

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

72. Jahrgang · Nr. 15 · Seite 503–534 · 7. August 1960

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT „DIE CHEMIE“

Festkörpereigenschaften und zwischenmolekulare Kraftwirkungen

Von Prof. Dr. KLAUS SCHÄFER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Beim Zusammentreffen vieler atomarer oder molekularer Teilchen zur zusammenhängenden Materie sind die Fälle zu unterscheiden, bei denen die zwischenmolekularen Kraftwirkungen additiv oder nicht additiv sind, d. h. mit denen im Gasraum im wesentlichen übereinstimmen oder nicht. Je nachdem erhält man verschiedene Typen von Kristallgittern im festen Zustand. Das Verhalten der Gitter mit ihren thermischen, kalorischen und elektrischen Eigenschaften usw. läßt sich auf die zwischenmolekularen Kraftwirkungen zurückführen; weitgehende quantitative Angaben sind auf Grund unserer Kenntnis dieser Kräfte möglich. Im folgenden wird ein Überblick über unsere heutigen Vorstellungen zum Thema gegeben, das auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Darmstadt 1959 eingehend diskutiert worden ist.

Einleitung

Obwohl der alte Grundsatz „*Corpora non agunt, nisi fluida*“ das Interesse des Chemikers am festen Aggregatzustand zunächst nur gering erscheinen läßt, haben die Festkörper die Aufmerksamkeit der Chemiker im Laufe der Zeit immer mehr in Anspruch genommen. Im Rahmen der klassischen präparativen Chemie gilt z. B. ein Stoff erst dann als synthetisiert, wenn er in Kristallen mit definiertem Schmelzpunkt vorliegt. Festkörper mit erstrebenswerten Eigenschaften — man denke etwa an metallische Werkstoffe oder die sehr reinen Festkörper, die heute als Transistoren Verwendung finden — gewinnen für Wissenschaft und Technik in steigendem Maße Bedeutung, so daß eine Darstellung unserer heutigen Vorstellungen über die Natur und Eigenschaften des festen Aggregatzustandes für den Chemiker von Interesse sein mag.

Unter einem Festkörper wird in erster Linie ein Kristall verstanden, dessen atomare oder molekulare Bausteine in einem definierten Gitter angeordnet sind. Daneben gibt es freilich noch andere Stoffe, wie etwa die Gläser, die im ersten Augenblick auf den Beobachter den Eindruck eines festen Körpers machen; jedoch bilden diese eine besondere Klasse für sich, die zwischen den eigentlichen kristallisierten Festkörpern und den Flüssigkeiten stehen. Wir wollen deshalb von einer näheren Betrachtung der Eigenschaften dieser nicht kristallisierten Stoffe absehen.

Kristallstrukturen

Zwischen einzelnen Atomen bzw. Molekülen wirken zwischenmolekulare Kräfte, welche die Aggregation der Teilchen zu Flüssigkeiten und Festkörpern bedingen, sofern die Temperatur nicht zu hoch ist. Wenn auch diese zwischenmolekularen Kräfte sämtlich auf dem Wechselspiel der Einzelmolekülen beruhen, lassen sich sowohl hinsichtlich ihrer Größe wie auch ihrer Wirkungsweise erhebliche Unterschiede feststellen, so daß man zwischen vier Grenztypen der molekularen Wechselwirkung zu unterscheiden hat, zwischen denen im einzelnen noch Übergänge möglich sind:

1. Van der Waalssche Kristalle

Die Valenzelektronen halten sich auch beim Zusammentritt vieler Atome (oder Moleküle) zur sogenannten zusammenhängenden Materie vornehmlich im Raumgebiet zwischen bestimmten Atomen auf und greifen nur wenig darüber hinaus. Die so auch im Festkörper ausgebildeten abgesättigten Molekülkomplexe (unpolare Bindung) sind dann nur durch Wechselwirkungen höherer Art, also durch relativ schwache Kräfte aneinander gebunden. Diese van der Waalsschen Kräfte können zwar noch durch Dipol-Dipol-Kräfte und Induktionswirkungen verstärkt werden, sie bleiben aber so klein, daß bei Temperaturerhöhung die den Festkörper aufbauenden Moleküle unverändert in den Dampfraum übergehen; die dazu erforderliche Temperatur ist verhältnismäßig niedrig. Die Kräfte zwischen den verdampften Molekülen im Gasraum sind die gleichen wie die im Kristall. Da die Bindung der Partikeln aneinander im Kristall durch van der Waalssche Kräfte erfolgt, nennt man diese Kristalle van der Waalssche Kristalle.

2. Ionenkristalle

Die Valenzelektronen halten sich im wesentlichen bei einer Atomsorte (oder bei einigen bestimmten Atomsorten) auf, während sie in der Umgebung der anderen Atomsorte(n) nicht angetroffen werden. Die Bindung im Gitter beruht dann im wesentlichen auf elektrostatischer Anziehung zwischen den Anionen und Kationen (polare Bindung), die noch durch sekundäre, meist vernachlässigbare Effekte wie die van der Waalssche Bindung verstärkt wird. Den so gebildeten Kristall bezeichnet man als Ionenkristall. Der Kristall verdampft erst bei hoher Temperatur, bei der die Bindung zwischen den Ionen gelöst werden kann. Es ist verständlich, daß bei diesen Temperaturen häufig bereits eine Zersetzung der Verbindung eintritt. Die Moleküle im Dampfraum sind in anderer Weise gebunden als im Kristall; z. B. ist in einer NaCl-Molekel ein bestimmtes Na-Atom an ein bestimmtes Cl-Atom gebunden, so daß der positiv geladene Na⁺-Rumpf Polarisationswirkungen auf den Cl⁻-Teil der Molekel ausübt, während im Kristall

sechs Na^+ -Ionen gleichmäßig ein Cl^- -Ion umgeben und somit die Polarisationswirkungen der Na^+ -Ionen sich gegenseitig weitgehend aufheben und umgekehrt. Die Kräfte zwischen den abgesättigten NaCl -Dampf-Molekülen sind natürlich mit den Kräften im Kristall nicht mehr identisch.

3. Metalle

In den Fällen 1 und 2 war noch eine Lokalisierung der Valenzelektronen möglich, die zu bestimmten Molekülen innerhalb des Kristalls oder zu bestimmten Ionen gehörten, von denen sie sich nicht entfernten. Haben nun die den Kristall aufbauenden Partikeln weit außen umlaufende Elektronen, so geben sie diese an die Nachbarschaft ab, ähnlich wie die Kationen im Ionenkristall; fehlt aber im Kristall eine zweite Teilchensorte, welche diese Elektronen festzuhalten vermag, so verteilen sich die Valenzelektronen mehr oder weniger gleichmäßig über den Kristall. Eine Lokalisierung der Valenzelektronen ist dann nicht mehr möglich.

Genau genommen liegt diese Nicht-Lokalisierbarkeit auch in den anderen Fällen vor; nur ist dort die Wahrscheinlichkeit des Übertritts der Elektronen von einem Bezirk zu einem anderen so gering, daß man von dieser Erscheinung praktisch absehen kann. Lediglich die Elektronenanregung, bei der man das durch das Anion eingefangene Elektron auf eine weiter außen gelegene Quantenbahn bringt, hat im Ionenkristall gleichfalls die Nicht-Lokalisierung eines Valenzelektrons zur Folge.

Die Elektronen sind nicht nur geometrisch, sondern auch energetisch über ein größeres Gebiet verteilt. Dies liegt daran, daß N energetisch gleiche Energiezustände von N im Elektronengrundzustand befindlichen, vorerst getrennten Atomen bei gegenseitiger Annäherung als Folge der wechselseitigen Beeinflussung in energetisch etwas verschiedene Zustände aufspalten, von denen wegen des *Pauli*-Verbots nur die niedrigsten einfach besetzt sind. Entsprechen diese energetisch aufgespaltenen Zustände z. B. einem s-Elektron des isolierten Atoms, so gibt es wegen der im allgemeinen doppelten Einstellung des Elektronenstands $2N$ mögliche aufgespaltene Energiezustände, von denen bei niedrigen Temperaturen die untere Hälfte besetzt ist. Diese aufgespaltenen s-Elektronenzustände bilden energetisch einen praktisch kontinuierlichen Bereich, an den sich in einem gewissen Abstand ein dem p-Elektronenzustand des isolierten Atoms entsprechender weiterer Bereich anschließt. Man spricht hier von dem s-Band, dem p-Band usw. der Elektronenergie, wobei gewisse Bänder unter Umständen nur teilweise mit Elektronen besetzt sind. Es kann auch vorkommen, daß einzelne Bänder energetisch so breit aufgespalten sind, daß sie sich teilweise überdecken.

Die gleichmäßige Verteilung der Elektronen über den ganzen Festkörper und das Auftreten der Bänder ist charakteristisch für die Metalle und den metallischen Zustand. Der Verlust einiger Außen elektronen des Atomrumpfes, die als freie Elektronen dem ganzen Kristall angehören, hat die verhältnismäßig kleinen Abstände der restlichen Atomrumpfe und damit die hohe Dichte der Metalle zur Folge.

4. Valenzkristalle

Außer diesem Fall der Nicht-Lokalisierung und fast gleichmäßigen Verteilung der Valenzelektronen im Gitter gibt es den Fall einer Nicht-Lokalisierung, aber Konzentrierung der Elektronen auf gewisse Gebiete, die den Kristall überall kettenartig durchziehen. Die Elektronen binden dann jeweils benachbarte Atome in ähnlicher Weise wie bei der normalen unpolaren Bindung der freien Moleküle, ohne aber auf das Gebiet zwischen diesen benachbar-

ten Teilchen lokalisiert zu sein. Man nennt Kristalle dieses Typs, bei denen ebenso wie bei den Metallen Energiebänder auftreten, Valenzkristalle. Die kettenartige Verzweigung erstreckt sich vornehmlich dann in alle Raumdimensionen, wenn die den Kristall aufbauenden Atome vier Valenzelektronen aufweisen (z. B. Kohlenstoff) oder doch wenigstens im Durchschnitt pro Atom vier Valenzelektronen mitbringen (z. B. Aluminiumphosphid AlP). Bei nur drei Valenzelektronen erhält man auf gewisse Flächen beschränkte kettenartige Verzweigungen, man spricht dann von Schichtengittern (As , Sb , Bi); bei lediglich linearer Kettenanordnung der Valenzelektronen spricht man von Fadengittern, die bei Atomen mit zwei Valenzelektronen, z. B. beim Selen und Tellur, verwirklicht sind.

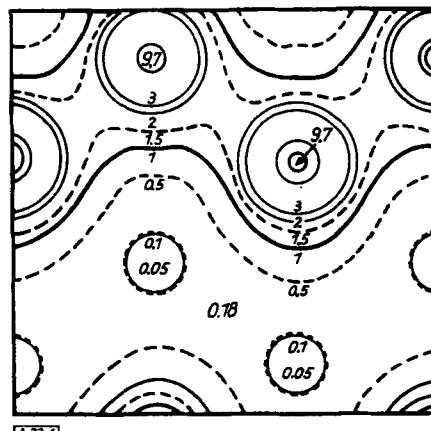


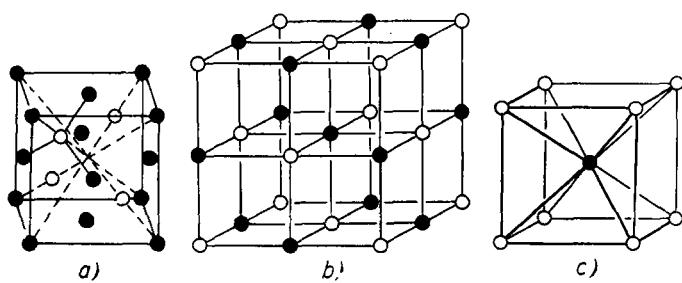
Abb. 1. Lokale Elektronendichte in einem Diamantkristall

Abb. 1, in der die Linien konstanter Elektronendichte des Diamant-Kristalls eingetragen sind, so wie sie sich aus Röntgen-Struktur- und Intensitätsanalysen ergeben, vermittelt eine Anschauung von der kettenartigen Verteilung der Elektronen zwischen den C-Atomen, bei denen die Elektronendichte maximale Werte besitzt, während in einiger Entfernung von den C-C-Verbindungslinien die Elektronendichte auf sehr kleine Werte absinkt.

Das Beispiel des Kohlenstoffs zeigt, daß zwischen dem metallischen Kristalltyp und dem des Valenzgittertyps insofern ein fließender Übergang möglich ist, als hier die Elektronen nicht auf Linienbereiche zwischen benachbarten C-Atomen konzentriert sind, während die Elektronendichte sonst verschwindet, sondern daß schmale räumliche Bereiche hoher Elektronendichte an ausgedehnte Bereiche wesentlich geringerer Elektronendichte grenzen. In dem Maße, wie sich die schmalen Bereiche hoher Elektronendichte auf Kosten der elektronenärmeren ausdehnen, nähern sich die Verhältnisse denen in Metallgittern. Dabei mag noch hervorgehoben werden, daß auch bei den typischen Metallgittern (Cu , Ag usw.) die Dichtevertteilung der freien Elektronen nicht gleichmäßig ist, daß vielmehr auch bei diesen Gittern Bereiche höherer Elektronendichte mit solchen geringerer Dichte innerhalb einer Elementarzelle abwechseln; nur sind die Elektronendichte-Differenzen bei den Metallen weit geringer als bei den Valenzkristall-Gittern.

Stabilität von Gittern

Wenn auch im großen und ganzen der Bindungstyp durch die Elektronenhülle der am Aufbau beteiligten Atome festgelegt ist, so gibt es selbst bei Vorgabe des allgemeinen Gitterbindungsstyps noch verschiedene Möglichkeiten des speziellen Aufbaus. Bei einem Ionengitter, wo die Verhältnisse relativ einfach liegen, sind z. B. Gitter mit verschiedenen Koordinationszahlen denkbar. Abb. 2 zeigt einige derartige Ionengitter mit den Koordinationszahlen 4, 6 und 8.



A33.2

Abb. 2. Kubische Koordinationsgitter mit verschiedenen Koordinationszahlen; a) KZ = 4 (Zinkblende-Typ), b) KZ = 6 (NaCl-Typ), c) KZ = 8 (CsJ-Typ), ● Kation, ○ Anion

Allgemein gilt hier, daß bei tiefen Temperaturen das Gitter mit der größten Bindungsenergie stabil ist. Die Bindungsenergie eines Ionengitters ist um so größer, je mehr Kationen ein Anion umgeben und umgekehrt, d. h. je größer die Koordinationszahl ist, und je kleiner die Entfernung zwischen Kationen und Anionen ist. Beide Bedingungen sind nicht gleichzeitig zu erfüllen; ja, sie schließen sich bis zu einem gewissen Grade aus, weil eine sehr große Zahl nächster Nachbarn auch einen größeren gegenseitigen Abstand der Atome verlangt. So kommt es, daß die größtmögliche Bindungsenergie schließlich vom Radienverhältnis der Kationen und Anionen wesentlich abhängt.

Elektrostatische Kräfte

Die auf der bloßen elektrostatischen Wechselwirkung beruhende Bindungsenergie E_{elst} beträgt bei kubischen Kristallgittern und einwertigen Ionen pro Mol

$$(1) \quad E_{\text{elst}} = \frac{N_L e_0^2}{r} \cdot \alpha$$

(N_L = Loschmidt'sche Zahl, e_0 = Elementarladung, r = Abstand Kation-Anion, α = Madelungsche Zahl)

Die Madelungsche Zahl α besitzt bei einer Koordinationszahl 4 den Wert 1,639, bei einer Koordinationszahl 6 den Wert 1,748 und bei einer Koordinationszahl 8 den Wert 1,763^{1,2)}. Im letzten Falle kann aus geometrischen Gründen der Abstand zwischen Kation und Anion im Gitter nicht kleiner werden als $\sqrt{3} \cdot r_1$, wo r_1 der größere der beiden Ionenradien ist. Im Grenzfall $r = \sqrt{3} \cdot r_1$ berühren sich bei der Koordinationszahl 8 die Außenionen, so daß eine weitere Verringerung des Abstands ein Ineinanderdrücken der Außenionen verlangt, selbst wenn die Kleinheit des Zentralions noch eine weitere Annäherung erlauben würde. Weil aber das Ineinanderdrücken der Ionen eine Energiezufuhr bedingt, wird die Verringerung des Ionenabstands unter die Grenze $\sqrt{3} \cdot r_1$ energetisch ungünstig. Man wird also unterhalb eines Ionenradienverhältnisses

$$r_2 : r_1 = (\sqrt{3} - 1) : 1 = 0,73$$

$$\text{d. h. } r_1 + r_2 = r = \sqrt{3} \cdot r_1$$

keine Koordinationszahl 8 mehr antreffen, obwohl für diese Koordinationszahl die Madelungsche Zahl und damit die elektrostatische Bindungsenergie besonders groß ist. Unterhalb von $r_2 : r_1 = 0,73$ werden zunächst Gitter mit der Koordinationszahl 6 und schließlich unterhalb

$$r_2 : r_1 = 0,41 (= \sqrt{2} - 1)$$

aus ähnlichen Gründen solche mit einer Koordinationszahl 4 stabil.

¹⁾ O. Emersleben, Z. physik. Chem. 199, 170 [1952]; Physik. Z. 24, 79 [1923].

²⁾ B. Gross, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 76, 565 [1931].

Abstoßende Kräfte

Diese Argumentation wäre jedoch nur dann unbedingt stichhaltig, wenn die Radien der Ionen als starre Radien im mathematischen Sinne bestimmt wären, was nicht streng zutrifft. Die Gleichgewichtsabstände zwischen Kationen und Anionen im Kristall kommen vielmehr nur durch das Wechselspiel der anziehenden und abstoßenden Kräfte zustande, deren Zusammenwirken in einem bestimmten Abstand zu einem Minimum des Kraftpotentials führt, so daß dieser Minimumsabstand von den Ionen als Gleichgewichtsabstand eingenommen wird. Das gesamte Zusammenwirken der Kräfte hängt nun außer von den individuellen Kraftwirkungen der Ionen noch von der Kristallstruktur ab. Die rein elektrostatischen Kräfte sind als Coulombsche Kräfte für alle Ionen gleichartig, dagegen sind die Abstoßungs Kräfte, die ganz wesentlich den empirischen Ionenradius festlegen, von Fall zu Fall verschieden; sie fallen im allgemeinen sehr rasch mit der Entfernung ab und wirken deshalb praktisch nur bis zum nächsten Nachbar-Ion. So kommt es, daß bei der Koordinationszahl 8 die Addition der Abstoßungs Kräfte fühlbar mehr ins Gewicht fällt als bei der Koordinationszahl 6, während die weitreichenden Coulomb-Kräfte fast die gleiche Gesamt Wirkung geben, denn die Madelungschen Zahlen unterscheiden sich in beiden Fällen nur um 0,85 %. Aus diesem Grund stellt sich bei sonst gleichen Verhältnissen im Gitter mit der Koordinationszahl 8 ein um ca. 3 % größerer Ionenabstand ein als bei Gittern mit der Koordinationszahl 6³⁾.

Sekundäre Effekte

Damit wird nach Gl. (1) die elektrostatische Bindungsenergie eines Gitters mit der Koordinationszahl 8 in jedem Falle kleiner als die eines Gitters mit der Koordinationszahl 6, weil die eben erwähnte dreiprozentige Vergrößerung des Abstandes nicht durch die um 0,85 % größere Madelungsche Zahl kompensiert werden kann⁴⁾. Von diesem Standpunkte aus gesehen wären kubische Gitter der Koordinationszahl 8 stets instabil gegenüber Gittern der Koordinationszahl 6. Sekundäre Effekte, d. h. relativ kleine anziehende Kraftwirkungen, die ebenfalls rasch mit der Entfernung abfallen, sind für die Stabilität von Gittern der Koordinationszahl 8 verantwortlich. Auch hier wirkt sich die höhere Koordinationszahl stärker aus, wenn die Kräfte im wesentlichen nur bis zu den nächsten Nachbarn reichen. Die größere Zahl der nächsten Nachbarn kann dann für die Stabilität eines Gitters wieder entscheidend werden, wenn die absolute Größe dieser kleineren anziehenden Kräfte dafür ausreicht.

Als Kräfte kommen hier die van der Waalsschen Kräfte (Dispersionskräfte) in Betracht. Diese sind i. a. nur dann relativ groß, wenn die Polarisierbarkeit α der Ionen groß ist, was wegen $\alpha \sim r^3$ nur bei Ionen mit großem Radius der Fall ist.

Unsere Überlegungen zeigen, daß der Übergang in Ionengittern von der Koordinationszahl 6 zu 4 ziemlich scharf dann eintritt, wenn das Ionenradienverhältnis die Grenze 0,41 überschreitet, daß dagegen das Überschreiten des Verhältnisses 0,73 nur eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für die Stabilität von CsCl-Gittern ist; darüber hinaus müssen die das Gitter aufbauenden Ionen genügend groß sein, um die Stabilität des CsCl-Gittertyps zu bewirken. Die Tabellen 1 und 2 zeigen an einigen

³⁾ Die in der Literatur angegebenen Ionenradien haben deshalb nur für ein bestimmtes Gitter Gültigkeit; sie werden i. a. auf Gitter vom Kochsalz-Typ (Koordinationszahl 6) bezogen.

⁴⁾ Eine entsprechende Schlußweise zwischen Gittern der Koordinationszahlen 6 und 4 ist nicht möglich, da sich hier die Madelungschen Zahlen um über 6 % unterscheiden.

einfachen Beispielen, wie scharf der Übergang zwischen den Koordinationszahlen 4 und 6 durch das Radienverhältnis bestimmt ist (Tabelle 1), während die Koordinationszahl 8 bei einem Radienverhältnis $> 0,73$ (Tabelle 2) nur dann erreicht wird, wenn die großen Cs-Kationen mit größeren Anionen zusammen das Gitter aufbauen.

Verbindung	Radienverhältnis $r_K : r_A$	KZ	Verbindung	Radienverhältnis $r_K : r_A$	KZ
BeTe	0,17	4	MgTe	0,37	4
BeSe	0,18	4	MgSe	0,41	6
BeS	0,20	4	MgS	0,45	6
BeO	0,27	4	MgO	0,59	6

Tabelle 1. Koordinationszahlen (KZ) einiger einfacher Ionenkristalle vom MgO-Typ im Vergleich mit dem Ionenradien-Verhältnis^{a)}

Verbindung	Radienverhältnis $r_K : r_A$	KZ	Verbindung	Radienverhältnis $r_K : r_A$	KZ
KCl	0,73 _{a)}	6	CsBr	0,84	8
CsJ	0,75	8	RbF	0,89 _{a)}	6
RbBr	0,76	6	CsCl	0,91	8
CsF	0,80 _{a)}	6	KF	1,00	6
RbCl	0,82 _{a)}	6 _{b)}			

^{a)} Bei diesen Salzen ist das Anion (F^-) kleiner als das Kation und daher $r_A : K$ angegeben.

^{b)} Bei sehr tiefen Temperaturen KZ = 8.

Tabelle 2. Koordinationszahlen einiger Alkalihalogenide im Vergleich mit dem Ionenradien-Verhältnis^{a)}

Einfluß der Wärmebewegung

Das hier benutzte Stabilitätskriterium der größeren Bindungsenergie gilt nur, wenn von der Wärmebewegung der Gitterbausteine abgesehen werden kann, also bei genügend tiefer Temperatur. Bei Berücksichtigung der Wärmebewegung ist das Gitter stabil, bei dessen Bildung der größte Betrag an freier Enthalpie frei wird. Die freie Enthalpie G ist dabei definiert durch

$$(2) \quad G = H - TS = H_{T=0} + \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

(H = Enthalpie, S = Entropie, C_p = Molwärme)

Nun hat ein Gitter mit der Koordinationszahl 8 eine um ca. 20% höhere Dichte als ein Gitter der Koordinationszahl 6, wenn man die Vergrößerung des Ionenabstands um 3% beim Gitter der Koordinationszahl 8 berücksichtigt, sonst aber gleiche Verhältnisse annimmt. Die dichtere Packung hat eine kürzere Debyesche Grenzwellenlänge und damit eine höhere charakteristische Debyesche Temperatur Θ_D des Gitters mit KZ = 8 gegenüber einem Gitter mit KZ = 6 zur Folge. Diese Erhöhung kann man zu 8 bis 10% aus einer Modellvorstellung ableiten.

Die freie Enthalpie nimmt nach Gl. (2) mit steigender Temperatur ab. Diese Abnahme ist um so größer, je größer die Molwärme ist, die ihrerseits wieder bei geringerem Θ_D -Wert größer ist. So nimmt die freie Enthalpie eines Gitters mit KZ = 6 wegen seines kleineren Θ_D -Wertes rascher ab als die freie Enthalpie eines Gitters mit KZ = 8, und es tritt wegen des im allgemeinen geringen Unterschieds der Enthalpiewerte dieser Gitter bei $T = 0$ (d. i. der Unterschied der Gitterstabilität am absoluten Nullpunkt) oft der Fall ein, daß das Gitter mit der KZ = 8 bei höherer Temperatur gegen ein Gitter mit der KZ = 6 instabil wird und eine entsprechende Phasenumwandlung eintritt. Mit Hilfe der Debyeschen Funktionen kann man die Effekte für die freie Enthalpie abschätzen, wenn man mit einer bestimmten prozentualen Änderung der Θ_D -Werte rechnet. Bei 10% Änderung erhält man z. B. Umwandlungstemperaturen T_u , die mit der Umwandlungswärme ΔH_u gemäß

$$(3) \quad \Delta H_u = n \cdot 0,25 T_u [\text{cal}/\text{Grad}]$$

^{a)} Vgl. Landolt-Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 6. Aufl., 1955, Bd. I, Teil 4, S. 521 ff.

zusammenhängen sollten, wobei n die Zahl der Freiheitsgrade ist, also z. B. bei CsCl n = 6 (3 Schwingungsfreiheitsgrade für jedes Atom) und bei NH_4Cl n = 9 (hier kommen noch 3 Rotationsfreiheitsgrade der NH_4 -Gruppe hinzu). Die in Gl. (3) angegebene Zahl 0,25 hängt zwar noch ein wenig von dem Wert Θ_D/T am Umwandlungspunkt ab; dieser ändert sich aber kaum, wenn Θ_D/T am Umwandlungspunkt $< 1,2$ ist, was bei Umwandlungen oberhalb Zimmertemperatur meist zutrifft. Tabelle 3 gibt für einige Umwand-

Verbindung	T_u [°K]	ΔH_u [cal/Mol]	n	$\Delta H_u/n T_u$ [cal/Grad·Mol]
CsCl	718	1300	6	0,30
NH_4Cl	457	1030	9	0,25
NH_4Br	411	800	9	0,22
NH_4J	256	700	9	0,30

Tabelle 3. Gitterumwandlungen CsCl-Typ \rightarrow NaCl-Typ

lungen einfacher Gitter von Koordinationszahlen 8 nach 6 die Werte von ΔH_u , T_u , n und den Quotient $\Delta H_u/n T_u$ an, der sich zwar nicht als konstant erweist, jedoch von der erwarteten Größenordnung ist. Da es sich durchweg um kleine Differenzeffekte handelt, ist es nicht verwunderlich, daß eine Änderung des Θ_D -Wertes von durchweg 10% eine Abschätzung ist, die von Fall zu Fall relativ starken Schwankungen unterliegt.

Prinzipiell ähnlich wie im Fall der Umwandlung KZ 8 \rightarrow KZ 6 liegen die Verhältnisse bei anderen Gitterumwandlungen, für die ebenfalls Beziehungen der in Gl. (3) angegebenen Form bestehen, nur treten an Stelle des Faktors 0,25 andere Faktoren auf, die um Größenordnungen kleiner sein können. Der relativ große Faktor bei Gl. (3) röhrt von dem ca. 10% betragenden Unterschied der Θ_D -Werte her, der seinerseits in dem Dichteunterschied der Gitter seinen Grund hatte; wenn aber der Dichteunterschied der Gitter seinen Grund hatte; wenn aber der Dichteunterschied klein ist, wie etwa zwischen Zinkblende- und Wurtzit-Gitter, die beide zu KZ = 4 gehören, so erhält man kleine Unterschiede der Θ_D -Werte und damit kleinere Faktoren in Gl. (3). Im eben genannten Fall des Zinkblende- und Wurtzit-Gitters kann man in ähnlicher Weise $\Delta \Theta_D/\Theta_D \approx 0,5\%$ und damit einen Faktor von der Größenordnung 0,01 abschätzen, der zur Folge hat, daß die Umwandlungswärmen in diesen Fällen selbst bei relativ hohen Umwandlungstemperaturen unverhältnismäßig klein sind. Die Umwandlungswärmen sind hier meist nicht gemessen, da derart kleine Wärmeeffekte bei hohen Temperaturen kalorimetrisch schlecht zu bestimmen sind.

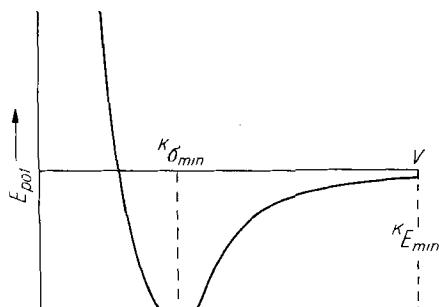
Neben den Gitterumwandlungen der eben besprochenen Art gibt es Umwandlungen, bei denen lediglich gewisse Atomgruppen ihre im idealen Gitter festgelegte Orientierung verlieren. Mit diesem Orientierungsverlust ist eine Energiezunahme, d. h. eine Abnahme der Bindungsfestigkeit der Gitterbestandteile aneinander, verbunden, und man erhält Umwandlungen, die mit einer Gitterdehnung, jedoch meist nicht mit einer Gitterstrukturänderung verbunden sind. Da kinetisch für das Zustandekommen einer Desorientierung eine Drehung der fraglichen Atomgruppen notwendig ist, nennt man diese Umwandlungen Rotationsumwandlungen, auf die hier jedoch nicht weiter eingegangen werden soll.

Thermische Festkörper-Eigenschaften

Debye-Temperatur

Bei den eben behandelten Stabilitätsproblemen wurden schon Fragen der temperaturabhängigen Eigenschaften angeschnitten. Die thermodynamischen Phänomene hängen nun im wesentlichen von der Größe der eben genannten Debyeschen Temperatur Θ_D ab, die ihrerseits wieder durch die zwischenmolekularen Kräfte bestimmt ist. Die Mol-

wärme ist nämlich eine Funktion der reduzierten Temperatur T/Θ_D , und daraus folgen die übrigen thermodynamischen Größen wie Entropie, Energie bzw. Enthalpie und freie Energie bzw. freie Enthalpie durch einfache Integrationsprozesse. Die Debye-Temperatur selbst ist durch die Schwingungsfrequenz ν der Gitterteilchen gemäß $\hbar\nu/k = \Theta_D$ definiert, wobei zu beachten ist, daß in einem Kristall ein ganzes Spektrum von Frequenzen auftritt und unter ν die kurzwellige Grenze verstanden wird. Die Frequenz kann deshalb prinzipiell aus der Hookeschen Kraftkonstanten D der Wechselwirkungs Kräfte über die Pendelformel $\nu = \frac{1}{2} \pi \sqrt{D/m}$ entnommen werden, wo m die schwingende Masse ist.



[A33.3]

Abb. 3. Wechselwirkungspotential einer zentralen Molekül mit ihrer Nachbarschaft im Gitter als Funktion des Molvolumens (bzw. des Abstandes)

Masse ist. Abb. 3 mag diese energetischen Verhältnisse erläutern; hier ist die Energie eines zentralen Atoms im Kraftfeld seiner Nachbarschaft im Kristall angegeben. Diese Energie hängt vom gegenseitigen Abstand der Teilchen oder vom Molvolumen V des Gesamtkristalls ab. Außerdem ist bei gegebener Gitterstruktur der Teilchenabstand eine eindeutige Funktion der Temperatur. Das dem Minimum der Kurve entsprechende Volumen bestimmt (mit einer gewissen Annäherung) das Volumen des Kristalls bei $T = 0$. Der zweite Differentialquotient der Kurve am Minimum gibt über

$$(4) \quad \frac{d^2 E_{pot}}{dV^2} = \frac{1}{x_{0,\min} V_{\min}}$$

die kubische Kompressibilität $x_{0,\min}$ für $T = 0$ an dieser Stelle an, so daß man nach der klassischen Elastizitätstheorie über

$$(5) \quad W_{\text{long}} = \sqrt[3]{\frac{9}{5} \rho} \quad (\rho = \text{Dichte})$$

und $W_{\text{trans}} = \sqrt{\frac{3}{5} \rho}$

die Schallgeschwindigkeiten W der longitudinalen und transversalen Wellen ermitteln kann⁶). Dabei ist vorausgesetzt, daß zwischen den Teilchen Zentralkräfte wirken und infolgedessen die Beziehung $W_{\text{long}} = \sqrt{3} W_{\text{trans}}$ erfüllt ist (Folge der sog. Cauchyschen Relation). Eine gemittelte Schallgeschwindigkeit \bar{W} gestattet nach Debye die Bestimmung der charakteristischen Temperatur Θ_D

$$(6) \quad \Theta_D = \frac{\hbar}{k} \bar{W} \sqrt[3]{\frac{3 N_L}{4 \pi V}}$$

(\hbar = Plancksche Konstante, k = Boltzmannsche Konstante, N_L = Loschmidttsche Zahl)

Für die Potentialkurve von Abb. 3 wird vielfach ein Ansatz der Form

$$E_{\text{pot}} = \frac{A}{V^n} - \frac{B}{V^m}$$

⁶) K. Schäfer, Z. Elektrochem. 63, 863 [1959].

gemacht, mit dem übrigens für die in Gl. (4) auftretende zweite Ableitung

$$(4a) \quad \frac{1}{x_{0,\min} V_{\min}} = E''_{\text{pot}, \min} = \frac{n m |E_{\text{pot}, \min}|}{V_{\min}^2}$$

gesetzt werden kann. Da die Kompressibilität entweder direkt gemessen werden kann oder aus anderweitig bestimmten elastischen Konstanten zugänglich ist, kann aus Gl. (4a), wenn man noch die Bindungsfestigkeit $E_{\text{pot}, \min}$ etwa durch Ermittlung der Sublimationswärme kennt, auf den Wert von $n \cdot m$ schließen. In vielen Fällen kann man über den Anziehungsexponenten m eine Aussage machen, weil die Anziehungskräfte sich, wie z. B. bei den Ionenkristallen, aus den Coulomb-Kräften mit bekanntem Anziehungspotential herleiten, so daß dann n und m und damit die Potentialkurve der Abb. 3 bekannt ist. Ist keine derartige Aussage über m möglich, so führt die Beziehung

$$(4b) \quad \frac{1}{x_{0,\min}^2} \cdot \left(\frac{\partial x_{0,\min}}{\partial p} \right)_{T=0} = -(n + m + 3)$$

zu einer Aussage über $n + m$, so daß dann auch n und m einzeln bestimmbar sind. Freilich ist unsere Kenntnis der für eine experimentelle Auswertung von Gl. (4b) erforderlichen Druckabhängigkeit der Kompressibilität bei vielen Festkörpern noch mangelhaft, so daß hier eine Ermittlung des Kraftpotentials E_{pot} vorerst noch auf Schwierigkeiten stößt. Bei van der Waalschen Gittern kann man das Kraftpotential auch aus dem Verhalten des Gases, nämlich aus dem 2. Virialkoeffizienten, ermitteln, denn hier sind die Kräfte zwischen Gasmolekülen und Gitterbausteinen die gleichen.

Unsere heutige Kenntnis von der Natur der Festkörper erfordert noch einige – manchmal nicht un wesentliche – Korrekturen an den obigen Resultaten, die zunächst, so weit es die tieferen Temperaturen angeht, durch die Nullpunktsbewegung der Gitterbausteine bedingt sind. Ein mit der Frequenz ν schwingendes Teilchen besitzt die Minimalenergie $\frac{1}{2} \hbar\nu$ (die Energie Null würde den Impuls Null zusammen mit der strengen Lokalisierung des Teilchens verlangen, was der Ungenauigkeitsrelation widerspricht); nach Summierung über die verschiedenen Frequenzen des Debyeschen Spektrums liefert dies für N_L Teilchen die Gesamtenergie $9/8 R\Theta_D$ (R = Gaskonstante), die als Nullpunktsenergie bezeichnet wird. Diese Energie bedingt ebenso eine Gitterdehnung wie eine gewöhnliche, durch Temperaturerhöhung bewirkte Energiezufuhr. Infolgedessen wird das Molvolumen des Kristalls nicht genau dem Potentialminimum von Abb. 3 entsprechen, sondern je nach der Größe der Nullpunktsenergie mehr oder weniger von diesem Minimum abweichen. Diese Abweichung kann durch

$$(7) \quad \Delta V_0 - V_{\min} = 9/8 R\Theta_D x_{0,\min} \frac{n + m + \frac{1}{3}}{2}$$

erfaßt werden. V_0 ist dabei das Molvolumen bei $T = 0$. Hieraus erklärt sich der im ersten Moment überraschende Befund der um über 10% verschiedenen Nullpunktsvolumina der Isotope H_2 und D_2 trotz gleicher zwischenmolekularer Kraftwirkungen. Dabei ist in Gl. (7) Θ_D der Wert, den man am Minimum der Potentialkurve beobachten würde und der sich von dem beobachteten Θ_D -Wert der Wasserstoff-Isotope noch unterscheidet, da die Θ_D -Werte selbst vom jeweiligen Volumen abhängen (mit steigendem Volumen nehmen die Θ_D -Werte ab).

Fügt man auf der rechten Seite von Gl. (7) außer der Nullpunktsenergie $9/8 R\Theta_D$ noch die thermische Energie bei der Temperatur T hinzu, so erhält man an Stelle von V_0 das zur jeweiligen Temperatur T gehörige Volumen des

Kristalls. Damit ist dann die thermische Ausdehnung und auch der Ausdehnungskoeffizient des Kristalls bestimmt. Die Ausdehnung, und zwar sowohl die durch Gl. (7) erfaßte Nullpunktsausdehnung wie die anschließende thermische Ausdehnung, bewirken wegen der Volumenabhängigkeit von Θ_D eine Abnahme gegen den nach Gl. (5) und (6) ermittelten Wert. Außer dieser Änderung von Θ_D mit der Temperatur tritt eine weitere Änderung mit der Temperatur auf, die daher führt, daß die in Gl. (6) eingehende Schallgeschwindigkeit W von der Wellenzahl abhängt; die Schallgeschwindigkeit nimmt mit kürzer werdender Wellenlänge ab. Diese Abnahme ist bei den transversalen Wellen geringer als bei den longitudinalen Wellen. Bei tiefen Temperaturen fallen nun nur die langwelligen Teile des Frequenzspektrums ins Gewicht, weil die kurzwelligen Schwingungen noch nicht nennenswert angeregt sind; infolgedessen entspricht in diesem Temperaturgebiet der Θ_D -Wert noch der makroskopischen Schallgeschwindigkeit. Geht man zu höheren Temperaturen über, so fallen die kurzwelligeren Teile des Spektrums stärker ins Gewicht, und damit erniedrigt sich der Mittelwert der Schallgeschwindigkeit von Gl. (6), auch wenn man von den durch die Wärmeausdehnung bedingten Effekten absieht. Die Temperaturabhängigkeit von Θ_D infolge dieses sogenannten Schalldispersionseffektes ergibt sich bei einfachen kubischen Kristallen, deren Gitterbausteine durch Zentralkräfte zusammengehalten werden, zu⁶⁻⁸⁾

$$(8) \quad \Theta_D(T) = \Theta_D(0) \left[1 - 21 \left(\frac{T}{\Theta_D(0)} \right)^2 \right] \text{ für } T/\Theta_D(0) < 1/20$$

$$\text{und } \Theta_D(T) = 0,90 \Theta_D(0) \left[1 + 0,0017 \left(\frac{\Theta_D(0)}{T} \right)^2 \right] \text{ für } \Theta_D(0)/T < 3$$

$\Theta_D(0)$ ist hier der Wert, der beim jeweiligen Volumen als Grenzwert für lange Gitterwellen erhalten wird; er kann aus dem bei V_{\min} gültigen Θ_D -Wert unter Beachtung der Größe des die Volumenabhängigkeit von Θ_D (V) beschreibenden Differentialquotienten

$$(9) \quad \left(\frac{V}{\Theta_D} \frac{d\Theta_D}{dV} \right)_{\min} = - \frac{n+m+\frac{1}{3}}{2}$$

erhalten werden.

Prüfung der theoretischen Ansätze

In den Fällen, in denen die thermische Ausdehnung innerhalb des Tieftemperaturbereichs der Gl. (8) vernachlässigbar ist, kann Gl. (8) leicht geprüft werden. Der hohe Koeffizient vor dem Gliede mit $(T/\Theta_D)^2$ in der Klammer zeigt, daß bis zu der Temperatur, bei der $T/\Theta_D = 1/20$ gilt, der Θ_D -Wert infolge der Dispersion bereits um ca. 5% abgenommen hat. Da nun die Θ_D -Werte oft kaum über

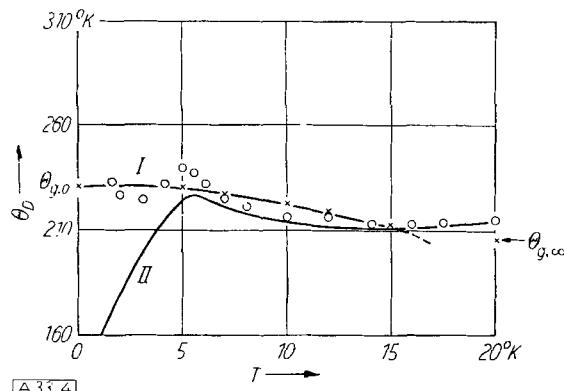


Abb. 4. Θ_D -Werte von Ag als Funktion der Temperatur nach Gl. (8).
Kurve I: mit Berücksichtigung der Elektronenwärme;
Kurve II: ohne Berücksichtigung der Elektronenwärme

⁶⁾ H. Smith, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A 247, 105 [1948].
⁸⁾ G. Leibfried u. W. Brenig, Z. Physik 134, 451 [1953].

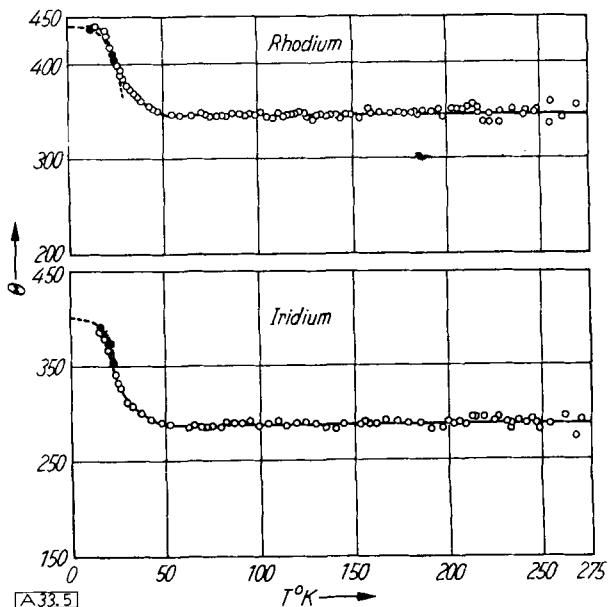


Abb. 5. Θ_D -Werte von Rh und Ir als Funktion der Temperatur

200°K hinausgehen, entnehmen wir, daß unterhalb der mit Hilfe des flüssigen Wasserstoffs erreichbaren Temperaturen (ca. 12°K) noch relativ beträchtliche Änderungen des Debyeschen Θ_D -Wertes eintreten. Abb. 4 und 5, in denen für Θ_D der Verlauf nach Gl. (8) bei tiefen Temperaturen für Silber sowie für Rhodium und Iridium neben den experimentell aus den Molwärmern C_V ermittelten Θ_D -Werten wiedergegeben ist, zeigen, daß in diesem Gebiet der Gang von Θ_D mit der Temperatur durch Gl. (8) bei tiefen Temperaturen dargestellt werden kann, obwohl hier bei den Metallen die Bindung zwischen den Gitterbausteinen wegen des Vorhandenseins der freien Elektronen nicht durch reine Zentralkräfte erfolgt. Durch dieses Nicht-Vorliegen von Zentralkräften wird jedoch in erster Linie das Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten von longitudinalen und transversalen Gitterwellen betroffen und damit das Verhältnis der Θ_D -Grenzwerte bei tiefen und hohen Temperaturen. Für den Verlauf der Θ_D -Werte bei tiefen Temperaturen ist hauptsächlich die Schalldispersion der insgesamt langwelligeren — also leichter anregbaren — transversalen Wellen maßgebend, so daß das durch die Dispersion der Transversalwellen bei tiefen Temperaturen bewirkte Tief temperaturgesetz der Gl. (8) auch bei Metallen näherungsweise zutreffen wird.

Bei der Prüfung von Gl. (8) in Abb. 4 und 5 mußten zur Ermittlung der experimentellen Θ_D -Werte die gemessenen Molwärmern C_p auf C_V umgerechnet und ferner für den Anteil der freien Elektronen an der Molwärme der Metalle ein zur Temperatur proportionaler Anteil abgezogen werden, um den auf die Gitterschwingungen allein zurückgehenden Molwärmeanteil zu erhalten⁹⁾.

Um die Größe Θ_D als Funktion der Temperatur bei einem Kristall mit bekannten Bindungskräften zu ermitteln, kann man so vorgehen, daß man zunächst für $V = V_{\min}$ aus Gl. (4), (5) und (6) die Größen $\chi_{0,\min}$, W und Θ_D bestimmt und aus Gl. (9) die Abnahme von Θ_D durch die Nullpunktsbewegung entnimmt. Mit dem so erhaltenen Θ_D kann man vorläufige Werte der Molwärme und der thermischen Energie bestimmen, die dann über Gl. (7) in der Form:

$$(7a) \quad V_T = V_T - V_{\min} = (9/8 R \Theta_D + E_{\text{therm}}) \chi_{0,\min} \frac{n+m+\frac{1}{3}}{2}$$

⁹⁾ K. Clusius u. C. G. Losa, Z. Naturforsch. 10a, 545 [1955].

die Ausdehnung und damit über Gl. (9) und (8) die im Hinblick auf Ausdehnung und Dispersion korrigierten Θ -Werte liefert. Dies Verfahren muß eventuell wiederholt werden, bis die in Gl. (7) verwandten Θ -Werte sich praktisch nicht mehr von den resultierenden Θ -Werten unterscheiden. Damit erhält man die Molwärme C_V , die man, da ja die Ausdehnung und Kompressibilität bekannt sind, auf C_p umrechnen kann, und findet daraus durch die üblichen Integrationsprozesse die Enthalpie, Entropie und die freie Enthalpie. Weil ferner die Verdampfungsenthalpie bei $T = 0$ durch die Tiefe der Potentialmulde (abzüglich Nullpunktsenergie und Ausdehnungsanteil der Nullpunktsbewegung) bestimmt ist und die thermodynamischen Funktionen des Gases durch die üblichen statistischen Beziehungen als bekannt angesehen werden können, kann das thermische Gleichgewicht zwischen Dampf und Kondensat aus der Gleichgewichtsbedingung „Gleichheit der freien Enthalpie des Gases mit der des Festkörpers“ gewonnen werden. Weil die freie Enthalpie des Gases wesentlich vom Druck abhängt, erhält man auf diese Weise den Dampfdruck als Funktion der Temperatur.

Tabelle 4 enthält das Ergebnis einer solchen Gleichgewichtsberechnung in einem einfachen Fall, nämlich für Argon, welches außerdem gestattet, die zwischenmolekularen Kräfte aus dem 2. Virialkoeffizienten des Gases zu

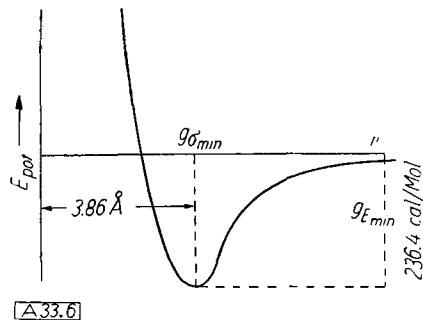


Abb. 6. Wechselwirkungspotential zwischen zwei Argon-Atomen

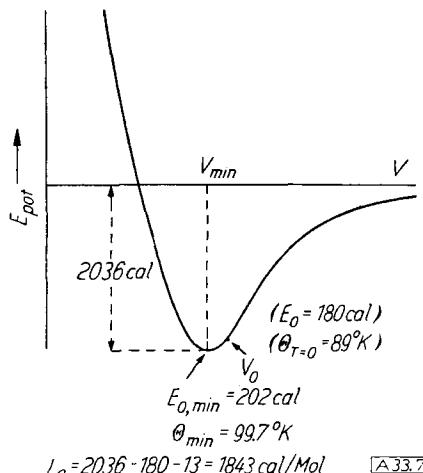


Abb. 7. Wechselwirkungspotential zwischen einem zentralen Argon-Atom und seiner Umgebung im Kristall

entnehmen. Abb. 6 und 7 geben die Potentialkurven der zwischenmolekularen Kräfte zwischen zwei Gasmolekülen und für den Kristall wieder. Im Gaszustand kann dabei das Kraftpotential als Funktion des Abstandes r durch einen Ausdruck der Form

$$(10) \quad \text{Gas } E_{\text{pot}} = \frac{\alpha}{r^{12}} - \frac{\beta}{r^6}$$

wiedergegeben werden, so daß beim Kristall und bei Umrechnung auf das Volumen

$$(10a) \quad \text{Krist } E_{\text{pot}} = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} = \frac{A^*}{V^4} - \frac{B^*}{V^3}$$

erhalten wird. Dabei ergeben sich die Konstanten A und B durch Summierung der r^{-12} - bzw. r^{-6} -Wirkungen über das kubische Gitter, in dem das Argon kristallisiert. Weil bei der Summierung der mit r^{-12} abfallenden abstoßenden Wirkungen die Übernachbarn im Gitter weniger ins Gewicht fallen als bei der Summierung über die mit r^{-6} abnehmenden anziehenden Wirkungen, ist das Verhältnis zwischen A und B ein etwas anderes als das zwischen α und β , was auch einen um ca. 3% kleineren r_{\min} -Wert im Gitter gegenüber dem Gas zur Folge hat. Da Argon kubisch-dicht kristallisiert, läßt sich von r auf V über

$$N_L \cdot r^3 = \sqrt[3]{\frac{V}{2}} \cdot V$$

umrechnen.

Die ersten Spalten der Tabelle 4 beziehen sich auf das Gas und die Ermittlung des zwischenmolekularen Kraftpotentials von Abb. 6 aus dem zweiten Virialkoeffizienten B. Die meisten Spalten für die thermodynamischen Funktionen des Kristalls sind ohne nähere Beschreibung verständlich, wenn man noch beachtet, daß in der Spalte „Temperatur“ die Bezeichnung V_{\min} auf das Potentialminimum Bezug nimmt, das ja bei keiner Temperatur angenommen wird und lediglich einen Bezugspunkt darstellt. In der letzten Spalte bedeutet T_p die Temperatur, bei welcher der berechnete Dampfdruck tatsächlich erreicht wird. Im Idealfalle sollte diese Temperatur mit der Temperatur der Eingangsspalte (für festes Argon) übereinstimmen. Wir sehen, daß die Differenz in dem der Messung gut zugänglichen Bereich nur wenige Zehntelgrade beträgt und mithin eine Absolutbestimmung der thermodynamischen Eigenschaften eines einfachen Festkörpers aus den zwischenmolekularen Kräften — wie insbesondere auch der Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Molwärmern lehrt — sehr gut möglich ist.

Die Molwärmewerte bei Temperaturen von 80 °K und darüber sind bereits ein wenig durch die in der Nähe des bei 83,8, °K gelegenen Tripelpunktes einsetzenden Gitterstörungen beeinflußt; darum sind die berechneten Werte, bei denen die Gitterstörungen vernachlässigt wurden, in diesem Temperaturgebiet ein wenig zu klein. Der Einfluß der Gitterstörungen ist aber noch so gering, daß die Dampfdruckbestimmung durch sie nicht nennenswert modifiziert wird.

Prinzipiell läßt sich die obige Betrachtung auch bei anderen Molekülen und Kristalltypen durchführen; es sind dann gelegentlich richtungsabhängige Kräfte oder Volumenkräfte zu berücksichtigen, welche die praktische Rechnung erschweren.

Auf die Gitterstörungen und die durch Desorientierung von Gitterbausteinen hervorgerufenen Erscheinungen, die heute bei vielen Einzeldisziplinen der physikalischen Chemie eine bedeutende Rolle spielen, müssen wir noch eingehen, obwohl wir bei Betrachtungen der obigen Art auf sie verzichten können, wenn wir uns auf den Temperaturbereich unterhalb des Schmelzpunktes beschränken. Das Phänomen des Schmelzens aber ist mit seinen Nebenerscheinungen bereits ein Vorgang, der eng mit den Gitterstörungen zusammenhängt¹⁰⁾.

Der Übergang Ordnung → Unordnung

Im Idealfall sind sämtliche Gitterbausteine streng geordnet, d. h. die Teilchenschwerpunkte befinden sich in den Gitterpunkten und ihre Achsen-Richtungen sind in jeder Elementarzelle nach einem festen Schema orientiert. Es ist dabei gleichgültig, ob es sich um ein Molekülgitter oder ein anderes Gitter handelt, die Anordnungsprinzipien sind ähnlich, insofern z. B. bei Ionengittern die Schwerpunkte einzelner Ionen und ihre Richtungen (z. B. ein SO_4^{2-} -Tetraeder) orientiert sind usw. Mit steigender Temperatur geht die ideale Ordnung verloren, weil einzelne Gitterbausteine entweder ganz von ihrem Gitterplatz fortwandern oder ihre Achsrichtungen verdrehen bzw. desorientieren. Es ist einleuchtend, daß die Zahl der so fehlgeordneten Gitterbausteine mit steigender Temperatur und auch, bei konstanter Temperatur, mit zunehmendem Volumen größer wird. Dies liegt daran, daß eine höhere Temperatur den Gitterbausteinen leichter die zum Abwandern auf „falsche“ Plätze notwendige Energie erteilt, zum andern, daß durch größeres Volumen die zum Abwandern erforderliche Energie herabgesetzt wird. Teilt man bei gegebener Temperatur den Zusammenhang zwischen Druck und Volumen eines Festkör-

¹⁰⁾ Vgl. z. B. K. Schäfer, Z. Elektrochem. 52, 245 [1948].

Gas			Festkörper											
T [°K]	B _{theor.} [cm ³ /Mol]	B _{exp.} [cm ³ /Mol]	T [°K]	V [cm ³ /Mol]	ρ [g/cm ³]	$\rho_{exp.}$ [g/cm ³]	$x \cdot 10^5$ [atm ⁻¹]	θ [°K]	C _p [cal/Grad Mol]	C _{p, exp.} [cal/Grad Mol]	p [Torr]	P _{exp.} [Torr]	T _p [°K]	
119,8	-127	-127	(V _{min})	22,70	1,75	-	-	100	-	-	-	-	-	-
136,9	-101	-100	0	23,63	1,68 ₉	-	4,1	88,5	0,00	0,00	-	-	-	-
159,6	-76	-76	20	23,70	1,68 ₅	1,68	4,2	83,2	2,95	2,82	-	-	-	-
191,6	-52,5	-51	40	24,05	1,66 ₀	-	5,3	76,2	5,34	5,28	1,7 · 10 ⁻³	3 · 10 ⁻³	39	
239,5	-32	-30,5	60	24,56	1,62 ₆	1,62	6,1	70,7	6,38	6,36	5,6	6,0	59,7	
319,3	-12	-11	80	25,20	1,58 ₅	1,59	7,0	64,8	7,47	7,69	312	294	80,4	
410	0	0	83,8 ₅	25,32	1,58	-	7,4	64,0	7,73	7,95	544	516	84,2	

Tabelle 4. Aus zwischenmolekularen Kräften ermittelte thermische Eigenschaften des Argons

pers auf in einen Anteil, der von der Wärmebewegung der Gitterbausteine unter Beibehaltung der idealen Ordnung herröhrt, und in einen solchen, der durch die einsetzende Desorientierung bedingt ist, so wird der erste Anteil mit wachsendem Volumen abnehmen, während der zweite Teil ein Maximum durchläuft.

Die Desorientierung muß nämlich bei genügend kleinen Volumina wegen der dort großen Platzwechsel-Energie verschwindend gering sein, womit auch der damit verbundene Druckeffekt verschwindet, während bei sehr großen Volumina — man denke etwa an Gase — die Orientierung auf den Druck keinen Einfluß hat. Zwischen diesen Extremen hat der von der Desorientierung herührende Druckanteil positive Werte und durchläuft deshalb ein Maximum.

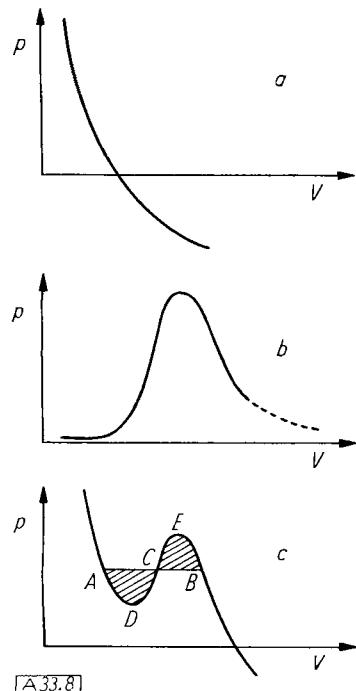


Abb. 8. Superposition von Ideadruck und Desorientierungsdruck zur resultierenden (p-V)-Isotherme

Die Superposition der beiden Anteile (Abb. 8) liefert eine (p-V)-Isotherme mit Minimum und Maximum. Ebenso wie an den van der Waalschen Isothermen eines Gases läßt sich hier eine Gerade konstruieren, so daß die Flächen ADCA und CBEC gleich sind. Der zwischen D und E gelegene Teil der Isotherme ist ebenso wie beim van der Waalschen Gase instabil. In diesem Volumen- und Druckgebiet spaltet die kondensierte Materie auf in eine geordnete Phase (vor dem Maximum) von relativ kleinem Volumen und in eine ungeordnete Phase (nach dem Maximum) von größerem Volumen.

Der Druck, bei dem diese Umwandlung bei der gegebenen Temperatur stattfindet, ist durch die Lage der Teilungsgeraden AB gegeben. Wählt man den Maßstab von Abb. 8 so, daß der normale Schmelz- oder Umwandlungsdruck von 1 atm oder der Tripelpunktsdruck von i. a. wenigen Torr mit der Abszisse zusammen-

fällt, so ist die gewöhnliche Schmelz- oder Umwandlungs temperatur diejenige Temperatur, bei der die (p-V)-Isotherme so liegt, daß die Teilungsgeraden AB mit der Abszisse zusammenfallt.

Über diesen mit der Desorientierung verbundenen Druck werden einige im ersten Augenblick überraschende Erscheinungen verständlich. Es ist evident, daß der Desorientierungsdruck auch bei sonst gleichen oder fast gleichen zwischenmolekularen Kräften durch die Molekül gestalt stark beeinflußt werden kann. Eine unsymmetrisch gebaute Moleköl mit exzentrisch gelegenem Schwerpunkt wird bei ihren Bewegungen, insbesondere bei Drehbewegungen, die beim Schmelzen i. a. ebenfalls einsetzen, einen höheren Desorientierungsdruck aufweisen als eine symmetrisch gebaute Moleköl mit zentral gelegenem Schwerpunkt; man denke dabei etwa an isomere Molekeln, wie ortho- und para-Disubstitutionsprodukte des Benzols oder das längliche n-Pentan und das kugelförmige 2,2-Dimethylpropan (Neopantan). Ist die Temperatur so gewählt, daß bei der symmetrischen Moleköl die Superposition von Ideadruck und Desorientierungsdruck diese Temperatur zur Schmelz- oder Umwandlungs temperatur macht, so wird die unsymmetrische Moleköl, da die zwischenmolekularen Kräfte als fast gleich angenommen werden können, der Desorientierungsdruck aber viel höher ist, gemäß der Konstruktion der Linie AB von Abb. 8 bei dieser Temperatur noch einen recht erheblichen Umwandlungsdruck haben, d. h. bei der Temperatur der Umwandlung oder des Schmelzens der symmetrischen Moleköl ist das Schmelzen oder die Umwandlung der unsymmetrischen Moleköl nur unter hohem äußerem Druck möglich. Der normale Schmelzpunkt der unsymmetrischen Moleköl liegt somit i. a. bei erheblich tieferer Temperatur, da mit sinkendem Druck — abgesehen von Ausnahmefällen wie Wasser — auch die Schmelztemperatur absinkt; ähnlich verhält es sich bei Umwandlungspunkten. So kommt es, daß bei manchen isomeren Stoffen mit fast gleichen Siedepunkten (was auf ähnliche Größe der zwischenmolekularen Kräfte schließen läßt), die Schmelzpunkte erhebliche Differenzen aufweisen.

Tabelle 5 zeigt einige Beispiele. So liegt der Schmelzpunkt des m-Xylols, das einen exzentrisch gelegenen Schwerpunkt besitzt, um 66 °C tiefer als der des symmetrischen p-Xylols, dessen Schwerpunkt mit dem Zentrum des Benzolrings zusammenfällt, während die Siedepunkte sich um weit weniger als 1 °C unterscheiden. Ähnlich sind die Verhältnisse bei Neopantan und n-Pantan, wo man

Verbindung	F _p [°C]	K _p [°C]
Benzol	+ 5,5	+ 80
Toluol	- 95	+ 111
p-Xylool	+ 13	+ 138
m-Xylool	- 53	+ 138
Hydrochinon	+ 170	+ 285
Resorcin	+ 111	+ 281
Neopantan	- 19	+ 9
n-Pantan	- 131	+ 36

Tabelle 5. Schmelz- und Siedepunkte einiger symmetrisch bzw. unsymmetrisch gebauter Molekeln gleicher oder verwandter Bruttozusammensetzung

nach den Siedepunkten beim n-Pentan eher den höheren Schmelzpunkt erwarten dürfte, während er tatsächlich um über 110 °C niedriger liegt als der des Neopentans.

Noch deutlicher als die Absolutwerte der Schmelz- und Siedepunkte zeigt das Verhältnis der absoluten Temperaturen von Schmelz- und Siedepunkt, daß das Verhältnis bei kugelförmig gebauten oder hochsymmetrischen Molekülen viel größer ist als bei sperrig gebauten Molekülen. Die einatomigen Edelgase besitzen Werte dieses Verhältnisses, die über 0,95 ansteigen; auch das kugelförmige Neopentan kommt auf 0,90, während das sperrigere n-Pentan und das Toluol nur Werte von ca. 0,46 erreichen.

Eine annähernd quantitative Erfassung dieser Effekte über die zwischenmolekularen Kräfte ist möglich, jedoch nicht sehr exakt, weil man dazu die Kräfte und ihre Änderungen mit dem Abstand und der gegenseitigen Orientierung bei kleinen Entfernungen sehr genau kennen muß. Diesbezüglich sind unsere Kenntnisse z. Zt. jedoch nicht ausreichend, um große Genauigkeiten zu erreichen. Prinzipiell liegt der Sachverhalt ähnlich wie bei der auf S. 507 erwähnten Druckabhängigkeit der Kompressibilität, die gleichfalls durch die Kräfte bei sehr kleinen Partikelabständen bestimmt ist und über die wir gleichfalls nur eine vollständige Kenntnis besitzen.

Kugelförmige Moleküle, die nach den eben angestellten Betrachtungen im Verhältnis zum Siedepunkt hohe Schmelzpunkte aufweisen, verlieren bereits im festen Zustand einen Teil ihrer Ordnung, indem ihre Orientierung durch Einstellen von (i. a. gehemmten) Drehbewegungen verloren geht. Man spricht in diesen Fällen von Rotationsumwandlungen im festen Zustand, die sich durch abnormale hohe Werte der Molwärme in einem eng begrenzten Temperaturgebiet, d. h. durch latente Umwandlungswärmen, kennzeichnen. Methan, Stickstoff, Kohlenmonoxid und auch größere Moleküle wie Campher sind Beispiele dafür. In einigen Fällen vollzieht sich die Desorientierung in mehreren Stufen, d. h. es treten Umwandlungsphänomene bei zwei oder mehreren Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes auf, bei dem dann erst die Gitterordnung der Molekülschwerpunkte verloren geht. Diese Fälle zeichnen sich gleichzeitig dadurch aus, daß die Schmelzwärmen relativ klein sind gegenüber den Schmelzwärmen derjenigen Festkörper, die am Schmelzpunkt sämtliche Ordnungsanteile auf einmal verlieren. Es ist verständlich, daß mit diesen Umwandlungen andere Effekte, wie abnormale Veränderungen der Dielektrizitätskonstanten, Gitteränderungen und Volumenänderungen parallel gehen¹¹⁾.

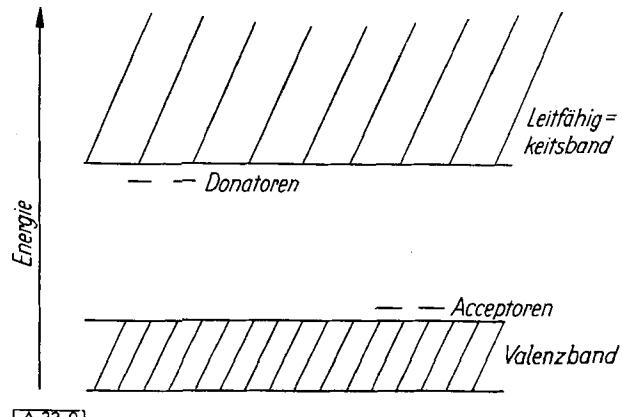
Störstellen

Neben Desorientierungen besitzen solche Störstellen, bei denen entweder Fremdatome statistisch im Gitter verteilt sind oder Teilchen von Gitterplätzen auf Zwischenplätzen abgewandert sind, eine oft sogar technisch wichtige Bedeutung. Insbesondere die elektrische Leitfähigkeit und die damit gekoppelten Phänomene werden durch diese Störstellen wesentlich beeinflußt. Bei relativ hohen Temperaturen sind es die auf Zwischengitterplätzen befindlichen Atome bzw. Ionen selbst, die unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes zu wandern beginnen; auch Leerstellen im Gitter bedingen durch „Eindiffundieren“ der Nachbarschaft auf die Leerstellen eine Bewegung der Leerstellen und damit beim Vorhandensein eines elektrischen Feldes einen Strom in bestimmter Richtung. Jedoch sind diejenigen Phänomene neuerdings von größerer praktischer Bedeutung, bei denen die Störstellen wegen der noch zu niedrigen Temperatur nicht wandern, aber die von ihnen aufgenommenen oder abgegebenen Elektronen besondere elektrische Leitungsphänomene und verwandte Erscheinungen hervorrufen.

¹¹⁾ Vgl. A. Eucken, Angew. Chem. 55, 163 [1942].

Einfluß von Störstellen auf die Bänderstruktur

Ein Fremdatom, das streng genommen nicht in den Gitterverband paßt, stört vom energetischen Standpunkt aus die Gitterperiodizität; damit wird, wenn wir einen Kristall mit ausgeprägten Elektronenbändern vor uns haben, auch die strenge Bänderstruktur ein wenig verändert. Diese Veränderung kann z. B. darin bestehen, daß zwischen den Energiebändern des Kristalls noch einige zusätzlich mögliche Energiewerte auftreten, wie dies in Abb. 9



A 33.9]

Abb. 9. Donator- und Acceptorstellen

veranschaulicht ist. Dabei sind die Grenzfälle zu unterscheiden, daß einmal das Fremdatom ein Valenzelektron weniger hat als die normalen Gitteratome, daß es aber in der Lage ist, ein Elektron aufzunehmen mit einer Energie, die nur wenig oberhalb der oberen Grenze des unteren Elektronenbandes gelegen ist, und daß im anderen Falle das Fremdatom ein Elektron mehr als die normalen Gitteratome mit einer Energie nur wenig unterhalb der unteren Grenze des zweiten Elektronenbandes besitzt. Man spricht im letzten Falle von dem Fremdatom als einem Elektronendonator, im ersten von einem Elektronenacceptor. Hat nämlich der Kristall im Falle idealer Anordnung ein voll besetztes unteres Elektronenband, so bildet er bei tiefen Temperaturen einen idealen Isolator, weil es nicht möglich ist, durch ein äußeres elektrisches Feld einigen Elektronen einen zusätzlichen Impuls in einer bestimmten Richtung zu erteilen; denn dazu müßten entsprechende Elektronenzustände noch frei verfügbar sein. Erst wenn die Temperatur genügend hoch ist, können Elektronen vom unteren Bande durch thermische Anregung in das obere Band, das sogenannte Leitfähigkeitsband, übergehen; dadurch werden freie Plätze im unteren Bande geschaffen, die eine mit der Temperatur steigende elektrische Leitfähigkeit bedingen. Die Fremdatome bewirken jedoch, daß im Falle eines Elektronendonators wegen des geringen Energie-Unterschiedes vom Donatorzustand zum oberen Bande bereits bei sehr viel niedriger Temperatur Elektronen ans obere Band abgegeben werden können, die dort eine elektrische Leitfähigkeit hervorrufen; ähnlich können die Aczeptoren wirken, indem sie schon bei mäßiger Temperatur Elektronen aus dem unteren Bande aufnehmen und somit freie Plätze im Bande schaffen, die ebenfalls eine Leitfähigkeit bedingen. Die freien Plätze oder Lücken im unteren Bande wirken ähnlich wie frei bewegliche Teilchen von positiver Ladung im unteren Bande, weshalb dieser Acceptorfall auch als p-Leitfähigkeit bezeichnet wird, während beim Donator von einer n-Leitfähigkeit gesprochen wird, weil die Leitfähigkeit sich bei ihm ähnlich wie bei der durch negative Elektronen hervorgerufenen Leitfähigkeit verhält. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ist im p- wie im n-Falle ähnlich, da die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur exponentiell zunimmt.

Neben den genannten Grenzfällen treten noch die Fälle auf, bei denen normale Gitteratome dadurch Störungen hervorrufen, daß sie auf Zwischengitterplätze abwandern und Leerstellen im Gitter hinterlassen. In anderen Fällen können nur Leerstellen dadurch gebildet werden, daß Gitteratome an die Oberfläche des Kristalls abwandern und dort normale Gitterplätze besetzen. Handelt es sich z. B. um einen Ionenkristall mit einer Kationen-Leerstelle, so fehlt gleichzeitig wegen der Elektroneutralität ein Elektron. Die Gitterlücke wirkt für die übrigen Elektronen des Gesamtkristalls wie ein Acceptor. Ein Gitterelektron kann an der Leerstelle eingefangen werden und hinterläßt einen freien, d. h. unbesetzten Platz im Energieband. Man spricht dann von einem Defektelektron, das natürlich im gegebenen Falle nun eine p-Leitung bewirken kann. Fehlt ein Anion im Gitter, so wirkt die Leerstelle umgekehrt wie ein Donator.

Grundlagen der Halbleiter-Technik

In der modernen Technik spielen diese Erscheinungen bei den Halbleitern eine entscheidende Rolle. Germanium-Kristalle beispielsweise bilden ein Valenzgitter mit einem schmalen Valenzelektronenband und breiterem Leitfähigkeitsband; eingegebene Arsen-Atome können als Donatoren, Indium-Atome als Acceptoren wirken und so eine elektrische Leitfähigkeit erzeugen. Die technisch so wichtige Gleichrichterwirkung dieser Halbleiter kann man bereits an dem einfachen Falle des Kontaktes zwischen einem echten metallischen Leiter und einem Halbleiter einsehen:

In der Grenzschicht zwischen Metall und Halbleiter besteht von der Seite des Metalls her eine bestimmte Elektronenkonzentration, welche bei gegebener Temperatur durch die für den Übertritt der Elektronen vom Metall zum Halbleiter benötigte Übertrittsarbeit bestimmt ist. Diese Elektronenkonzentration n_{Met} stimmt i. a. nicht mit der vom Halbleiter aus in der Grenzschicht im Gleichgewicht aufrecht erhaltenen Elektronenkonzentration n_{Halb} überein. Im Halbleiter seien Donatoren und Leitfähigkeitelektronen (n-Leitfähigkeit) vorhanden. Dann wird sich, ähnlich wie dies bei der Diffusionsschicht zwischen zwei verschiedenen konzentrierten Elektrolyt-Lösungen bekannt ist, ein Potentialunterschied (Gleichgewichtspotential) zwischen Halbleiter und Metall einstellen, der dem Halbleiter eine positive Ladung gegen das Metall gibt, wenn $n_{Halb} < n_{Met}$ ist. In der Grenzschicht herrscht ein Potentialgefälle, welches entsprechend dem Boltzmannschen Satz die Elektronenkonzentration von n_{Met} auf n_{Halb} abnehmen läßt.

Bilden die beiden Festkörper Teile eines geschlossenen elektrischen Stromkreises und ist in diesem der Halbleiter positiv gegen das Metall geladen, so werden im günstigsten Falle so viele Elektronen vom Metall in den Halbleiter überfließen können, wie der Konzentration n_{Met} und der mittleren Elektronengeschwindigkeit \bar{v} entspricht; es sind dies nach der kinetischen Theorie $\frac{1}{4} n_{Met} \cdot \bar{v}$ Elektronen pro Zeiteinheit und Flächeneinheit der Grenzfläche. Diese Zahl verringert sich noch um diejenigen Elektronen, die vom Halbleiter in das Metall übertreten, eine Zahl, die aber wegen der Wirkung des angelegten Feldes gering ist, wenn das Feld wesentlich größer als das oben erwähnte Gleichgewichtspotential ist. Bei Umkehr der Stromrichtung des Leitersystems treten entsprechend der größeren Zahl n_{Halb} und einer günstigen Lagerung der Übertrittsarbeit mehr Elektronen in der umgekehrten Richtung durch die Grenzfläche hindurch, die infolgedessen makroskopisch gesprochen dem Stromdurchgang in der einen Richtung einen höheren Widerstand entgegensezt als in der anderen Richtung.

Schaltet man den Halbleiter zwischen zwei Leiterstücke eines normalen Metalls, so würde natürlich die gute Leitung an der einen Seite des Halbleiters durch die Sperrwirkung auf der anderen Seite weitgehend kompensiert. In der Praxis benutzt man daher Halbleiter, die sich aus Stücken mit n-Leitfähigkeit und p-Leitfähigkeit zusammensetzen, zwischen denen eine analoge elektrische Sperrwirkung besteht, so daß schließlich in der ganzen Leiterkette der Strom praktisch nur in einer Richtung fließen kann, wenn z. B. eine Wechselspannung angelegt wird. Die technische Bedeutung der Erscheinung ist so bekannt, daß ein näheres Eingehen sich hier erübrigt.

Die Donator- und Acceptorwirkung der Fremdatome in einem Grundgitter ist um so größer, je mehr Fremdatome ins Gitter eingebaut werden. Die Proportionalität zwischen Anzahl und Wirkung hört aber dann auf, wenn die Energieniveaus der Donator- oder Acceptor-Elektronenzustände durch gegenseitige Beeinflussung nicht mehr konstant bleiben, sondern ihrerseits in ein Energieband aufspalten und ihren energetischen Schwerpunkt verlagern, weil dann der Übergang eines Elektrons aus einem bestimmten Zustand im normalen Energieband in einen Acceptorzustand nicht mehr mit der gleichen, sondern einer vom Zustand im Acceptorband abhängigen Wahrscheinlichkeit erfolgt. Entsprechend liegen die Verhältnisse, wenn der Donatorzustand durch gegenseitige Beeinflussung aufspaltet und sich insgesamt verlagert. Diese Erscheinungen in Verbindung mit dem Umstand, daß ein Elektron im Leitfähigkeitsband auch wieder mit einem ionisierten Donator re kombinieren kann, wenn die Donatorenkonzentration höher ist, führt schließlich dazu, daß die gewünschten Spereffekte in den einzelnen Halbleitern einer aus n-p-Leitern bestehenden Kette nur in einem eng begrenzten Bereich von Donator- und Acceptor-Konzentrationen mit gewünschter Größe auftreten. Mit dieser Tatsache hängt schließlich das technische Problem der Herstellung reinster Kristalle mit einer definierten Anzahl von Fremdatomen im Gitter zusammen.

Phosphore

Die Störstellen spielen auch bei Leuchterscheinungen die entscheidende Rolle. Hier stellen sie entweder Elektronen zur Verfügung, die bei Quantensprüngen im Gitter das Leuchten auslösen, oder sie dienen als Auffänger für Elektronen derart, daß beim Auffang der Elektronen ein Leuchten mit bestimmter Farbe zustande kommt. Es ist nicht immer leicht, die Natur der für das Leuchten maßgebenden Stör- oder Fehlstellen experimentell festzulegen. Bei ZnS-Phosphoren z. B. sollen es Leerstellen im Gitter der S^{2-} -Ionen sein, in deren Nähe zwei positive Zn^{2+} -Ionen durch zwei einwertige Cu^{+} -Ionen ersetzt sind¹²⁾. Die Ge genwart von Cu im Gitter erwies sich hier als für das Leuchten notwendig; magnetische Messungen zeigten, daß das eingegebene Cu in Gestalt einwertiger Cu^{+} -Ionen vorlag.

Transport-Phänomene .

Die Störstellen eines Gitters können den elektrischen Strom durch einen Festkörper transportieren, indem sie unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes zu wandern beginnen. Diese Fehlstellenwanderung kann jedoch erst bei höherer Temperatur einsetzen, da bei tieferer Temperatur ihre Beweglichkeit viel zu gering ist. Sie kann ebenso wie bei einer elektrochemischen Überführung einen Materialtransport zur Folge haben derart, daß der Leiter an der einen Seite abgebaut wird und sich an der anderen Elektrode durch Materialtransport verlängert. Aber selbst beim An-

¹²⁾ N. Riehl u. H. Ortmann, Z. physik. Chem., Abt. A 188, 109, 119 [1941]; Angew. Chem. 68, 513 [1956].

legen von Wechselstrom gibt es gelegentlich einen insgesamt makroskopisch sichtbaren Materietransport, der sich als Verdickung im Mittelteil des Leiters und einer Verkürzung an den Enden bemerkbar macht. Solche Effekte zeigen sich z. B. bei der γ -Phase des Systems Cu/Sn, bei der das verschiedene Wachstum durch den Transport von Leerstellen im Gesamtgitter zustande kommt, wenn die Geschwindigkeit der Bildung und des Ausheilens¹³⁾ dieser

¹³⁾ A. Many u. D. Gerlich, Physic. Rev. 107, 404 [1957].

Fehlstellen verschieden groß ist, so daß bei der Bewegung der Fehlstellen in gewissen Bezirken des Leiters Anreicherungen und in anderen Verarmungen entstehen¹⁴⁾. Man sieht, daß in diesen Fällen der Stromtransport in Festkörpern ähnliche Transporterscheinungen zur Folge hat wie der Elektrizitätstransport in Elektrolyten, bei denen die Stromleitung ausschließlich auf Ionenwanderung beruht.

Eingegangen am 20. Dezember 1959 [A 33]

¹⁴⁾ H. Wever, Z. Elektrochem. 63, 921 [1959].

Neueres über polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Von Dr. M. ZANDER

Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG., Castrop-Rauxel

Es werden am Triangulen, Zethren, Heptacen, den „kondensierten Polyphenylen“ u. a. Probleme des aromatischen Bindungszustands sowie Zusammenhänge zwischen Reaktivität und Bauprinzip erörtert.

Die Chemie der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ist seit den ersten grundlegenden Arbeiten von Graeve und Liebermann von großem praktischem und theoretischem Interesse. Während die Grundlagenforschung auf diesem Gebiet in früheren Jahren auf die systematische Verwirklichung der denkbaren Bauprinzipien aromatischer Kohlenwasserstoffe gerichtet war, scheint sie sich in neuerer Zeit auf gewisse Grenzfälle zu spezialisieren. Im Vordergrund des Interesses stehen dabei solche aromatischen Systeme, deren Untersuchung zur detaillierteren Kenntnis des aromatischen Bindungszustands beiträgt.

Triangulen

In der *valence-bond*-Behandlung aromatischer Systeme kommt den *Kekulé*-Strukturen nur formale Bedeutung zu. So wird der Grundzustand des Benzols zwar in den üblichen Darstellungen der *valence-bond*-Methode durch Überlagerung der *Kekulé*- und *Dewar*-Strukturen beschrieben, kann aber vollkommen analog auch unter Zugrundelegung von Strukturen mit z. B. mehreren gekreuzten meta-chinoiden Bindungen berechnet werden. Hierauf hat H. Hartmann¹⁾ besonders hingewiesen.

Die *molecular-orbital*-Methode dagegen ist ganz unabhängig von Valenzstrich-Formeln. Es wird angenommen, daß sich die π -Elektronen auf delokalisierten Molekularbahnen befinden, die sich über das aromatische System erstrecken.

Somit war es von großem Interesse einmal experimentell zu prüfen, ob Kohlenwasserstoffe, die nur aus Benzolkernen bestehen und eine gerade Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen haben, auch dann stabile aromatische Systeme sind, wenn sich von ihnen keine *Kekulé*-Struktur schreiben läßt.

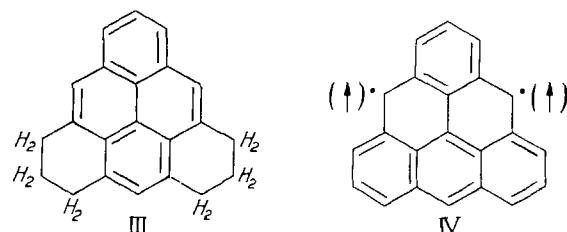
Der Kohlenwasserstoff I, für den E. Clar den Namen „Triangulen“ vorschlug, hat die Summenformel $C_{22}H_{12}$. Er

enthält eine gerade Anzahl von π -Elektronen, deren paarige Anordnung auf *molecular orbitals* denkbar wäre. Von seinen Isomeren, z. B. dem sehr stabilen Anthanthren (II) unterscheidet sich Triangulen (I) lediglich dadurch, daß es von ihm keine *Kekulé*-Struktur gibt.

Über die Stabilität und die Eigenschaften des Triangulens sind verschiedene Voraussagen gemacht worden. E. Clar²⁾, der das Triangulen-Problem zuerst formulierte, vermutete, daß Triangulen kein aromatischer Kohlenwasserstoff ist. Zu dem gleichen Ergebnis kamen auf Grund von *molecular-orbital*-Betrachtungen H. C. Longuet-Higgins³⁾ und M. W. Lister⁴⁾. Dagegen nimmt L. Singh⁵⁾ an, daß Triangulen ein normaler aromatischer Kohlenwasserstoff sein sollte.

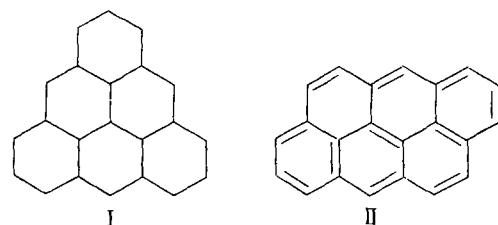
Die Synthese des Hexahydro-triangulens (III) gelang E. Clar und D. G. Stewart⁶⁾. Triangulen (I) sollte hieraus durch Dehydrierung am Palladium-Kohle-Kontakt zugänglich sein. Mit dieser präparativen Technik können so leicht zersetzbare Kohlenwasserstoffe wie Pentacen und Hexacen aus ihren Hydro-Verbindungen erhalten werden.

Die Dehydrierungsversuche von Hexahydro-triangulen (III) lieferten jedoch keinerlei flüchtigen Kohlenwasserstoff, vielmehr verblieb die gesamte organische Substanz im Katalysator.



Dieses Ergebnis widerspricht allen mit der obigen präparativen Technik gemachten Erfahrungen. Es kann nur durch die Annahme erklärt werden, daß die Dehydrierung zu einem instabilen Diradikal („Doppelradikal“) (z. B. IV) führt, das sofort nach Bildung im Katalysator polymerisiert. Das bedeutet aber, daß Triangulen als stabiler aromatischer Kohlenwasserstoff offenbar nicht existiert.

Das Studium des Triangulen-Chinons (V) stützt dieses Ergebnis⁶⁾. Triangulen-Chinon gibt mit alkalischer Diethionit-Lösung eine Küpe. Ein normales Dinatrium-Salz,



¹⁾ H. Hartmann: Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage; Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954, S. 240; Z. Elektrochem. 54, 380 [1950].

²⁾ E. Clar: Aromatische Kohlenwasserstoffe (1. Aufl.), Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1941, S. 311.

³⁾ J. chem. Physics 18, 265 [1950].

⁴⁾ Canad. J. Chem. 35, 934 [1957].

⁵⁾ Ebenda 36, 1028 [1958].

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 75, 2667 [1953]; ebenda 76, 3504 [1954].