintritt.

Aber schon beim Sb_2S_3 -Gittertyp tritt der Einfluß von Bindungen durch Elektronen mit vorwiegendem p-Charakter in Erscheinung, während beim Bi_2Te_3 oder dem Bi_2Te_2S die Mesomerie der Bindungen zwischen Elektronen in p-Zuständen bestimend für die Gitterstruktur ist. Diese beiden Gittertypen sollen hier besprochen werden¹⁷⁾.

Im Sb_2S_3 bilden die Atome Bänder aus orthokondensierten gewellten Sechsringen, wie im unteren Teil der Abb. 11 zu erkennen ist^{23, 24)}.

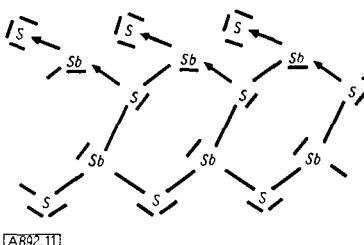
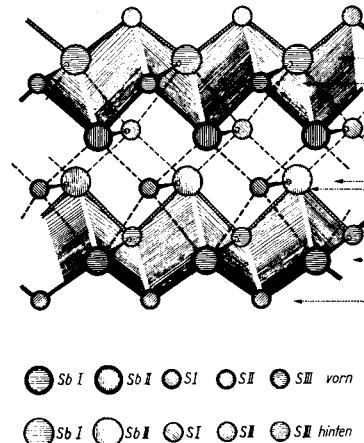


Abb. 11. Gitter des Grauspiegelflanzes Sb_2S_3 . Unten: Darstellung der Bindungsverhältnisse eines Bandes nach der Oktett-Theorie. Oben: Perspektivische Darstellung eines Doppelbandes.

An einem Sb-Atom ist dann semipolar ein weiteres S-Atom gebunden. Im oberen Teil der Abb. 11 sind zwei solche Bänder perspektivisch so dargestellt, wie sie im Kristall nebeneinander gelagert sind. Man erkennt deutlich den gewellten Sechsring und das einzelne S-Atom. Die Valenzwinkel entsprechen keineswegs dem Tetraedermodell, sondern schwanken um 90° herum. Außerdem ist der Abstand des außerhalb der Sechsringe liegenden S-Atoms zu den benachbarten Sb-Atomen des eigenen Bandes wie des benachbarten Bandes wesentlich kürzer als einem *van der Waalsschen* Abstand entspricht. Ferner ist zu sehen, wie durch die seitlichen S-Atome wieder zwei fast senkrecht aufeinander stehende Geraden gezogen werden können, auf denen die Atome liegen.

²³⁾ W. Hofmann, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., Abt. A 86, 225 [1933].

²⁴⁾ N. W. Tideswell, F. H. Kruse u. J. D. McCullough, Acta crystallogr. [Copenhagen] 10, 99 [1957].

Wir finden also wieder Resonanzketten von Elektronen in p-Zuständen. Die Resonanzketten ziehen sich aber im Gegensatz zu den bisherigen Beispielen nicht durch den ganzen Kristall hindurch sondern nur über eine kurze Strecke, da jeweils nur zwei Bänder über eine kurze Resonanzkette eng miteinander verknüpft sind.

Im Bi_2Te_2S ²⁵⁾ hingegen mit wesentlich schwereren Atomen geht der hochpolymere Charakter ganz verloren, wir haben eine Schichtstruktur vor uns. Es sind immer Schichten von Atomen übereinander gelagert wie im CdJ_2 -Gitter.

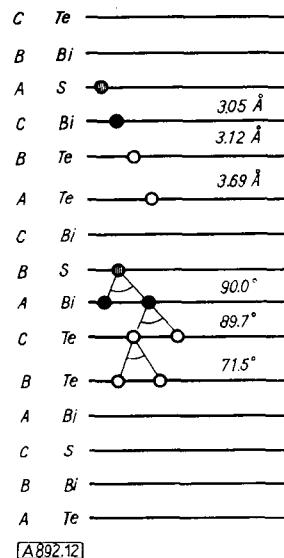


Abb. 12. Darstellung der Schichtenfolge im Gitter des Bi_2Te_2S

Die aufeinander folgenden Schichten werden mit den einzelnen Atomsorten so besetzt, wie Abb. 12 zeigt, erst Te, dann Bi, S, Bi, Te, und dann folgt das gleiche Fünferpaket nochmals Te, Bi, S, Bi, Te usw. Innerhalb eines jeden Fünfer-Pakets beobachtet man Bindewinkel von 90° , zwischen den Paketen von $71,5^\circ$. Außerdem ist der Atomabstand zwischen den Paketen mit $3,69 \text{ \AA}$ größer als innerhalb der Pakete, wo er rund $3,1 \text{ \AA}$ beträgt. Als *van der Waalsschen* Abstand zwischen den Te-Atomen hätte man aber rund 4 \AA zu erwarten. Die Struktur ähnelt schon sehr der eines Metalls, worauf in der Literatur hingewiesen wird²⁵⁾. Das Bi_2Te_2S besitzt auch Metallglanz. Seine Halbleitereigenschaften werden im Augenblick sehr intensiv studiert, da sie von technischen Interesse zu sein scheinen²⁶⁾.

Diese experimentellen Ergebnisse sind nach der klassischen Valenzlehre mit homöopolaren oder ionogenen Bindungen nicht zu deuten.

Da die Atome auf drei Geradenscharen liegen, die schräg zu den Schichten durch das Gitter laufen wie im Schichten-gitter des CdJ_2 ²⁷⁾, so können wir wieder auf Resonanzketten zwischen Elektronen in p-Zuständen schließen. Besetzt man an jedem Atom den s-Quantenzustand durch ein Elektronenpaar, dann bleiben für die drei p-Quantenzustände der fünf Atome folgende Besetzungszahlen übrig: Te 4, Bi 3, S 4, Bi 3, Te 4. Das sind sechs Valenzelektronen auf fünf p-Quantenzuständen. Auf einer Kette von fünf Atomen schräg zu den Schichten wird in jeder mesomeren Bindungsform ein p-Quantenzustand an einem S- oder Te-Atom doppelt und die übrigen einfach besetzt sein. Drei mesomere Bindungsformen sind in Abb. 13 (s. S. 622) wiedergegeben.

²⁵⁾ D. Harker, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., Abt. A 89, 175 [1934].

²⁶⁾ Vgl. H. Welker, Ergebn. exakt. Naturwiss. 29, 275 [1956].

²⁷⁾ H. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 278, 82 [1955].

Die Striche symbolisieren die Bindungsmöglichkeiten innerhalb des Fünferpakets. Zwischen den Tellur-Schichten sind wie im Butadien zwischen den mittleren Kohlenstoff-Atomen nur Bindungen möglich, wenn zwei benachbarte

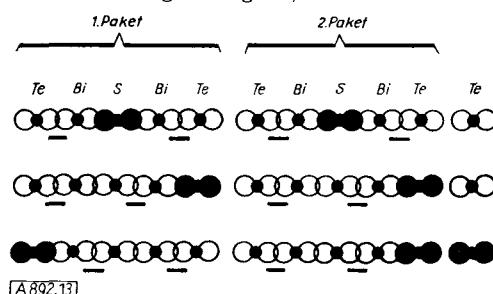


Abb. 13. Symbolische Darstellung einer Resonanzkette im Gitter des $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{S}$. Oben: Atomfolge in einer Resonanzkette. Unten: Drei mesomere Bindungstypen. Der volle Doppelkreis bedeutet ein p -Elektronenpaar.

Bindungen innerhalb des Paketes gelöst werden (vgl. oberste und unterste Formel in Abb. 13). Die Geometrie des Gitters und da insbes. der relativ große Abstand zwischen den Tellur-Schichten findet so eine zwanglose Erklärung.

Im Bi_2Te_3 ist der Atomabstand BiTe etwas verschieden, je nach dem, ob das Wismut-Atom ein Tellur-Atom aus der Mitte des Fünferpaketes (3,22 Å) oder vom Rande (3,12 Å) bindet. Drabble und Goodman²⁸ schließen daraus im Gegensatz zu Lagrenaud²⁹), der sich im wesentlichen unserer Deutung angeschlossen hat, daß die Atome der Wismut-Schichten und der mittleren Tellur-Schicht des Fünferpaketes sp^3d^2 Bindungen betätigen. Dagegen spricht unserer Ansicht nach die Beobachtung, daß schwere Atome nicht einmal zur Bildung von sp^3 -Hybriden neigen, geschweige denn zu sp^3d^2 -Hybriden, ist doch der Energieunterschied zwischen s- und d-Elektronen gleicher Hauptquantenzahl wesentlich größer als zwischen s- und p-Elektronen. Der Unterschied in den Bindungslängen dürfte mit der im wesentlichen einseitigen Bindungsbetätigung der Tellur-Atome der Randschichten und einer geringen Mitbestimmung von s-Anteilen zusammenhängen.

Die in der Reihe der Verbindungen vom Typ Me_2X_3 abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten beobachtet man bei einer Fülle von Verbindungen der Halbmetalle. Einige Strukturen sind von uns diskutiert worden¹⁷⁾. Nur auf ein Beispiel soll besonders hingewiesen werden.

Die bisher rätselhafte niedrige Gittersymmetrie vieler sulfidischer Erze, die häufig kochsalzhähnliche Strukturbereiche besitzen³⁰⁾, findet ihre Deutung durch die unsymmetrische Resonanzbindung, welche Elektronen hervorrufen, die vorwiegend p- aber auch etwas s-Charakter besitzen. Dies führt zu bevorzugten und benachteiligten Bindungsrichtungen, zu einer Verzerrung einer Kochsalzstruktur.

Struktur der amorphen hochpolymeren Formen der Halbmetalle

In den letzten Jahren haben wir röntgenographisch die Atomverteilung in einigen amorphen Formen der Halbmetalle bestimmt.

Im glasig erstarrten Selen ist jedes Atom wie in der kristallisierten Form von zwei anderen im Abstand von $2,35 \text{ \AA}$ umgeben. Die Atome sind auch in dieser metastabilen Phase zu kleinen und großen Ringen miteinander verknüpft. Der kürzeste Abstand zwischen Atomen verschiedener Ringe ist aber aufgeweitet von $3,46 \text{ \AA}$ auf $3,76 \text{ \AA}$.

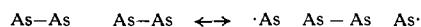
²⁸⁾ J. R. Drabble u. C. H. L. Goodman, J. phys. chem. Solids 5, 142 [1958].

29) *J. Lagrenaudie, J. Physique Radium 18, 39 suppl. [1957].*
 30) *E. Hellner, Naturwissenschaften 45, 38 [1958].*

⁸⁰) E. Hellner, Naturwissenschaften 45, 38 [1958].

Außerdem erhöht sich die zugehörige Koordinationszahl von 4 im Kristall auf 6 im glasigen Selen³¹⁾. Man wird daher annehmen müssen, daß die Packung der Ringe eine *van der Waalsche* ist. Die Resonanzbindungen sind zerstört, welche die kurzen Abstände im Kristall und die steinsalzhähnliche Packung der Ketten bedingen. Entsprechend ist glasiges Selen auch ein schlechter Leiter für den elektrischen Strom.

Glasige Formen des Arsens erhält man nach *Stöhr*³²⁾ durch Kondensation von As₄-Dämpfen auf erhitze Flächen (~ 200 °C β-As; ~ 100 °C γ-As). Auch hier konnten wir zeigen³³⁾, daß die Doppelschichten des rhomboedrischen Arsens (vgl. Abb. 3) im wesentlichen erhalten bleiben. Der Abstand zwischen den Schichten ist aber wieder aufgeweitet von 3,15 Å im Kristall auf 3,75 Å im β- und 3,62 Å im γ-As. Außerdem ließ sich aus den Atomverteilungskurven ableiten, daß die Art der Packung der Doppelschichten in den glasigen Formen anders ist. Bei der Übereinanderlagerung von zwei Doppelschichten des Arsens, die durch Polymerisation des As₄-Dampfes entstehen, ist die Ausbildung eines Resonanzsystems erschwert; denn zunächst würde sich dieses ja nur über zwei Atompaare erstrecken. Eine Mesomerie



würde zwei radikalartige Endatome entstehen lassen, die ihre freien Valenzen nur in einem fertigen Kristall absättigen können. Die sich bildenden Doppelschichten lagern sich daher so übereinander, daß sich die unteren Atome einer hochliegenden Doppelschicht in die Lücken legen, die von den oberen Atomen einer darunter liegenden Doppelschicht gebildet werden. Es gibt dann drei Packungsarten, von denen nur eine der des rhomboedrischen Arsens analog ist. Da die drei Lagemöglichkeiten in statistischer Verteilung vorkommen, kann sich auch bei weiterer Übereinanderlagerung der Schichten keine Resonanzbindung mehr ausbilden, der Abstand bleibt ein *van der Waalsscher*. Die elektrische Leitfähigkeit der glasigen Arsen-Formen ist sehr gering³²⁾.

Den gleichen strukturellen Aufbau zeigt das explosive Antimon³⁴⁾. Die Größe der Doppelschichten ist aber beschränkt, und die freien Valenzen am Rande der Netze werden durch Halogen abgesättigt.

Richter und Mitarbeiter³⁵⁾ haben in einer Reihe von Veröffentlichungen andere Strukturvorschläge gemacht, die auf Deutungen von Atomverteilungskurven beruhen, denen wir uns nicht anschließen können. Wir haben gezeigt³¹⁾, daß man leicht zu fehlerhaften Atomverteilungskurven kommen kann, die denen von *Richter* mitgeteilten sehr ähneln. Da *Richter* eine Fülle von Atomverteilungskurven angibt, aber nur selten die zugehörigen Meßwerte für die Intensität der gestreuten Strahlung, lassen sich seine Rechnungen nicht nachprüfen.

Vorgänge beim Erhitzen und Schmelzen von hochpolymeren Halbmetallen und Halbmetallverbindungen

Der kontinuierliche Übergang des bei Zimmertemperatur rhomboedrischen GeTe in eine Kochsalzstruktur beim Erhitzen¹⁸⁾ läßt sich mit unserem Bilde von einer Resonanzkette zwischen Elektronen mit vorwiegendem p-Charakter zwanglos deuten.

³¹⁾ H. Krebs u. F. Schultze-Gebhardt, Acta crystallogr. [Copenhagen] 8, 412 [1955].

³²⁾ H. Stöhr, Z. anorg. allg. Chem. 242, 138 [1939].
³³⁾ H. Kesten, F. Schulte-Gehrmann, Z. anorg. allg. Chem. 283, 262 [1956].

³³⁾ H. Krebs u. F. Schultze-Gebhardt, ebenda 283, 263 [1956].
³⁴⁾ H. Krebs, F. Schultze-Gebhardt u. R. Thees, ebenda 282

³⁴⁾ H. Krebs, F. Schultze-Gebhardt u. R. Thees, ebenda 282, 177 [1955].

³⁵⁾ H. Richter u. Mitarb., Z. Naturforsch. 6a, 721 [1951], 7a, 511 [1952], 9a, 236 [1954], 12a, 996 [1957].

Betrachten wir dazu auf einer solchen Geraden schräg zur Doppelschicht ein Ge-Atom im Kraftfeld seiner benachbarten Te-Atome, so unterliegt es von jeder Seite Anziehungskräften. Die beiden zugehörigen Potentialkurven sind in Abb. 14 schematisch dargestellt. Ihre Übereinanderlagerung ergibt die strichpunktierter gezeichnete

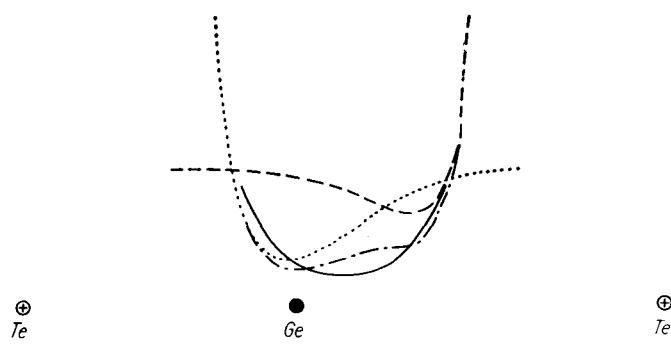


Abb. 14. Schematische Darstellung der Potentialkurve für die Bindung eines Germanium-Atoms entlang einer Resonanzkette im Gitter des GeTe. Potentialkurve für die bevorzugte Bindungsrichtung innerhalb einer Doppelschicht. - - - Potentialkurve für die benachteiligte Bindungsrichtung zwischen zwei Doppelschichten. - - - - Resultierende der beiden Potentialkurven. — Resultierende Potentialkurve für die Bindung durch p-Elektronen im kubischen GeTe

Kurve. Die thermischen Schwingungen müssen danach unsymmetrisch zur Gleichgewichtslage erfolgen. Mit steigender Temperatur tritt eine immer größere Annäherung des Ge-Atoms an das entfernter stehende Te-Atom ein, da hier kein Abstoßungspotential wirksam ist. Die beiden Bindungsrichtungen werden gleichberechtigter. Schließlich geht die Schichtstruktur völlig verloren, und es resultiert eine Steinsalzstruktur, da gleichzeitig mit der Annäherung an die Steinsalzstruktur mehr und mehr die im rhomboedrischen Gebiet schwach am Bindungsmechanismus beteiligten s-Anteile verschwinden. Die Hybridisierung kann sich ja der jeweiligen Stellung der Atome anpassen.

Ein ähnlicher Einfluß der Resonanzbindung macht sich bemerkbar beim Erhitzen hexagonalen Selens. Dies zeigt in Richtung der c-Achse (Kettenrichtung) einen negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, während senkrecht zu dieser Achse ein positiver Ausdehnungskoeffizient beobachtet wird^{36, 37)}. De Boer³⁸⁾ hat diese Erscheinung auf eine Rotation der schraubenartigen Ketten zurückgeführt. Wir überprüften diese Annahme, indem wir ein Patterson-Diagramm bei Projektion des Gitters auf die Basis anfertigten¹⁹⁾. Die Maxima waren kreisförmig und zeigten keine Spur einer sichelförmigen Verbreiterung. Rotationsschwingungen können daher nicht wesentlich bevorzugt sein. Nimmt man an, daß mit steigender Temperatur die benachteiligten rückwärtigen Bindungsrichtungen auf der Resonanzkette wie beim GeTe stärker in Erscheinung treten, dann wächst gleichzeitig der p-Charakter der Bindung. Der Valenzwinkel innerhalb einer Kette wird dann mit steigender Temperatur kleiner, da bei reiner p-Bindung ein Winkel von 90° zu erwarten ist. Verkleinerung des Valenzwinkels hat aber eine Verkürzung der Kettenlänge und damit den negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in der Kettenrichtung zur Folge.

Die von Klemm^{37, 39)} gefundenen Ausdehnungsanomalien beim hexagonalen Tellur und beim rhomboedrischen Arsen dürften auf die gleichen Ursachen zurückzuführen sein.

³⁶⁾ M. Straumanis, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr. 102, 432 [1940].

³⁷⁾ W. Klemm, persönl. Mitteilg.

³⁸⁾ J. de Boer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 62, 115 [1943].

³⁹⁾ W. Klemm, diese Ztschr. 67, 164 [1955].

Eine hochpolymere Raumnetzstruktur kann ohne Strukturänderung weder schmelzen noch verdampfen. Bei organischen Hochpolymeren tritt entweder Verkohlung oder Depolymerisation ein. Wie verhalten sich die Halbmetalle und ihre Verbindungen?

Die gefalteten und sicher sehr großen Ringe des hexagonalen Selens gehen beim Schmelzen in ein Gemisch von Ringen mit einer durchschnittlichen Gliederzahl von etwa 100 Atomen über^{40, 41)}. Der rote Phosphor wird beim Erhitzen depolymerisiert zu tetraederförmig gebauten P₄-Molekülen, die sowohl die Bauelemente des Phosphor-Dampfes wie auch der Schmelze darstellen. Entsprechend dieser Vorstellung dehnt sich der hochpolymere rote Phosphor nach Messungen von Klemm³⁷⁾ beim Depolymerisations- und Schmelzprozeß um 75 % aus.

Die Volumvergrößerung beim Schmelzen des Arsens beträgt 10 %³⁷⁾. Wir möchten daher vermuten, daß eine Arsen-Schmelze nicht einheitlich gebaut ist und neben *van der Waalsschen* Packungsanteilen solche auftreten, die denen im geschmolzenen Antimon verwandt sind.

Dieses besteht im Dampfzustand vorwiegend aus Sb₄- und Wismut aus Bi₂-Molekülen. In der Schmelze geht die Netzstruktur verloren. Antimon⁴²⁾ hat in der Schmelze Kochsalzstruktur und das geschmolzene Wismut⁴³⁾ besitzt in der Schmelze eine Nahordnung, die nur teilweise kochsalzhähnlich ist. Der kürzeste Atomabstand entspricht innerhalb der Meßgenauigkeit dem Mittel aus dem kürzesten Atomabstand innerhalb der Doppelschichten (r₁) und zwischen den Doppelschichten (r₂) der rhomboedrischen Phase (vgl. Tabelle 3). Durch den Schmelzvorgang wird die Bevorzugung einer Bindungsrichtung aufgehoben, so wie beim Erhitzen des rhomboedrischen GeTe auf Temperaturen über 400 °C.

	r ₁	r ₂	$\frac{r_1 + r_2}{2}$	Atomabstand in der Schmelze
Sb	2,87	3,37	3,12	3,12
Bi	3,10	3,47	3,29	3,32

Tabelle 3. Kürzeste Atomabstände im kristallisierten und geschmolzenem Sb und Bi

Auch das SnSb, welches im Kochsalzgitter kristallisiert, besitzt in der Schmelze kochsalzartige Anordnung der Atome⁴³⁾. Gehen wir in der Reihe Sb, SnSb weiter, so kommen wir zum InSb, welches im Zinkblendegitter mit tetraederförmiger Umgebung der Atome kristallisiert. Es gehört damit zweifelsohne zu den hochpolymeren Substanzen. Auch die von H. Welker²⁶⁾ entdeckten, technisch so wichtigen Halbleitereigenschaften dieser Substanz zeigen deutlich, daß der Bindungsmechanismus in naher Verwandtschaft zu dem im Ge und Si steht.

Wir konnten nun zeigen⁴³⁾, daß auch das InSb beim Schmelzen eine Kochsalzstruktur annimmt und der Atomabstand von 2,80 Å im Kristall aufgeweitet wird auf 3,17 Å in der Schmelze. Trotz des erhöhten Atomabstandes zeigt das InSb beim Schmelzen eine ausgeprägte Dichteanomalie, die Schmelze ist dichter als die kristalline Phase. Dies ist durch die starke Erhöhung der Koordinationszahl verursacht. Die Dichteanomalie zeigen auch die anderen von Welker untersuchten sogen. III/V Verbindungen⁴⁴⁾ sowie das Si und Ge³⁷⁾. Man wird daher annehmen dürfen, daß all diese Substanzen in der Schmelze eine steinsalzförmige Anordnung der Atome besitzen.

⁴⁰⁾ H. Krebs u. W. Morsch, Z. anorg. allg. Chem. 263, 305 [1950].

⁴¹⁾ H. Krebs, ebenda 265, 156 [1951].

⁴²⁾ H. K. F. Müller u. H. Hendus, Z. Naturforsch. 12a, 102 [1957].

⁴³⁾ H. Krebs, M. Haucke u. H. Weyand, Proc. Symposium Physical Chemistry Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Teddington/Engl., im Druck.

⁴⁴⁾ H. Welker, persönl. Mitteilg.

Unser Bild von der Resonanz zwischen Elektronen in p-Quantenzuständen erklärt zwangsläufig den Wechsel der Koordinationszahl. Bei einer tetraederförmigen Bindung mit der Lokalisierung eines Elektronenpaares im Raum zwischen den beiden miteinander verknüpften Atomen ist eine Beweglichkeit der Atome und damit ein schmelzflüssiger Zustand nur möglich, wenn die thermische Energie zu einer weitgehenden Dissoziation der Bindungen ausreicht. Eine Resonanzbindung hingegen gestattet viel leichter eine Beweglichkeit der Atome. Wird von zwei auf entgegengesetzten Seiten eines Atoms liegenden Bindungspartnern ein Atom durch einen thermischen Stoß entfernt, so konzentriert das zentrale Atom seine Bindekraft auf den verbleibenden Partner, und das sich entfernende Atom kann in der rückwärtigen Richtung seine Bindung zu einem vierten Atom verstärken. Eine Hybridisierung zwischen s- und p-Eigenfunktionen kann sich der jeweiligen sterischen Anordnung der Atome anpassen. Muß ein p-Elektron seine Bindekraft auf eine Seite des Atoms konzentrieren, so wird es in ein sp-Hybrid-Elektron übergehen, da dann eine bessere Überlappung gegeben ist. Im Falle des Antimon wird sich dann in der rückwärtigen Richtung in dem zweiten sp-Hybrid ein Elektronenpaar befinden, so daß der Nachbar in der rückwärtigen Richtung nicht gebunden wird und sich ohne großen Aufwand an thermischer Energie entfernen kann. Die Beweglichkeit der Atome in der Schmelze wird so durch einen leichten Wechsel zwischen reinen p-Bindungsfunktionen und solchen mit jeweils passend beigemengten s-Anteilen erleichtert. Die Atome bleiben immer an andere gebunden, und es wird verständlich, daß die Substanzen schmelzen, ohne einen extrem hohen Dampfdruck zu entwickeln. Durch die Resonanzbindung ist auch die Aufweitung des Atomabstandes zu deuten; denn pro Koordinationspartner stehen weniger Valenzelektronen zur Verfügung.

Die Resonanzbindung macht das geschmolzene InSb zu einem Metall, die elektrische Leitfähigkeit nimmt beim Schmelzen um den Faktor 4 zu⁴⁵⁾. Bei den Metallen und Legierungen wird der Zusammensetzung der Atome schon im festen Zustand durch Resonanzbindungen bewerkstelligt. In der Schmelze liegt häufig der gleiche Bindungszustand vor, die Koordinationszahlen ändern sich kaum. Die Abnahme des Ordnungsgrades der Atome beim Schmelzen bewirkt in diesem Falle in gleicher Weise eine Erniedrigung der Leitfähigkeit wie der Zusatz von Verunreinigungen zum reinen festen Metall.

Das unterschiedliche Verhalten der Metalle, Metametalle und Halbmetalle beim Schmelzen ist schon häufig untersucht worden, besonders von *Klemm*⁴⁶⁾, *Kubaschewski*⁴⁷⁾ und *Schneider*⁴⁸⁾. Die von diesen Autoren gefundenen Zusammenhänge und die von ihnen entwickelten Vorstellungen dürften nun von der Seite der chemischen Bindung her vertieftes Verständnis finden.

Schlußfolgerungen

p-Valenzelektronen, die nach zwei Seiten eines Atoms eine Bindung eingehen können, bedingen den mehr oder weniger ausgeprägten metallischen Charakter einer kristallinen Substanz^{20, 49)}. In neuerer Zeit gewinnt die erstmals von *Hund*⁵⁰⁾ geäußerte Ansicht, daß der metallische

⁴⁵⁾ G. Busch u. U. Vogt, *Helv. physica Acta* 27, 241 [1954].

⁴⁶⁾ W. Klemm, diese *Ztschr.* 62, 133 [1950].

⁴⁷⁾ O. Kubaschewski, *Z. Elektrochem.* 54, 275 [1950].

⁴⁸⁾ A. Schneider u. G. Heymer, Proc. Symposium Physical Chemistry Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Teddington/Engl., im Druck.

⁴⁹⁾ H. Krebs u. W. Schottky in: Halbleiterprobleme I, Fr. Vieweg, Braunschweig 1954, S. 25.

⁵⁰⁾ F. Hund in H. Geiger u. K. Scheel: *Handb. d. Physik*, 2. Aufl., Springer, Berlin 1933, Bd. XXIV/1, S. 669; F. Hund in K. Wagner: *Das Molekül u. der Aufbau der Materie*, Vieweg, Braunschweig 1949, S. 181.

Zustand an eine Fülle von mesomeren Bindungssystemen in einem Kristallgitter gebunden ist, immer mehr Anhänger^{2, 20, 49, 51, 52, 53)}.

Man kann daraus ableiten, daß in den amorphen Phasen der Halbmetalle und darüber hinaus, bis auf extreme Ausnahmefälle⁵⁴⁾, allgemein in ungeordneten Phasen keine sogen. „metallischen“ Bindungen, d. h. Resonanzsysteme vorhanden sind. Die von *Smekal*⁵⁵⁾ geäußerte Ansicht, der amorphe glasige Zustand sei an das Vorliegen von Mischbindungen, im Falle der Halbmetalle von homöopolarer und metallischer Bindung, geknüpft, steht somit nicht mehr in Übereinstimmung mit unseren neueren Befunden. Auch kann man dem glasigen roten Phosphor kaum metallische Bindungsanteile zuordnen.

Da homöopolare Bindungen im allgemeinen nicht rein vorliegen, ist ein Glaszustand sehr häufig mit einer Mischbindung verknüpft, Bedingung ist der Mischcharakter der Bindung aber nicht. Wir sind der Meinung, daß die Existenz von bei Zimmertemperatur stabilen Glaszuständen an das Vorliegen gerichteter Bindungen geknüpft ist, die einmal miteinander verbundene Atome im Raum fixiert, unabhängig davon, ob die gerichtete Bindung rein homöopolar ist oder nicht.

Gerichtete Bindungskräfte bedingen auch die amorphe Struktur vieler Hydroxyde dreiwertiger Metalle wie z. B. Cr(OH)₃ oder der hinsichtlich ihrer amorphen Struktur stabileren Metallamide, bei denen nach *Schmitz-DuMont*⁵⁶⁾ jede Amid- an Stelle einer Hydroxyl-Gruppe als fester gebundenes Brückenatom zwischen zwei Metallatomen fungiert. Dabei ist es gleichgültig, ob man die vom Metall ausgehenden gerichteten Bindungskräfte durch d²sp³-Hybride nach *Pauling*²⁾ oder nach der weiter gehenden elektrostatischen Komplexbildungstheorie von *Hartmann*^{3, 57)} deutet.

Die hochpolymeren Formen der Halbmetalle und ihrer Verbindungen entfernen sich in ihren Eigenschaften immer mehr von den anorganischen Hochpolymeren, je schwerer die sie aufbauenden Atome werden. Zunächst verringert sich die Bindestärke, da die Valenzelektronen weiter vom Kern entfernt sind. Darüber hinaus nehmen die für die leichten Atome charakteristischen Tetraederbindungen, bei denen das bindende Elektronenpaar auf den Raum zwischen zwei Atomen lokalisiert ist, immer mehr den Charakter von Resonanzbindungen zwischen Elektronen in p-Zuständen an. Ein Resonanzsystem bringt eine erhöhte Reaktionsfähigkeit mit sich wie die konjugierten Doppelbindungssysteme in der organischen Chemie. Beide Effekte bewirken gemeinsam eine mit schwerer werdendem Atom immer leichtere Umwandlung der amorphen Formen der Hochpolymeren in geordnete, d. h. kristallisierte, die bei den organischen Hochpolymeren viel weniger häufig sind. Es wird so der überaus starke Abfall der Kristallisationstemperaturen mit schwerer werdendem Atom verständlich, auf den hingewiesen worden ist (vgl. Tabelle 1).

Es erhebt sich nun die Frage, wann eine kristalline Substanz noch zu den Hochpolymeren gerechnet werden soll, geschieht der Übergang zu den Koordinationsgittern doch mehr oder weniger kontinuierlich, wie das Beispiel des GeTe beweist, welches oberhalb 400 °C ein Steinsalzgitter besitzt und bei tieferen Temperaturen im Arsen-Gitter kristallisiert. Auch durch Mischkristallbildung mit dem

⁵¹⁾ K. Ganzhorn, *Z. Naturforsch.* 7a, 291 [1952].

⁵²⁾ U. Dehlinger: *Theoretische Metallkunde*, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, S. 68 ff.

⁵³⁾ S. L. Altmann, C. A. Coulson u. W. Hume-Rothery, *Proc. Roy. Soc. [London]* 240 A, 145 [1957].

⁵⁴⁾ N. Barth, *Z. Physik* 142, 58 [1955].

⁵⁵⁾ A. Smekal in: *Zur Struktur u. Materie d. Festkörper*, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952, S. 223.

⁵⁶⁾ O. Schmitz-DuMont, *Z. Elektrochem.* 60, 866 [1956].

⁵⁷⁾ H. Hartmann u. Mitarb., diese *Ztschr.* 70, 155 [1958].

kubischen SnTe lässt sich der Übergang kontinuierlich gestalten. Die Koordinationsgitter zu den Hochpolymeren zu rechnen, scheint nicht sehr sinnvoll, und wir möchten daher vorschlagen, nur so lange von Hochpolymeren zu sprechen, als man wenigstens formal mit einiger Berechtigung die Valenzstruktur eines Kristallgitters mit dem Organiker geläufigen Valenzstrichsymbolik beschreiben kann. Dies ging z. B. beim Gitter des Sb_2S_3 , während das beim Bi_2Te_2S nicht möglich war. Die Valenzstrichmethode kann man so lange anwenden und hat es auch bisher getan, als Bindungsrichtungen nach einer Seite bevorzugt sind gegenüber den entgegengesetzten gerichteten.

Unsere Überlegungen blieben beschränkt auf Elemente, deren chemisches Verhalten wie das des Kohlenstoffs im wesentlichen durch Valenzelektronen in s- und p-Quantenzuständen bedingt ist. Verlässt man die Halbmetalle und zieht die Übergangsmetalle mit in den Bereich der Betrachtungen, so werden durch d- und unter Umständen auch f-Elektronen wesentlich verwickeltere Verhältnisse geschaffen. Im Prinzip werden aber ähnliche Bindungstypen auftreten. Ihre Erforschung steht noch in den Anfängen.

Am Beispiel der Halbmetalle und ihrer Verbindungen glauben wir nun hinreichend gezeigt zu haben, welche eine Menge experimentellen Materials gedeutet werden kann, wenn die uns überkommenen Begriffe über die chemische Bindung durch quantenmechanische Überlegungen vertieft werden. Mit quantenmechanischen Fragen werden wir uns in Zukunft stärker beschäftigen müssen, wenn wir einen vertieften Zugang zu noch offenen Problemen der anorganischen Chemie finden wollen. Der junge Anorganiker sollte sich daher mehr mit Quantenmechanik beschäftigen. Eine wesentliche Hilfe wäre ihm gegeben, wenn in der anorganischen Lehrbuchliteratur die quantenmechanische Behandlung der chemischen Bindung eine stärkere Berücksichtigung fände.

Für finanzielle Unterstützung meiner Arbeiten möchte ich auch an dieser Stelle dem Ministerium für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft meinen Dank aussprechen.

Eingegangen am 2. Juli 1958 [A 892]

Neues Verfahren zur Darstellung von Silicium- und Borwasserstoffen^{*)}

Von Dr. W. SUNDERMEYER¹⁾ und Prof. Dr. O. GLEMSE

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Halogen-haltige Verbindungen des Siliciums bzw. Bors werden durch Einleiten in eine Schmelze aus Alkali- oder Erdalkalihalogeniden oder Kombinationen beider, in der Alkali- oder Erdalkalihydride gelöst sind, zu den Wasserstoff-Verbindungen hydriert. Das dabei zum Halogenid umgesetzte Metallhydrid wird im gleichen Gefäß durch Elektrolyse in freies Alkali- bzw. Erdalkalimetall überführt und dieses anschließend durch Wasserstoff wieder hydriert. Durch stufenweises Betreiben kann ein halbkontinuierliches, durch gleichzeitiges Betreiben der Reaktion, Elektrolyse und Hydrierung des Metalls ein kontinuierliches Verfahren in einem Reaktionsgefäß erreicht werden.

Silicium- bzw. Borwasserstoffe lassen sich wie folgt darstellen:

a) Zersetzung von Siliciden (speziell Magnesium- oder Calciumsilicid) oder Boriden (speziell Magnesiumborid) mit wässrigen Säuren²⁾. Diese Methode liefert nur 25 % Silane; wählt man nach Johnson und Isenberg³⁾ NH_4Br in flüssigem Ammoniak, dann steigt die Ausbeute auf 70–80 %, während Clasen⁴⁾ NH_4Cl in siedendem Ammoniak bei Raumtemperatur für vorteilhafter hält (Ausbeute 50%). Statt Ammoniak nehmen Fehér und Tromm⁵⁾ wasserfreies Hydrazin, das mit Hydrazoniumchlorid und Chlorwasserstoff versetzt ist (Ausbeute etwa 68 % SiH_4 , 2 % Si_2H_6).

b) Reaktion von Silicium- oder Borhalogeniden mit Lithiumaluminiumhydrid in ätherischer Lösung⁶⁾. In quantitativer Ausbeute entstehen die den eingesetzten Halogeniden entsprechenden Hydride, z. B. $SiCl_4 \rightarrow SiH_4$, $BCl_3 \rightarrow B_2H_6$. Dagegen ist das Überleiten von $SiCl_4$ über erhitztes NaH oder CaH_2 von sehr geringem Erfolg, da die Reaktion bald zum Stillstand kommt und größere Mengen an elementarem Silicium abgeschieden werden⁷⁾.

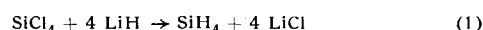
B_2H_6 ist nach Schlesinger und Burg⁸⁾ aus BCl_3 oder nach Stock⁹⁾ aus BBr_3 und Wasserstoff in der elektrischen Entladung zu gewinnen. Köster und Ziegler¹⁰⁾ stellen neuerdings reines B_2H_6 durch Einwirkung von BF_3 auf N-Trialkylborazane her. Letztere lassen

sich auch mit Metallalkoholaten in Metallborhydrid verwandeln, das mit BF_3 in B_2H_6 und Metallfluorid gespalten wird¹¹⁾.

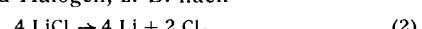
Die Eigenschaft der Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride sich in Salzschmelzen zu lösen, ermöglicht ein neues Verfahren zur Darstellung von Silicium- und Borwasserstoffen.

Prinzip des Verfahrens

1. Halogen-haltige Verbindungen des Siliciums und Bors werden, am besten mit Wasserstoff als Trägergas¹²⁾ in eine Schmelze von Alkali- oder Erdalkalihalogeniden oder Kombinationen beider eingeleitet, in der ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydrid gelöst ist. Das Halogenid wird hydriert, z. B. nach



2. Zur Regenerierung der Schmelze wird diese einer Elektrolyse im gleichen Gefäß unterworfen, in dem nach (1) die Hydrierung stattfand. Es entsteht dabei freies Alkali- bzw. Erdalkalimetall und Halogen, z. B. nach



3. Das entstandene Metall wird durch Einleiten von Wasserstoff wieder in Hydrid verwandelt, das sich in der Schmelze löst, nach



¹¹⁾ Interessant sind die bei Köster u. Ziegler¹⁰⁾ vorgeschlagenen Kreislaufverfahren, die eine kontinuierliche Herstellung von B_2H_6 als möglich erscheinen lassen.

¹²⁾ Schön eine geringe Beimengung von H_2 nimmt, wie auch Clasen⁴⁾ fand, SiH_4 die Selbstentzündlichkeit an Luft und erhöht, wie weiter unten beschrieben ist, die thermische Stabilität von B_2H_6 .

^{*)} Chemische Reaktionen in Salzschmelzen, I. Mitteilung.
¹⁾ W. Sundermeyer, Dissert., Göttingen 1957.
²⁾ A. Stock, Ber. dtsc. chem. Ges. 49, 111 [1916].
³⁾ W. C. Johnson u. S. Isenberg, J. Amer. chem. Soc. 57, 1349 [1935].
⁴⁾ H. Clasen, diese Ztschr. 70, 179 [1958].
⁵⁾ F. Fehér u. W. Tromm, Z. anorg. allg. Chem. 282, 29 [1955].
⁶⁾ A. E. Finholt, A. C. Bond jr., K. E. Wilzbach u. H. J. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 69, 2692 [1947].
⁷⁾ Vgl. W. Sundermeyer, Diplomarbeit, Göttingen 1956, und die dort weiter beschriebenen Versuche. Vgl. auch D. T. Hurd, J. Amer. chem. Soc. 71, 20 [1949], der ähnliche Reaktionen mit Borhalogeniden machte.
⁸⁾ H. J. Schlesinger u. A. B. Burg, Chem. Reviews 31, 1 [1942].
⁹⁾ A. Stock u. W. Sütterlin, Ber. dtsc. chem. Ges. 67, 407 [1934].
¹⁰⁾ R. Köster u. K. Ziegler, diese Ztschr. 69, 94 [1957].