

| Konstitution | Anwen- dungskon- zentration in % | Befalls- grad ²¹⁾ | DL ₅₀ kg/Ratte p.o. |
|---------------------------------|---|---------------------------------|--------------------------------------|
| | 0,0031 | 10–14 | 3,5 mg |
| | 0,0031 | 2 | 50 mg |
| | 0,0031 0,0062 | 28 9 | > 2,5 g |
| | 0,0031 0,0062 | 21 3 | 25 mg |
| Triphenylzinnacetat Standard | 0,0031 0,025 | ~ 12 ~ 20 | — |

Tabelle 4. Hochwirksame Substanzen

dieser Stellung läßt, bei unveränderter Wirkung, die Giftigkeit um über das Hundertfache ansteigen. Diese Verbindung ist mit einer DL₅₀ von 25 mg/kg Ratte p. o. doppelt so giftig wie die Dimethyl-Verbindung VII.

Überblick

In Tabelle 4 sind die besprochenen hochwirksamen Verbindungen zusammengestellt und nach Wirkung²⁰⁾ und Giftigkeit verglichen.

Prof. Dr. Otto Bayer danke ich für die Unterstützung und das Interesse an dieser Arbeit. Eingegangen am 22. Juli 1960 [A 59]

²⁰⁾ Versuche bei *Phytophthora infestans* an Tomaten.

²¹⁾ Befallsgrad = Höhe des Befalls in % des Befalls der unbehandelten Kontrolle, deren absoluter Befall = 100 gesetzt ist.

Untersuchungen über einige Halbmetalle

Von Prof. Dr. W. KLEMM, Dr. H. SPITZER und Dipl.-Chem. H. NIERMANN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster

Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. U. Haberland zum 60. Geburtstage gewidmet

Im Periodensystem läßt sich eine Grenzlinie zwischen metallischen und nichtmetallischen Strukturen ziehen. Die rechts dieser Grenze stehenden Elemente schmelzen durchweg unter Volumenabnahme, die Leitfähigkeit der Schmelzen ist besser als die im festen Zustand. Untersuchungen an Elementen der V. Gruppe ergeben für roten Phosphor eine ungewöhnlich starke Volumenzunahme beim Schmelzen; der elektrische Widerstand nimmt sprunghaft zu. Arsen erleidet bei ~ 220 °C eine Umwandlung 2. Art, die sich in den Gitterdimensionen, der Enthalpie, der elektrischen Leitfähigkeit und der magnetischen Suszeptibilität ausdrückt. Bei höheren Temperaturen nimmt die c-Achse stark zu, die a-Achse verkürzt sich. Beim Schmelzen nimmt das Volumen um 10% zu, der elektrische Widerstand steigt auf etwa den doppelten Wert. Antimon zeigt im festen Zustand keine Unregelmäßigkeit; das Volumen wird beim Schmelzen um 1% größer. Bei Selen und Tellur nimmt bei steigender Temperatur die c-Achse ab, die a-Achse zu. Geschmolzenes Te zeigt dicht über dem Schmelzpunkt ein Minimum des Volumens.

I. Allgemeine Übersicht; Elemente der IV. Gruppe

Vor 10 Jahren hatte der eine von uns¹⁾ den Übergang von den Metallen zu den Nichtmetallen besprochen und gezeigt, daß man nach den Gitterstrukturen eine gut definierte Grenze zwischen den metallischen Strukturen mit hoher Koordinationszahl KZ = 12 (bzw. 6 + 6 oder 8 + 4) oder KZ = 8 und den nichtmetallischen Strukturen mit KZ ≤ 4 ziehen kann. Tabelle 1 gibt diesen Sachverhalt unter Berücksichtigung von Neubestimmungen noch einmal wieder. Bei den rechts dieser Trennungslinie stehenden Elementen wird die niedrige Koordinationszahl dadurch erzwungen, daß von den Atomen Atombindungen zu den Nachbaratomen bestehen, und zwar eine in der VII., zwei in der VI., drei in der V. und vier in der IV. Gruppe des Periodensystems. Es entstehen so Einzelmolekeln aus 2 Atomen (Halogene, O₂ und N₂) oder aus 4 Atomen (weißer Phosphor, Ringe (S₈), Ketten (Se und Te), Schichten (Graphit) oder Doppelschichten (schwarzer Phosphor, As, Sb und Bi). Zwischen diesen Gitterbausteinen liegen im wesentlichen *van der Waalssche* Kräfte vor. Dementsprechend liegt das Verhältnis der Abstände zwischen den übernächsten Nachbarn zu denen der nächsten Nachbarn zwischen 1,8 und 1,3; nur beim Bi, Sb und As liegt es tiefer.

H. Krebs²⁾ führt dies auf Atombindungen zwischen den Atomen benachbarter Schichten zurück, die in Resonanz mit den Atombindungen innerhalb der Schichten stehen. In der IV. Gruppe bildet sich schließlich ein über den ganzen Kristall ausgedehnter Verband, der durchweg durch Atombindungen zusammengehalten wird (Diamant, Si, Ge und graues Zinn).

Die niedrige Koordinationszahl bedingt zwangsläufig, daß die Raumerfüllung im Gitter wesentlich geringer ist als bei den metallischen Strukturen mit hoher Koordinationszahl. Im allgemeinen ist als Prinzip für den Aufbau der Kristallstrukturen das Bestreben erkennbar, eine möglichst enge Packung, d. h. eine hohe Koordinationszahl, auszubilden. Dem wirken bei den Nichtmetallen die Atombindungen entgegen, die eine niedrige Koordinationszahl bedingen. Nun ist dieser Einfluß der Atombindungen zur Ausbildung von Strukturen niedriger Koordinationszahl bei den unmittelbar rechts der Grenze stehenden Elementen gerade noch in der Lage, die Ausbildung dichter gepackter Strukturen zu verhindern, zumal die Elektronen hier, wie das Auftreten einer merklichen elektrischen Leitfähigkeit zeigt, schon lockerer gebunden sind. Wenn daher das Gitter störenden Einflüssen unterworfen ist, z. B. Temperaturstößen, dann bricht das Gitter mit lockerer Pak-

¹⁾ W. Klemm, Angew. Chem. 62, 133 [1950].

²⁾ H. Krebs, Naturwissenschaften 40, 525 [1953]; Z. anorg. allg. Chem. 282, 177 [1955].

| | | | | | | |
|---------------|------------------------|---|---|--|-------------------------|------------------------|
| Li 8:3,04 | Be 6:2,14 6:2,28 | B *) | C Diam. 4:1,54 12:2,52 C Graph. 3:1,42 6:2,46 | N — | O — | F — |
| Na 8:3,72 | Mg 12:3,20 | Al 12:2,86 | Si 4:2,35 12:3,84 | P weiß — P schwarz 2:2,17 1:2,20 2:3,68 | S 2:2,04 1:3,69 | Cl 1:2,02 2:3,34 |
| Cu 12:2,56 | Zn 6:2,66 6:2,91 | Ga 1:2,44 2:2,71 2:2,74 2:2,80 | Ge 4:2,45 12:4,00 | As 3:2,51 3:3,15 | Se 2:2,32 4:3,46 | Br 1:2,27 2:3,30 |
| Ag 12:2,89 | Cd 6:2,97 6:3,29 | In 4:3,24 8:3,37 | Sn grau 4:2,81 12:4,59 Sn weiß 4:3,02 2:3,17 4:3,76 | Sb 3:2,90 3:3,36 | Te 2:2,87 4:3,74 | J 1:2,68 2:3,55 |
| Au 12:2,88 | Hg 6:2,99 6:3,45 | α -Tl 6:3,40 6:3,45 β -Tl 8:3,36 | Pb 12:3,50 | Bi 3:3,11 3:3,55 | Po 6:3,29 12:4,64 | |

Tabelle 1. Verteilung von metallischen und nichtmetallischen Strukturen in einem Ausschnitt des Periodensystems. Die Zahlen unter den Elementsymbolen geben Zahl und Abstand der nächsten (und übernächsten) Nachbarn im Gitter in Å an. Die Zahlen im Kästchen zeigen das Verhältnis der Abstände

kung zusammen, und es bilden sich enger gepackte Strukturen. Dies ist beim Zinn schon unterhalb des Schmelzpunktes der Fall (Übergang vom grauen Zinn, Molvol. = 20,6 cm³, zum weißen Zinn, Molvol. = 16,3 cm³). Bei anderen Elementen bricht das Gitter beim Schmelzen zusammen; das Schmelzen ist dann nicht mit einer Volumenzunahme, sondern einer Volumenabnahme verbunden. Dies war lange bekannt für Ga ($\Delta v = -3,3\%$) und Bi ($\Delta v = -3,2\%$); inzwischen ist die Volumenabnahme beim Schmelzen auch für Si und Ge festgestellt worden.

Für Silicium bestimmte von Wartenberg⁴⁾ die Volumendifferenz nach einer eleganten, wenn auch nicht sehr genauen Methode; er maß das Volumen des beim Erstarren aus der Oberfläche herausquellenden Materials und fand $\Delta v = -10 \pm 1\%$. Logan und Bond⁵⁾ bestimmten die Dichte der Schmelze bei 1425 °C in einem Quarzpyknometer zu $2,49 \pm 0,02$ g/cm³; mit der röntgenographisch bestimmten Dichte des festen Si bei 1415 ° (2,2861 g/cm³) ergibt dies ein Δv von $-9 \pm 1\%$. Beim Germanium ermittelten Klemm und H. Spitzer⁶⁾ Δv pyknometrisch zu $-5,5 \pm 0,5\%$. Ferner wurde nach der auf S. 988 beschriebenen Methode der Ausdehnungskoeffizient des festen Ge röntgenographisch kontrolliert. Der lineare Ausdehnungskoeffizient ergab sich zu $\beta = 6,6 \cdot 10^{-6}$ in Übereinstimmung mit älteren Messungen von Nitka⁷⁾.

Alle an der Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen stehenden Elemente bilden demnach beim Schmelzen (bzw. Sn im festen Zustande) enger gepackte Strukturen aus. Somit sind die Schmelzen metallischer als die festen Stoffe, d. h. sie sollten eine höhere Koordinationszahl und eine bessere elektrische Leitfähigkeit besitzen. Ältere Bestimmungen der Atomanordnung in den Schmelzen von Hendus⁸⁾ ergaben für Ga 11 nächste Nachbarn (statt 1 im

festen Zustande), für Ge 8 (statt 4), für Sn 10 und für Bi 7 bis 8 (statt 3). Inzwischen sind neuere Messungen bekannt geworden. Für Bi⁹⁾ wurden Werte für die Zahl der nächsten Nachbarn zwischen 5,0 (Krebs, Chamberlain) und 7,7 (Sharrah und Smith) gefunden; trotz der Diskrepanz besteht Einstimmigkeit darüber, daß $KZ > 3$ ist. Für Ge¹⁰⁾ fand Krebs in der Schmelze zwar nur 4,3 nächste Nachbarn in dem gleichen Abstand wie Hendus (2,7 Å; im Kristall 4 bei 2,45 Å), aber die übernächsten Nachbarn sind dann nicht 12 im Abstand 4,0 Å wie im Diamantgitter, sondern 3,1 im Abstand 3,2 Å und 4,2 im Abstand 3,8 Å. Die Anordnung ist also vom diamantartigen Zustand deutlich verschieden und hat eine gewisse Ähnlichkeit mit einem primitiven Gitter (bzw. mit dem weißen Zinn), ist also dichter gepackt und kann daher als stärker metallisch als im Kristall bezeichnet werden.

Bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit war für Ga, Bi, Sb

und Te schon lange bekannt, daß der spezifische Widerstand $\rho \cdot 10^8$ beim Schmelzen abnimmt: beim Ga von 55,8 auf 27,2¹¹⁾, beim Bi von ~ 270 auf 125, beim Sb von ~ 160 auf $\sim 110 \Omega \cdot \text{cm}$ (Te s. u.). Inzwischen sind die Verhältnisse auch beim Ge¹²⁾ und Si¹³⁾ untersucht worden. Hier befindet man sich in festem Zustande noch im Halbleitergebiet, der Widerstand im Kristall nimmt mit steigender Temperatur exponentiell ab; beim Ge beträgt ρ im festen Zustande beim Schmelzpunkt $\sim 800 \cdot 10^{-6}$, in der Schmelze $60 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$; er fällt also auf $1/13$ des Wertes im

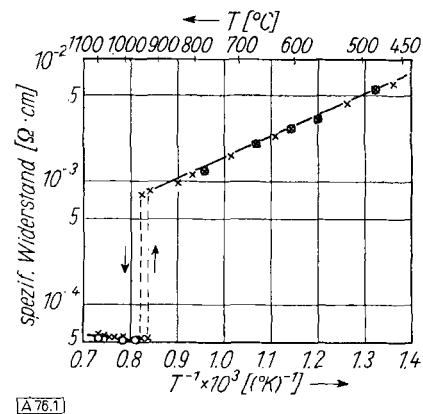


Abb. 1. Elektrischer Widerstand von Germanium. (aus Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Syst. Nr. 45, Erg.-Bd. S. 146)

⁸⁾ H. Krebs, The Physical Chemistry of Metallic Solution and Intermetallic Compounds, 11, 4 C p 9, Her Majesty's Stationery Office, London 1959; O. Chamberlain, Physic. Rev. 77, 305 [1950]; P. C. Sharrah u. G. P. Smith, J. chem. Physics 21, 228 [1953].

¹⁰⁾ H. Krebs, persönl. Mittlg.

¹¹⁾ Ga besitzt auch eine feste Form, die dichter ist als die Schmelze; diese entsteht nach P. W. Bridgman, Physic. Rev. 48, 893 [1935] bei Drucken über 12000 atm.; nach A. Defrain, J. Epelboin u. M. Erny, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 248, 1486 [1959], 249, 50 [1959] kann man diese Form als instabile Phase auch bei Normaldruck beim Erstarren einer unterkühlten Schmelze erhalten; der elektrische Widerstand dieser engeräumigeren Phase ist etwa halb so groß wie der der Schmelze, wie es bei Metallen normalerweise der Fall ist.

¹²⁾ A. J. Blum, N. P. Mokrowskij u. A. R. Regel, J. techn. Physik (russ.) 21, 231 [1951].

¹³⁾ N. P. Mokrowskij u. A. R. Regel, J. techn. Physik (russ.) 23, 779 [1953].

*) Bor kommt in mehreren Modifikationen vor, von denen zwei aufgeklärt sind. Sie zeigen als gemeinsames Bauprinzip Ikosaeder, die miteinander verschieden verknüpft sind³⁾. Dieser komplizierte Aufbau hängt sicher damit zusammen, daß Atombindungen zwischen den B-Atomen vorhanden sind. Wir rechnen Bor daher mit Vorbehalt zu den nichtmetallischen Strukturen.

³⁾ Näheres siehe B. F. Decker u. J. S. Kasper, Acta crystallogr. [Copenhagen] 12, 503 [1959] und J. L. Hoard, R. E. Hughes u. D. E. Sands, J. Amer. chem. Soc. 80, 4507 [1958].

⁴⁾ H. v. Wartenberg, Naturwissenschaften 36, 373 [1949].

⁵⁾ R. A. Logan u. W. L. Bond, J. appl. Physics 30, 322 [1959].

⁶⁾ W. Klemm u. H. Spitzer, Mh. Chem. 83, 630 [1952].

⁷⁾ H. Nitka, Physik. Z. 38, 896 [1937].

⁸⁾ H. Hendus, Z. Naturforsch. 2a, 505 [1947].

festen Zustände ab und kommt durchaus in den Bereich echter Metalle. Abb. 1 macht die Verhältnisse deutlich. Beim Si ist der Abfall des Widerstandes beim Schmelzen (1420 °C) noch stärker (auf $1/20$); der Widerstand der Schmelze liegt hier mit $81 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ebenfalls im Bereich typischer Metallschmelzen.

II. Eigene Untersuchungen

Weniger gut untersucht sind die Verhältnisse in der 5. und 6. Gruppe. Hier bewegt man sich in der Reihenfolge Bi, Sb, As, P allmählich von der Grenze weg und kommt von den typischen Halbmetallen zu den Nichtmetallen. Für die 6. Gruppe erhält man die entsprechende Reihenfolge Po, Te, Se, S. Wir haben daher einige Eigenschaften von Sb, As und P sowie von Te und Se untersucht¹⁴⁾.

A. Elemente der V. Gruppe

1. Phosphor

Während über die Modifikationen des festen Phosphors zahlreiche Untersuchungen vorliegen¹⁵⁾, sind die Eigenschaften des geschmolzenen Phosphors nur bis etwa 300 °C gut bekannt; bei höheren Temperaturen wandelt sich die Phosphorschmelze in roten Phosphor um, der bei 590 bis 600 °C schmilzt. Ob die dann entstehende Schmelze in ihrem Aufbau von der des weißen Phosphors verschieden ist oder nicht, war noch nicht endgültig geklärt. Dafür, daß diese beiden Schmelzen gleich gebaut sind, sprachen zwei Beobachtungen: Nach Markwald und Helmholtz^{16a)} ist die Schmelze des roten Phosphors farblos und durchsichtig wie die des weißen Phosphors; dies konnten wir bestätigen. Ferner liegen, wie Abb. 2 zeigt, die bei hohen Temperaturen

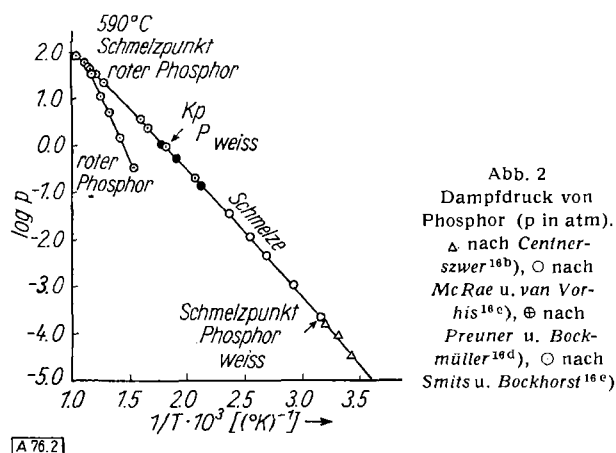


Abb. 2
Dampfdruck von
Phosphor (p in atm.).
Δ nach Centnerszwer^{16b)}, ○ nach
McRae u. van Vorhis^{16c)}, ⊕ nach
Preuner u. Bockmüller^{16d)}, ○ nach
Smits u. Bockhorst^{16e)}

bestimmten Dampfdrucke der Phosphorschmelze auf der gleichen Kurve wie die bei tieferen Temperaturen gemessenen. Nicht belegt ist naturgemäß das Gebiet zwischen 300 °C ($1/T = 1,7 \cdot 10^{-3}$) und der Grenze, bis zu der man geschmolzenen roten Phosphor unterkühlen kann (~ 530 °C, $1/T = 1,25 \cdot 10^{-3}$). Noch nicht gemessen waren Dichte und Leitfähigkeit des geschmolzenen Phosphors oberhalb 600 °C.

Die Dichte der P-Schmelze wurde in einem graduieren Quarzpyknometer von 3 bis 4 cm³ Inhalt gemessen (H. Spitzer), das wegen der hohen Drücke (bis zu 80 at) ziemlich dickwandig gehalten war. Wegen der starken Ausdehnung beim Schmelzen war es notwendig, die Menge des Phosphors ziemlich genau zu do-

sieren, damit der Meniskus bei verschiedenen Temperaturen innerhalb des Skalenbereichs blieb. Der Phosphor in der Gasphase wurde auf Grund der Messungen von Smits und Bockhorst^{16e)} berücksichtigt.

Die obere Spitze des Pyknometers wurde etwa 20 ° höher erhitzt als die Hauptmenge der Substanz, damit sich kein Kondensat bildete. Zur Beobachtung des Meniskus wurde die temperierte Probe aus dem Ofen herausgezogen und sofort die Meniskusstellung ermittelt. Das mußte sehr rasch geschehen, ehe Blasen aus der Flüssigkeit aufstiegen. Darunter litt die Genauigkeit ($\pm 1\%$) etwas.

Die Ergebnisse von zwei Meßreihen zeigt Tabelle 2.

| | T [°C] | | ρ [g/cm ³] | ρ [g/cm ³] |
|---|--------|---|-----------------------------|-----------------------------|
| | | | I | II |
| Tabelle 2 Dichte von geschmolzenem Phosphor | 580 | — | — | 1,16 |
| | 600 | — | 1,12 | 1,13 |
| | 620 | — | 1,09 | 1,09 |
| | 640 | — | 1,07 | — |
| | 650 | — | 1,04 | — |
| | 680 | — | 0,96 | — |

In Abb. 3 sind die aus den Dichten berechneten Atomvolumina angegeben. Die Volumen-Temperatur-Kurve ist schon ziemlich stark gekrümmt. Das ist nicht verwunder-

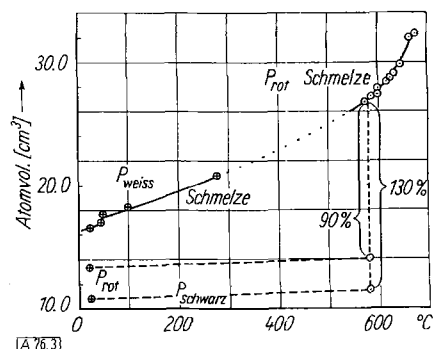


Abb. 3
Atomvolumen
von Phosphor

lich, da man sich in der Nähe der kritischen Temperatur 720 °C^{16a)} befindet. Man erkennt aber aus Abb. 3, daß sich die gefundenen Werte gut an die des geschmolzenen weißen Phosphors bei tiefen Temperaturen anschließen. Auch die Volumenverhältnisse sprechen also dafür, daß die Schmelzen von weißem und rotem Phosphor gleich gebaut sind.

Vergleicht man die Atomvolumina der Schmelze und des roten Phosphors, so findet man einen sehr erheblichen Volumensprung; allerdings kann das Volumen des festen roten Phosphors am Schmelzpunkt nicht genau angegeben werden; denn einmal gibt es verschiedene Modifikationen, zum anderen kennt man den Ausdehnungskoeffizienten nicht. Die kristallinen Formen des roten Phosphors haben bei 20 °C Dichten um 2,3. Die thermische Ausdehnung dürfte zwischen 20 und 590 °C eine Volumenzunahme von 3 bis 10 % ausmachen. Das Atomvolumen des festen roten Phosphors dürfte bei 590 °C also $14,2 \pm 0,5 \text{ cm}^3$ sein; das der Schmelze beträgt bei 590 °C $27,2 \text{ cm}^3$. Die Volumenzunahme beim Schmelzen, bezogen auf den festen Stoff, beträgt also $\sim 90\%$.

Möglicherweise ist der schwarze Phosphor bei allen Temperaturen die stabile Modifikation; sein Atomvolumen bei 590 °C würde ungefähr 12 cm^3 sein. Dann betrüge die Ausdehnung beim Schmelzen sogar ungefähr 130 %.

Diese starke Volumenänderung zeigt, daß sich beim Schmelzen der Aufbau entscheidend ändert. Die Schmelze besteht, wie weitgehend sichergestellt ist, aus P₄-Molekeln; der schwarze Phosphor bildet ein Gitter aus Doppelschichten. Wie der rote Phosphor aufgebaut ist, weiß man noch nicht sicher. Vermutlich bestehen auch hier größere Verbände, so wie beim schwarzen Phosphor.

Dieses Verhalten erinnert an die Verhältnisse beim AlCl₃¹⁷⁾. Das Schichtengitter geht in eine Schmelze von Al₂Cl₆-Molekeln über; die Volumenzunahme beim Schmelzen beträgt beim AlCl₃ 83 %, entspricht also weitgehend dem für den roten Phosphor gefundenen Wert.

¹⁷⁾ W. Biltz u. A. Voigt, Z. anorg. allg. Chem. 126, 39 [1923].

¹⁴⁾ Vorläuf. Mitteilg. vgl. W. Klemm, Centenary Lecture, Proc. chem. Soc. [London] 1958, 329.

¹⁵⁾ Vgl. z. B. J. R. van Wazer: Phosphorus and its Compounds, Interscience Publ. Co., New York/London 1958, S. 93ff.

¹⁶⁾ a) W. Markwald u. K. Helmholtz, Z. anorg. allg. Chem. 124, 81 [1928]; b) M. Centnerszwer, Z. physik. Chem. 85, 99 [1913]; c) D. McRae u. C. van Vorhis, J. Amer. chem. Soc. 43, 547 [1921]; d) G. Preuner u. J. Bockmüller, Z. physik. Chem. 81, 129 [1913]; e) A. Smits u. S. C. Bockhorst, Z. physik. Chem. 91, 249 [1916].

Eine aus P_4 -Molekeln bestehende Schmelze kann keine nennenswerte elektrische Leitfähigkeit zeigen. In der Tat beträgt der spezifische Widerstand für festen weißen Phosphor bei 11 °C $10^{11} \Omega\cdot\text{cm}$, bei 42 °C $1,5 \cdot 10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$, für die Schmelze bei 25 °C $2,3 \cdot 10^8 \Omega\cdot\text{cm}$, bei 100 °C $3,45 \cdot 10^5 \Omega\cdot\text{cm}$ ¹⁸⁾. Danach sollte, wenn die Schmelze in ihrem Aufbau unverändert bleibt, sich bei 600 °C ein spezifischer Widerstand von ungefähr $10^4 \Omega\cdot\text{cm}$ ergeben. Mit einer von H. Niermann entwickelten Meßanordnung, die es gestattet, elektrodenlos den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes genau, den Absolutwert bis $10^{-1} \Omega\cdot\text{cm}$ angenähert zu bestimmen (s. u.), wurde der spezifische Widerstand eines aus der Schmelze erstarrten Phosphor-Präparates im festen Zustand¹⁹⁾ bei Zimmertemperatur zu $\sim 5 \cdot 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$, bei 590 °C zu $\sim 1 \cdot 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ bestimmt; beim Schmelzen stieg der Widerstand sprunghaft bis auf einen Wert außerhalb unseres Meßbereichs (Abb. 4). Der aus der Schmelze erhaltene rote Phosphor hat also Halbleitercharakter mit bemerkenswert hoher Leitfähigkeit.

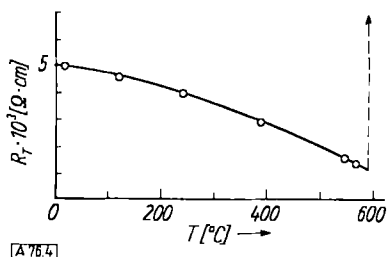


Abb. 4. Elektrischer Widerstand von Phosphor

2. Arsen

Wir untersuchten am stabilen, rhomboedrischen α -Arsen und der Schmelze a) die thermische Ausdehnung der kristallographischen Achsen, b) die Dichte der Schmelze, c) die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, d) die Enthalpie und e) den Magnetismus. Das Arsen wurde nach bekannten Methoden gereinigt und i. Hochvak. sublimiert. Als Gitterkonstanten ergaben sich $a_{\text{hex.}} = 3,759 \pm 0,002$ und $c_{\text{hex.}} = 10,543 \pm 0,005 \text{ \AA}$.

a) Thermische Ausdehnung im festen Zustand

Benutzt wurde eine Hochtemperaturkamera der Firma Seemann von 114 mm Durchmesser, in der das Präparat durch rostartig angeordnete Heizstäbe geheizt wird. Die Probe befand sich in einem Markröhrchen aus Quarz. Die Temperatur wurde mit einem eingebauten Pt/Pt-Re-Thermoelement gemessen. Besonders sorgfältig erfolgte die Eichung — mit Rücksicht auf das Verhalten des festen Sb (vgl. S. 991) — zwischen 100 und 300 °C.

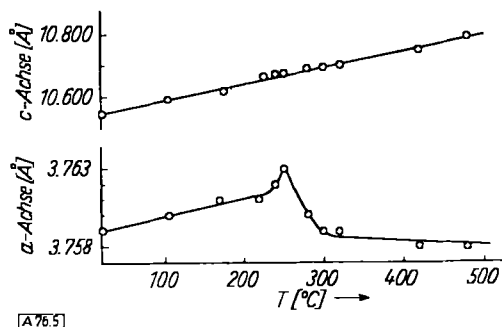
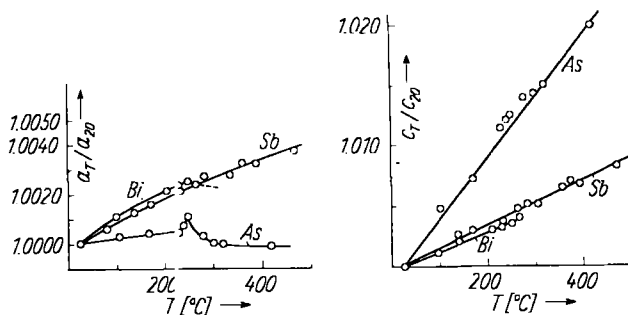


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der kristallographischen Achsen von Arsen

¹⁸⁾ G. Fousereau, Ann. Chim. Physique (6) 5, 317 [1885].

¹⁹⁾ In Übereinstimmung mit den Angaben von W. L. Roth, T. W. de Witt u. A. J. Smith, J. Amer. chem. Soc. 69, 2881 [1947] zeigte dieses aus der Schmelze erstarrte Präparat zwar wenige, aber ausgeprägte Röntgeninterferenzen; diese entsprechen jedoch keiner der Formen nach Roth u. Mitarbb. Die Farbe des Schmelzkuchens war nahezu schwarz (gepulvert rotviolett), bei Temperaturerhöhung wurde sie braunschwarz.



[A 76.6]

Abb. 6. Relative Änderung der Achsenlänge von Arsen, Antimon und Wismut mit der Temperatur

Mit dieser Seemann-Kamera lassen sich 5 Aufnahmen auf dem gleichen Film herstellen, so daß sich die Filmschrumpfung beim Trocknen nach dem Entwickeln nicht störend bemerkbar macht; auf jedem Film wurden zwei Aufnahmen bei Zimmertemperatur bzw. drei bei höheren Temperaturen aufgenommen und die Linienverschiebung gegenüber den Zimmertemperauren gemessen. Abb. 5 zeigt die Meßergebnisse. Der Temperaturverlauf der c-Achse zeigt keine Besonderheit, nur ist die relative Änderung mit der Temperatur viel größer als bei Antimon und Wismut (vgl. Abb. 6). Dagegen zeigt die Kurve für die a-Achse einen unregelmäßigen Verlauf: oberhalb 200 °C steigt der Wert plötzlich stark an, fällt dann scharf ab, um ab 300 °C einen ganz schwach negativen Temperaturkoeffizienten anzunehmen. Ein Vergleich des Intensitätsverhältnisses der Reflexe bei tiefen und hohen Temperaturen zeigt keine nennenswerten Veränderungen.

Man kommt demnach zu folgender Erklärung: Stellt man das Arsengitter rhomboedrisch auf, so wird der Rhomboederwinkel α von As zu Bi größer: As = $84^\circ 37'$, Sb = $87^\circ 24'$, Bi = $87^\circ 34'$. Die Abweichung von einer primitiven Packung (mit $\alpha = 90^\circ$), d. h. die Ausbildung von Doppelschichten, ist beim Bi am kleinsten, beim As am größten; damit hängt zusammen, daß die Winkel zwischen den Bindungen in einer Schicht — anders als die Rhomboederwinkel — vom As zum Bi abnehmen: As = 97° , Sb = 96° , Bi = 94° ²⁰⁾. Dieses Verhalten hängt damit zusammen, daß die Kräfte zwischen den Doppelschichten denen innerhalb der Doppelschichten in der Richtung auf das Bi immer vergleichbarer werden; wären sie gleich, so würde ein primitives kubisches Gitter entstehen, in dem beide Winkel, der Rhomboeder- und der Valenzwinkel, gleich 90° sind.

Bei der Temperatursteigerung wird beim As das Verhältnis c/a bei hexagonaler Aufstellung immer größer bzw. der Rhomboederwinkel α kleiner, und zwar viel stärker als bei Sb und Bi, wie die Tabelle 3 zeigt:

| | α_{20} | α_T | $\Delta\alpha$ |
|----------|----------------|-----------------------------|----------------|
| As | $84^\circ 37'$ | $83^\circ 36'$ (T = 500 °C) | $1^\circ 1'$ |
| Sb | $87^\circ 24'$ | $87^\circ 13'$ (T = 500 °C) | $11'$ |
| Bi | $87^\circ 34'$ | $87^\circ 28'$ (T = 270 °C) | $6'$ |

Tabelle 3. Änderung des Rhomboederwinkels α mit der Temperatur bei As, Sb und Bi

Man muß demnach annehmen, daß bei höheren Temperaturen sich die Schichten beim As deutlicher ausprägen als bei niedrigen Temperaturen. Ob dabei der Bindungswinkel wächst oder fällt, wäre nur durch eine sehr genaue Parameterbestimmung festzustellen, wobei als schwer übersehbarer Faktor die Temperaturschwankungen eine Rolle spielen. Eine entsprechende Auswertung der Intensitäten haben wir zwar versucht, aber feststellen müssen, daß bei photographischen Aufnahmen die Schwankungen der Intensitäten in der Größenordnung der zu errechnenden Intensitätsänderungen liegen. Sicher aber ergab sich, daß es sich bei der Unregelmäßigkeit im Gange der a-Achse nicht um eine Änderung des Gitterbaus handelt, sondern nur um

²⁰⁾ Vgl. H. Krebs u. F. Schultze-Gebhardt, Z. anorg. allg. Chem. 283, 263 [1956].

eine Umwandlung zweiter Art. Offenbar geht in den Bindungsverhältnissen eine im einzelnen noch nicht anzugebende Änderung in einem gewissen Temperaturbereich vor sich. Daß es sich um etwas derartiges handelt, wird auch durch die unter c), d) und e) zu beschreibenden Messungen gezeigt.

b) Dichte (H. Spitzer)

Die Bestimmung der Dichte von geschmolzenem Arsen ist experimentell nicht einfach. Der hohe Dampfdruck der As-Schmelze (ca. 40 at) macht die Verwendung eines starkwandigen Pyknometers und des Temperaturgefälles eines elektrischen Ofens — zur Vermeidung der Kondensation flüssigen Arsens in der Spitze des Pyknometers — erforderlich. Außerdem ist es schwierig, die Schmelze blasenfrei zu bekommen. Um dies zu erreichen, wurde das abgeschmolzene Pyknometer langsam in den an der heißesten Stelle auf 850 bis 900 °C geheizten Ofen geschoben, wobei das As zunächst in der Spitze des Pyknometers als der kältesten Stelle kondensierte. Dann wurde das Meßgefäß langsam so gesenkt, daß die Spitze an die heißeste Stelle zu liegen kam, während die Pyknometerkugel in eine etwa 30 bis 40 °C kältere Zone gelangte. Das As destillierte dann von der Spitze weg in die Kugel und kondensierte sich dort blasenfrei. Das Pyknometer konnte zur Ablesung 10 bis 12 sec aus dem Ofen gezogen werden, ohne daß sich die Meniskusstellung änderte.

Geschmolzenes As ist leuchtend rot, in dünnen Schichten durchsichtig und bildet einen konvexen Meniskus, der mit steigender Temperatur flacher wird²¹⁾. Durchgeführt wurden 5 Messungen. Das Ergebnis zeigt Tabelle 4.

| g As*) | V[cm ³] | T[°C] | ρ [g/cm ³] |
|--------|---------------------|-------|-----------------------------|
| 1,263 | 0,251 | 850 | 5,03 |
| 1,759 | 0,349 | 850 | 5,04 |
| 12,838 | 2,511 | 850 | 5,11 |
| 14,430 | 2,843 | 840 | 5,08 |
| 1,412 | 0,290 | 830 | 4,88 |

Tabelle 4. Dichte von geschmolzenem Arsen

*) Die Menge Arsen, die sich im Gasraum befand, wurde nach den Dampfdruckwerten von S. Horiba²²⁾ berechnet.

Als Mittelwert der Messungen ergab sich $\rho_{840^\circ\text{C}} = 5,08 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$. Über den Temperaturkoeffizienten der Dichte ließ sich nichts Sicheres aussagen. Bei tieferen Temperaturen waren die Dichten etwas kleiner als bei höheren. An sich hätte man das Umgekehrte erwartet; vielleicht liegt etwas Ähnliches vor wie beim Tellur (vgl. S. 993).

Für die Schmelztemperatur des As (rund 820 °C) dürfte die Dichte gegenüber 840 °C nicht wesentlich verschieden sein; das Molvolumen der Schmelze bei 820 °C beträgt demnach 14,7 cm³. Extrapoliert man aus den gemessenen Gitterkonstanten auf das Volumen des festen As bei 820 °C, so erhält man eine Ausdehnung beim Schmelzen von 10%. Hierauf werden wir später zurückkommen.

c) Enthalpie (H. Niermann).

Zur Bestimmung der Enthalpie wurde das Bunsensche Eiskalorimeter benutzt, und zwar im wesentlichen in der Form, wie es von Klemm und Bräutigam²³⁾ und W. Fischer und W. Biltz²⁴⁾ beschrieben worden ist. Die As-Proben befanden sich in einem Quarzgefäß, das zur Vermeidung eines toten Raumes (Verdampfung von As!) möglichst dicht über dem As abgeschmolzen war. Das Verhältnis As: Quarz betrug 2 bis 3:1 bei tiefen Temperaturen bzw. 1:1 bei hohen Temperaturen. Die As-Mengen bei den Messungen bis 400 °C betrugen 2 bis 3 g, bei den Messungen bei höherer Temperatur 0,5 bis 0,7 g. Diese Proben wurden in der Schleife eines Platinfadens (0,1 mm), der in einer Kapillare lief, in einem elektrischen Ofen über dem Kalorimeter aufgehängt. Der Faden konnte dann nach oben herausgezogen werden, wobei die Probe nach unten fiel, weil die Kapillare ein Mitgehen der Probe verhinderte. Probemessungen mit Cu zeigten sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Die Hauptfehlerquelle der Messungen lag darin, daß die Temperatur im Ofen bis zu etwa 400 °C nur auf $\pm 0,5$ °C, bei höheren Temperaturen nur auf ± 1 °C genau definiert war.

²¹⁾ Bei den Versuchen mit der As-Schmelze wurden Leuchterscheinungen beobachtet, auf die hier nicht eingegangen werden soll; vgl. dazu H. Spitzer, Dissertation, Münster 1955.

²²⁾ S. Horiba, Z. physik. Chem. 106, 295 [1923].

²³⁾ W. Klemm u. M. Bräutigam, Z. anorg. allg. Chem. 163, 225 [1927].

²⁴⁾ W. Fischer u. W. Biltz, ebenda 176, 93 [1929].

Eine Auswahl aus den Meßwerten zeigt Abb. 7a. Bis zu 200 °C läuft die Kurve praktisch linear, entsprechend einer spezifischen Wärme von 0,0800 cal/g-Grad bzw. einer Atomwärme von 5,99 cal/g-Atom-Grad. Bei 210 °C, d. h. bei der Temperatur, bei der sich im Temperaturverlauf der

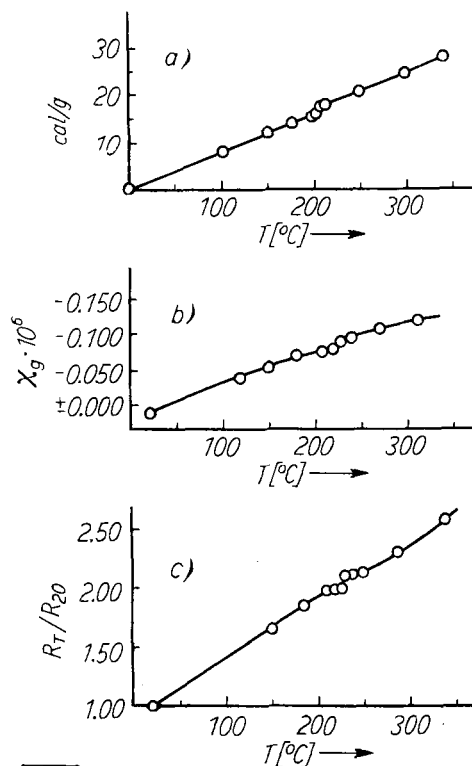


Abb. 7. Arsen, Temperaturabhängigkeit von Enthalpie (a), Diamagnetismus (b) und elektrischem Widerstand (c)

a-Achse die ersten Anzeichen einer Abweichung von einem glatten Verlauf finden, zeigt sich in der Enthalpie eine ziemlich sprunghafte Zunahme um 0,8 cal/g bzw. 60 cal/g-Atom. Damit ist auch auf diesem Wege die Umwandlung bestätigt. Freilich gestattet unsere Meßeinrichtung nicht, den Temperaturverlauf in einem sehr engen Gebiet genau zu messen. Herr Dr. F. E. Wittig, München, hat es aber freundlicherweise übernommen, dies gesondert zu bestimmen. Oberhalb 210 °C ist die Enthalpiekurve leicht nach unten durchgebogen, zeigt dann aber bis zum Schmelzpunkt keine Besonderheiten mehr. Die mittleren spez. Wärmen (unter Einschluß der Umwandlung) von 0 bis 800 °C sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

| T [°C] | cp [cal/g-Grad] | Cp [cal/g-Atom-Grad] |
|--------|-----------------|----------------------|
| 0–100 | 0,0795 | 5,96 |
| 0–200 | 0,0800 | 5,99 |
| 0–300 | 0,0825 | 6,18 |
| 0–400 | 0,0825 | 6,18 |
| 0–600 | 0,0835 | 6,25 |
| 0–800 | 0,0860 | 6,43 |

Tabelle 5. Mittlere spezifische und Atomwärmen von Arsen

Die Schmelzwärme beträgt 70 cal/g bzw. 5,1₅ kcal/g-Atom, die Schmelzentropie 4,7 cal/g-Atom-Grad. In der Schmelze steigt zunächst bis 835 °C die Enthalpie ziemlich stark an, als ob sich der Vorgang des „Schmelzens“ in der Schmelze noch fortsetzte (vgl. dazu die Dichte in der Schmelze!), und erst dann verläuft die Enthalpiekurve linear. Dementsprechend hat die spezifische Wärme bei 830 °C ein Maximum (Abb. 8).

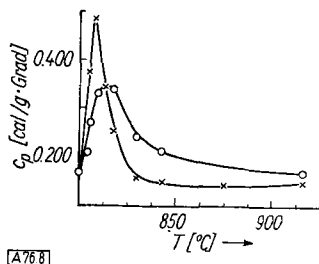


Abb. 8. Spezifische Wärme von geschmolzenem Arsen. o mittlere, x wahre spez. Wärme

Ältere Werte von Laschtschenko²⁵) sind offensichtlich ungenau. Moser²⁶) gibt zwischen 0 und 100 °C $c_p = 0,0796 \text{ cal/g-Grad}$ an, was mit unserem Wert sehr gut übereinstimmt.

d) Elektrische Leitfähigkeit (H. Niermann)

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von luftempfindlichen bzw. aggressiven Stoffen eignen sich besonders elektrodenlose Meßmethoden, z. B. die Bestimmung des Drehmoments einer Probe, die sich in einem magnetischen Drehfeld befindet. Wir haben uns an die von Roll, Felger und Motz²⁷) beschriebene Anordnung angelehnt.

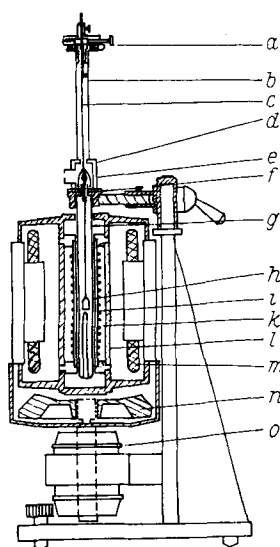


Abb. 9. Apparatur zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Quarzfaden hatte. An dem Quarzfaden hing die Metallprobe, die in einem evakuierten Quarzkölbchen eingeschmolzen war, in der Mitte des Drehfeldes.

Der Winkelausschlag wurde durch ein Fernrohr abgelesen. Der Ofen vertrug Dauerbelastungen bis 1250 °C; über eine Zone von 3 cm Länge war die Temperatur auf 1 bis 2 °C konstant.

Nach Braunbeck²⁸) gilt für das auf die Probe ausgeübte Drehmoment

$$M = \frac{\pi}{4} \cdot x \cdot \omega \cdot r^4 \cdot l \cdot H^2$$

worin x die spez. Leitfähigkeit, ω die Drehfrequenz, l und r Länge und Radius der Probe und H die Feldstärke des Drehfeldes bedeuten. Es wird vorausgesetzt, daß die Permeabilität der Proben ~ 1 ist und daß das in den Proben durch Wirbelstrombildung induzierte Zusatzfeld (vgl. ²⁸)) zu vernachlässigen ist.

Bei Kenntnis von M , ω , H und den Abmessungen des Probenkörpers kann in regulär kristallisierenden Stoffen die absolute Leitfähigkeit der Probe auf 1 % genau berechnet werden. Bei anisotropen Metallen, bei denen über die Quasisisotropie im polykristallinen Zustand keine exakten Aussagen gemacht werden können, ist der Fehler bei der Berechnung erheblich größer. Da außerdem die Proben bei der Erstarrung aus der Schmelze und anschließender Abkühlung infolge Kontraktion die Tiegelform nicht mehr genau einnehmen, wurde in der Regel auf eine Bestimmung des Absolutwertes der Leitfähigkeit verzichtet und bei Zimmertemperatur ein Wert be-

nutzt, der nach Sichtung der Literatur sich als der wahrscheinliche ergab. Der Gang der Leitfähigkeit mit der Temperatur konnte dagegen als Verhältnis $\chi_T/\chi_{20^\circ\text{C}}$ mit mindestens 1 % Genauigkeit bestimmt werden.

Die Dimensionen der Proben gehen mit der 5. Potenz in das Meßergebnis ein; zur Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung kann man in erster Näherung für $(1 + \beta t)^5 \approx 1 + 5\beta t$ setzen, wenn β der lineare Ausdehnungskoeffizient ist. Im flüssigen Zustand nehmen die Proben genau die Tiegelform an. Da der Ausdehnungskoeffizient des Tiegelmateriale (Quarz mit $\beta \approx 10^{-6}$) praktisch unbedeutend ist, ist die Volumenausdehnung der Probe dann gleich der Ausdehnung in der Höhe.

Bei dieser Meßanordnung war nicht ohne weiteres zu erwarten, daß sie auch Messungen an flüssigen Systemen gestattete. Doch eignet sich nach Roll u. Motz²⁹) die Methode gut zur Messung an Metallschmelzen, wenn die Feldstärken nicht zu hoch gewählt werden. Nach Braunbeck²⁸) verursacht nämlich das auf die Probe ausgeübte Drehmoment, daß die Probe zu rotieren beginnt. Diese Fehlerquelle wird besonders wirksam bei hoher Feldstärke, großem Probendurchmesser und großer Leitfähigkeit. Durch Messungen an Zink im festen und flüssigen Zustand stellten wir fest, daß bei unseren Versuchsbedingungen noch kein Fehler auftritt; die Leitfähigkeit war auch bei den geschmolzenen Proben unabhängig von der Feldstärke, der ermittelte Wert von $\chi_{\text{flüssig}}/\chi_{\text{fest}} = 2,24$ stimmt sehr gut mit neueren Literaturwerten^{29, 30}) überein.

Bei den Messungen an Arsen (und ebenso an Phosphor) mußte bei höheren Temperaturen ein Temperaturgefälle derart eingestellt werden, daß in der Spitze des Leitfähigkeitsmeßgefäßes eine um etwa 30 °C höhere Temperatur herrschte als am Boden des Gefäßes. Dies konnte durch eine entsprechende Einstellung des Quarzrohres im Ofen erreicht werden.

Die Meßergebnisse für die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes beim festen As unterhalb 400 °C sind in Abb. 7c wiedergegeben. Der Widerstand bei 20 °C ist mit 1 bezeichnet; vor jeder Messung wurde die Temperatur etwa 20 min konstant gehalten. Man erkennt, daß auch in der Leitfähigkeit eine Unstetigkeit auftritt, und zwar zwischen 220 und 230 °C, d. h. um 10 bis 20 °C höher als bei der Enthalpie, aber noch vor dem Maximum in der Kurve für die a-Achse. Das Vorliegen einer Umwandlung ist somit

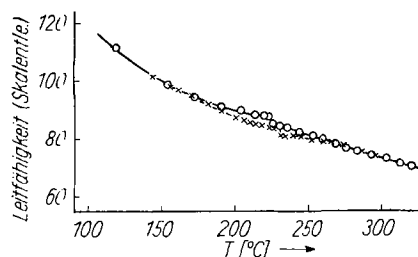


Abb. 10. Hysterese der elektrischen Leitfähigkeit. x Erhitzung, o Abkühlung

auch auf diesem Wege bestätigt. Abb. 10 gibt eine Meßreihe bei fallender und steigender Temperatur wieder, wobei die Abkühlungs- bzw. Erhitzungsgeschwindigkeit etwa 1 °C/min betrug. Man erkennt, daß es sich um einen umkehrbaren Vorgang handelt, der schnell abläuft. Die beobachtete Hysterese dürfte reell sein; sie ist für derartige Umwandlungen charakteristisch.

Um auch die Leitfähigkeit der Schmelze kennenzulernen, wurden die Messungen bis 1050 °C ausgedehnt. Abb. 11a zeigt eine typische Widerstands-Temperatur-Kurve. Um einen Anhalt für den Absolutwert zu bekommen, wurde für 20 °C der Wert $46 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^{31)}$ eingesetzt. Man erkennt, daß der Widerstand beim Schmelzen auf das 1,9-fache ansteigt und daß er, im Gegensatz zu metallischen Schmelzen, mit der Temperatur abnimmt; d. h. er zeigt ein Verhalten, wie es für feste Halbleiter charakteristisch ist. Die Abnahme des Widerstandes mit der Temperatur wird bei den höchsten gemessenen Temperaturen wesentlich geringer; die Kurve scheint durch ein Minimum zu gehen. Dem Absolutwert nach liegt die Leitfähigkeit der Schmelze etwa bei dem gleichen Wert wie die von ge-

²⁵) P. N. Laschtschenko, J. chem. Soc. [London] 121, 972 [1922].

²⁶) H. Moser, in F. Henning: Wärmetechnische Richtwerte, Berlin 1938, S. 53.

²⁷) A. Roll, H. Felger u. H. Motz, Z. Metallkunde 47, 707 [1956].

²⁸) W. Braunbeck, Z. Physik 73, 312 [1932].

²⁹) A. Roll u. H. Motz, Z. Metallkunde 48, 272 [1957].

³⁰) A. Knappwost u. F. Thiele, Z. Elektrochem. 60, 1175 [1956].

³¹) N. C. Little, Physic. Rev. (2) 28, 418 [1926].

schmolzenem Germanium; bei diesem nimmt aber der Widerstand mit der Temperatur zu. Geschmolzenes Si leitet etwa 4-mal besser als die As-Schmelze; auch hier ist der Temperaturkoeffizient des Widerstandes positiv. Alles das spricht dafür, daß auch beim geschmolzenen As oberhalb

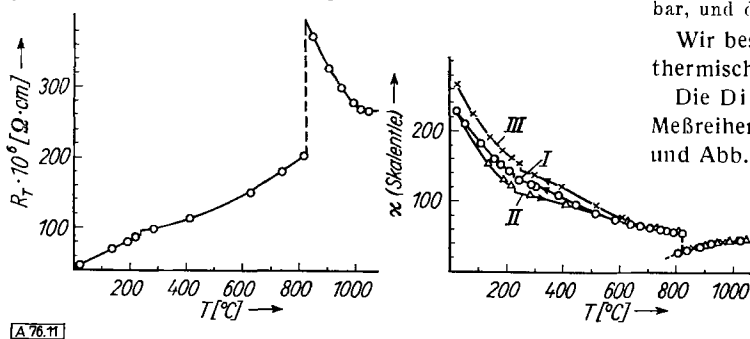


Abb. 11. Elektrisches Verhalten von Arsen
a) Temperaturabhängigkeit des Widerstandes, b) Zur Reproduzierbarkeit der Messungen der elektrischen Leitfähigkeit κ am festen polykristallinen As

1050 $^\circ\text{C}$ der Widerstand wieder zunimmt, und daß die Abnahme durch den Übergang von Resten des dem festen As entsprechenden Zustandes in den Hochtemperaturzustand der Schmelze bedingt ist (vgl. dazu die Enthalpie, S. 990).

Beim Erstarren von As aus der Schmelze scheinen verwickelte Vorgänge stattzufinden. Die Kurven 1 und 2 der Abb. 11b zeigen eine Hysterese, der Vergleich von Kurve 1 und 3 zeigt, daß die Vorgänge im festen Zustande unterhalb 700 $^\circ\text{C}$ nicht reproduzierbar sind. Vor I und nach II war die Schmelze gemessen worden; hier fand sich keine Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Vorgeschichte.

e) Magnetismus (H. Niermann)

Stöhr³²⁾ hatte bei chemisch reinem α -Arsen einen χ_{At} -Wert von $-5,5 \cdot 10^{-6}$ erhalten. Wir fanden an sehr sorgfältig gereinigten Proben zunächst einen Wert von $\chi_{\text{At}} = -8 \cdot 10^{-6}$. Erhitzte man jedoch 4 h auf 400 $^\circ\text{C}$, dann fand man nur noch einen Wert von $-3 \cdot 10^{-6}$. Das legte die Vermutung nahe, daß die ungetemperten Proben noch Anteile des stark diamagnetischen, amorphen β -Arsens enthielten, die bei längerem Temporn in das kristalline α -Arsen übergehen. Tatsächlich war der Diamagnetismus des ungetemperten α -Arsens zugunsten eines äußerst schwachen Paramagnetismus verschwunden, wenn man die Proben einen Tag oder länger temperte.

Wir halten daher den Wert von $\chi_{\text{At}} = 0$ bis $+0,1 \cdot 10^{-6}$ für den zur Zeit zuverlässigsten.

Die Suszeptibilität-Temperatur-Kurve von α -As (Abb. 7b) zeigt — unabhängig vom Wert bei Zimmertemperatur — bei 220 bis 230 $^\circ\text{C}$ einen Knick; die Substanz wird dabei etwas stärker diamagnetisch, als man es erwarten sollte, wenn die Wechselwirkungen zwischen den Schichten geringer werden (vgl. den Unterschied zwischen α -As, dessen Schichten geordnet zueinander liegen, und β -As, bei dem sie nach Krebs²⁰⁾ stärker voneinander entfernt und weniger geordnet sind). Wesentlich für unsere Betrachtungen ist, daß sich die Umwandlung zweiter Art auch im magnetischen Verhalten ausdrückt.

3. Antimon

a) Volumenänderungen beim Schmelzen (H. Spitzer)

Eine direkte pyknometrische Bestimmung der Volumenänderung von Antimon beim Schmelzen unter einer LiCl/KCl-Schmelze durch Matuyama³³⁾ ergab eine Volumenabnahme um 0,95 %. Vergleicht man andererseits die Dichte der Schmelze beim Schmelzpunkt, wie sie von Matuyama bestimmt war, mit dem Volumen des festen Stoffes beim Schmelzpunkt, wie es aus dem Volumen bei Zimmertemperatur und der thermischen Ausdehnung nach Hidnert³⁴⁾ an Stäben zwischen 0 und 600 $^\circ\text{C}$ bestimmt wurde ($\beta = 9,7$ bis $11,6 \cdot 10^{-6}$; die Schwankungen sind durch die verschie-

dene Orientierung der Kristalle in den Stäben bedingt), so ergibt sich eine geringe Volumenzunahme.

Eine pyknometrische Nachprüfung unter einer NaCl/CaCl₂-Schmelze ergab eine Volumenabnahme von ca. 2 %. Es erwies sich aber, daß das Antimon mit der Salzschmelze reagiert; ungefähr 5 % Antimon gingen in Lösung. Damit ist diese Methode unbrauchbar, und das Ergebnis von Matuyama hat keine Beweiskraft.

Wir bestimmten daher die Dichte der Schmelze und die thermische Ausdehnung des festen Sb neu.

Die Dichte der Schmelze wurde pyknometrisch in zwei Meßreihen bestimmt. Die Atomvolumina sind in Tabelle 6 und Abb. 12 zusammengestellt:

| T [°C] | ρ [g/cm ³] | |
|--------|-----------------------------|-------|
| | I | II |
| 630 | 6,500 | 6,499 |
| 650 | 6,493 | 6,494 |
| 700 | — | 6,471 |
| 750 | 6,442 | — |
| 805 | 6,418 | — |
| 850 | 6,387 | — |

Tabelle 6. Dichte von geschmolzenem Antimon

In Abb. 12 sind zum Vergleich die Werte von Matuyama sowie neuere, die Schneider, Stauffer und Heymer³⁶⁾ nach einer Blasen-druck-Methode bestimmt haben, eingetragen. Unsere Werte liegen bei höheren Temperaturen um 0,5 % tiefer als die von Schneider und Mitarbeitern, nach dem Schmelzpunkt zu konvergieren aber alle Kurven. Auch die älteren Messungen führen zu praktisch dem gleichen Wert beim Schmelzpunkt (18,73 cm³).

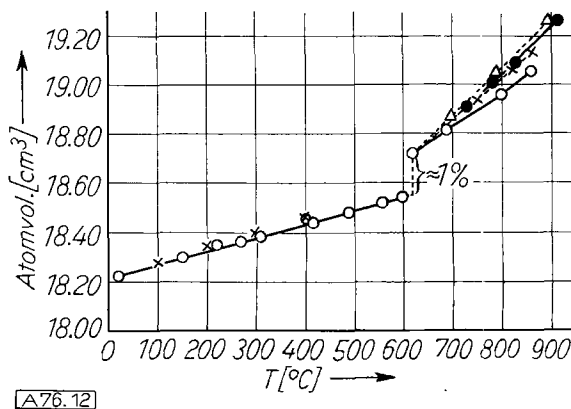


Abb. 12. Atomvolumen von Antimon
fest: \circ Röntgenographisch, diese Arbeit; \times Hidnert³⁴⁾
flüssig: \times Matuyama³³⁾; Δ Bornemann u. Siebe³⁵⁾; \bullet Schneider u. Heymer³⁶⁾; \circ pyknometrisch, diese Arbeit

| 0–100 $^\circ\text{C}$ | 0–300 $^\circ\text{C}$ | 0–600 $^\circ\text{C}$ |
|----------------------------------|------------------------|------------------------|
| β I 9,5 · 10 ⁻⁶ | 9,5 · 10 ⁻⁶ | 9,0 · 10 ⁻⁶ |
| β II 16 · 10 ⁻⁶ | 17 · 10 ⁻⁶ | 16 · 10 ⁻⁶ |

Tabelle 7. Mittlere thermische Ausdehnungskoeffizienten für Sb

Die Wärmeausdehnung im festen Zustande bestimmten wir röntgenographisch zwischen 20 und 610 $^\circ\text{C}$ (Methodik s. S. 988). Für 610 $^\circ\text{C}$ ergab sich aus $a_{\text{hex.}} = 4,328 \text{ \AA}$ und $c_{\text{hex.}} = 11,38_3 \text{ \AA}$ ein Atomvolumen von 18,53 cm³; die Extrapolation auf 630 $^\circ\text{C}$ liefert 18,54 cm³. Die Volumenausdehnung beim Schmelzen beträgt also $+ 0,19 \text{ cm}^3 = + 1 \%$; sie ist positiv, aber sehr gering. Abb. 13 gibt eine Übersicht über die Messungen. Als mittlere Ausdehnungskoeffizienten ergaben sich die Werte der Tabelle 7.

Bei den Messungen von H. Spitzer hatten sich Anzeichen dafür ergeben, daß sich in der thermischen Ausdehnung der α -Achse zwischen 225 und 275 $^\circ\text{C}$ eine ganz geringe Unstetigkeit findet^{36a)}. H. Niermann hat dies später noch einmal mit besonderer Sorgfalt

³⁵⁾ K. Bornemann u. P. Siebe, Z. Metallkunde 14, 234 [1922].

³⁶⁾ A. Schneider, A. Stauffer u. G. Heymer, Naturwissenschaften 41, 326 [1954]; Z. anorg. allg. Chem. 286, 124 [1956]; hier findet sich auch ein Vergleich mit älteren Werten.

^{36a)} Vgl. Abb. 2 in ¹⁴⁾; Abb. 2 und 3 sind dort versehentlich vertauscht.

³²⁾ H. Stöhr, Z. anorg. allg. Chem. 242, 138 [1939].

³³⁾ Y. Matuyama, Sci. Rep. Tohoku, 1 17, 8 [1928].

³⁴⁾ P. Hidnert, J. Res. nat. Bur. Standards 14, 523 [1935].

untersucht, aber diesen Effekt nicht feststellen können; seine Messungen stimmen mit denen von *H. Spitzer* im allgemeinen sehr gut überein, nur zwischen 150 ° und 250 °C liegen die Werte von *H. Spitzer* eine Kleinigkeit höher, doch innerhalb der Fehlergrenzen.

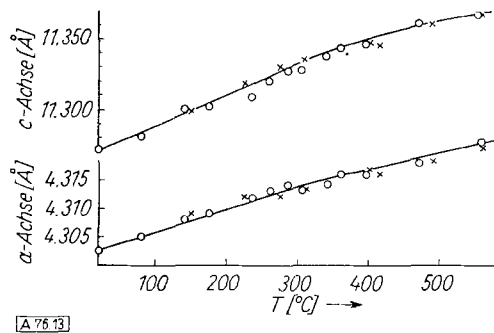


Abb. 13. Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von Antimon. x Spitzer, o Niermann

Um sicher zu sein, daß beim festen Sb eine Umwandlung (wie beim Arsen) nicht vorliegt, wurden weiter die Enthalpie, die elektrische Leitfähigkeit und der Diamagnetismus untersucht.

b) Enthalpie (*H. Niermann*)

Bezüglich der Enthalpie des festen Sb, der Schmelzwärme und der Enthalpie der Schmelze bestätigen, wie Abb. 14

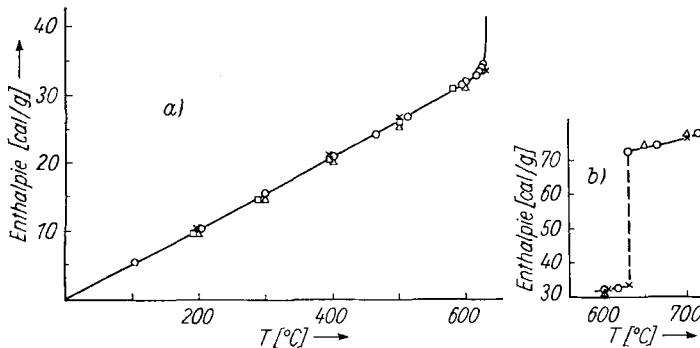


Abb. 14. Enthalpie von Antimon. □ Jaeger u. Poppema^{37a)}; Δ Umino^{37b)}; x Wüst, Meuthen u. Durrer^{37c)}; o Niermann

zeigt, unsere Messungen (Tabelle 6) die Literaturwerte. Eine Unstetigkeit fand sich nicht.

| T [°C] | \bar{C}_p [cal/g·Grad] | C_p [cal/g·Atom·Grad] |
|--------|--------------------------|-------------------------|
| 0–100 | 0,0508 | 6,15 |
| 0–300 | 0,0519 | 6,30 |
| 0–600 | 0,0530 | 6,43 |

Tabelle 8. Mittlere spezifische und Atomwärme von Sb

Die Schmelzwärme beträgt 39,3 cal/g entsprechend 4,83 kcal/g·Atom³⁸⁾. Auffällig ist, daß etwa 10 bis 20 °C unterhalb des Schmelzpunktes die Enthalpie-Temperatur-Kurve deutlich nach höheren Enthalpiewerten hin gekrümmt ist (Vorbereitung des Schmelzens).

c) Elektrische Leitfähigkeit (*H. Niermann*)

Eine ähnliche Erscheinung findet sich in der elektrischen Leitfähigkeit (Abb. 15b) zwischen 600 und 630 °C in Übereinstimmung mit anderen modernen Messungen³⁹⁾ (vgl.

³⁷⁾ a) *F. M. Jaeger* u. *T. J. Poppema*, Proc., Kon. Acad. Wetensch. Amsterdam 38, 824 [1935]. b) *S. Umino*, Sci. Rep. Tôhoku I 15, 604 [1926]. c) *F. Wüst*, *A. Meuthen* u. *R. Durrer*, Forsch. Gebiete Ingenieurwes. 20, 40 [1918].

³⁸⁾ Der Mittelwert der besten Literaturwerte und aus eigenen Messungen ist nach *F. E. Wittig*, Z. Elektrochem. 54, 288 [1950], 4,78 kcal/g·Atom.

³⁹⁾ *G. Busch* u. *O. Vogt*, Helv. physica Acta 27, 241 [1954].

auch²⁹⁾) und im Gegensatz zu *Tsutsuni*⁴⁰⁾, bei dem aber die Werte in der Gegend des Schmelzpunktes stark streuen.

Der Verlauf der Widerstands-Temperaturkurven wurde bei zwei Proben ermittelt, die verschieden gereinigt worden waren. Beide Messungen ergaben einen völlig gleichmäßigen Verlauf ohne Besonderheiten; bei beiden war der Abfall des Widerstandes vor dem Schmelzen deutlich, es handelt sich also offenbar nicht um eine Verunreinigung.

d) Magnetismus (*H. Niermann*)

Das gleiche gilt von der magnetischen Suszeptibilität (Abb. 15c). Der Temperaturgang ist auch hier völlig gleichmäßig und entspricht in seinem Gang den Werten von *Endo*⁴¹⁾ und *Busch*³⁹⁾, die allerdings bei weniger Temperaturen gemessen haben. Daß die Absolutwerte etwas verschieden sind, ist bei polykristallinem Material in Anbetracht der starken Anisotropie nicht verwunderlich.

4. Übersicht über die Elemente der fünften Gruppe

Abb. 6 und 15 geben das Verhalten der untersuchten Eigenschaften zusammenfassend wieder.

Thermische Ausdehnung im festen Zustand: Hier interessieren zunächst die Elemente As, Sb und Bi, die in der gleichen Struktur kristallisieren. Bi und Sb verhalten sich sowohl in bezug auf die relative Änderung der a- als auch der c-Achse mit der Temperatur sehr ähnlich (Abb. 6). Beim As fallen die stärkere Ausdehnung der c-Achse und die Unstetigkeit im Temperaturverlauf der a-Achse sowie der schwach negative Ausdehnungskoeffizient dieser Achse oberhalb 250 °C auf. Dies hängt offensichtlich damit zusammen, daß die Kräfte zwischen den Doppelschichten beim As am geringsten sind; mit steigender Temperatur rücken diese Doppelschichten vermutlich weiter auseinander und schrumpfen dafür in der Breite. Dieser Vorgang bedingt bei 210–250 °C eine Umwandlung 2. Art.

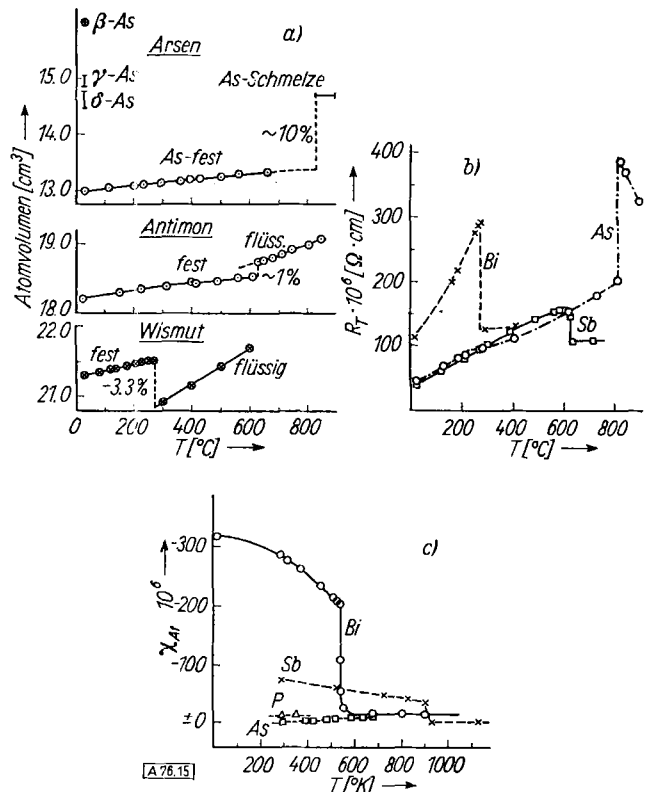


Abb. 15. Übersicht über einige Eigenschaften von Arsen, Antimon und Wismut. a) Atomvolumen und Volumenänderung beim Schmelzen. b) Spezifischer Widerstand. c) Magnetische Suszeptibilität

⁴⁰⁾ *H. Tsutsuni*, Sci. Rep. Tôhoku I 7, 100 [1918].

⁴¹⁾ *H. Endo*, Sci. Rep. Tôhoku I 16, 205 [1927].

Übergang in die Schmelze: Die Volumenänderung beim Schmelzen (Abb. 15a) ist beim roten Phosphor (Abb.3) ungewöhnlich groß, beim As ziemlich groß, beim Sb fast Null und beim Wismut stark negativ. Dies hängt damit zusammen, daß beim roten Phosphor das vermutlich vorhandene Schichtengitter in ein Molekelgitter übergeht (sprunghafte Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit, vermutlich um mehrere Größenordnungen), während beim Sb und noch ausgeprägter beim Bi ein Übergang in eine Anordnung mehr metallischen Charakters erfolgt (höhere Koordinationszahl und höhere elektrische Leitfähigkeit in der Schmelze).

Was beim Schmelzen von As vor sich geht, läßt sich nicht sicher sagen. Es ist denkbar, daß die Doppelschichten erhalten bleiben, aber wesentlich stärker auseinanderweichen und nicht mehr zueinander geordnet sind⁴²⁾. Die Leitfähigkeit nimmt beim Schmelzen ab, aber nicht so stark, wie man nach diesem Modell bei weitgehend getrennten Schichten erwarten würde. Der Temperaturverlauf der Leitfähigkeit in der Schmelze und der hohe Dampfdruck lassen vermuten, daß die Doppelschichten mit steigender Temperatur immer mehr in Bruchstücke zerfallen.

Im Magnetismus (Abb. 15c) zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den Elementen der V. Gruppe. Obwohl bei P, insbesondere beim roten Phosphor, systematische Untersuchungen noch fehlen, kann als sicher gelten, daß der für Nichtmetalle charakteristische temperaturunabhängige Diamagnetismus vorliegt. Sb und Bi zeigen bekanntlich „anormalen Diamagnetismus“, der beim Schmelzen verschwindet. Beim As findet sich dieser anormale Diamagnetismus nicht, vielmehr muß bei Zimmertemperatur ein gewisser „metallischer“ Paramagnetismus vorhanden sein, der mit steigender Temperatur abnimmt; d. h. der Diamagnetismus nimmt mit steigender Temperatur zu.

Läge nur der normale Diamagnetismus vor, so sollte gelten:

$$-\chi_{\text{Bi}} > -\chi_{\text{Sb}} > -\chi_{\text{As}} > -\chi_{\text{P}}$$

In Wirklichkeit ist bei tiefen Temperaturen $-\chi_{\text{P}} > -\chi_{\text{As}}$, der Unterschied wird bei höheren Temperaturen aber kleiner; Grund: das paramagnetische Elektronengas des As. $-\chi_{\text{Sb}}$ ist bei hohen Temperaturen $< -\chi_{\text{Bi}}$; Grund: etwa gleicher Elektronenparamagnetismus, aber größerer diamagnetischer Einfluß der Atomrümpfe beim Bi. $-\chi_{\text{As}}$ bei hohen Temperaturen ist, soweit man es bisher übersehen kann, größer als $-\chi_{\text{Sb}}$ in der Schmelze; Grund: zwar schwächerer Diamagnetismus des Atomrumpfes bei As, aber auch weniger Elektronenparamagnetismus. Es wird notwendig sein, χ_{As} in der Schmelze zu messen.

B. Elemente der VI. Gruppe

Es wurden nur einige Messungen an Selen und Tellur durchgeführt. Beide Elemente besitzen Kettenstrukturen: Atomketten befinden sich in Spiralform in Richtung der c-Achse des hexagonalen Gitters; in Richtung der a-Achse sind zwischen diesen schwächere, im wesentlichen van der Waalssche Kräfte vorhanden.

H. Spitzer hat den Temperaturverlauf der a- und c-Werte der hexagonalen Zelle untersucht. In beiden Fällen nimmt, wie Abb. 16 und 17 zeigen, die a-Achse mit steigender Temperatur zu, die c-Achse dagegen ab⁴³⁾, d. h. die Ketten gehen seitlich voneinander weg, schrumpfen aber in der Länge zusammen. Dieser Effekt ist bei Se besonders deutlich, bei Te geringer. Die Verhältnisse liegen also hier ähnlich wie bei As, nur daß es sich nicht um Doppelschichten, sondern um Ketten handelt.

⁴²⁾ Vgl. dazu den Aufbau der amorphen Formen (β - und γ -Arsen) bei H. Krebs⁴⁰⁾. Allerdings leitet β -As nach W. Klemm und I. v. Falkowski, Z. anorg. allg. Chem. 256, 343 [1948], bei Zimmertemperatur sehr schlecht (der spez. Widerstand ist hier sicher größer als $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$).

⁴³⁾ Dies wurde schon von M. Straumanis, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 102, 443 [1940] sowie für Te schon früher von P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 60, 305, 383 [1925] für einen kleinen Temperaturbereich nachgewiesen.

Um die Volumenänderung beim Schmelzen zu bestimmen, wurden auch die Dichten der Schmelzen ermittelt.

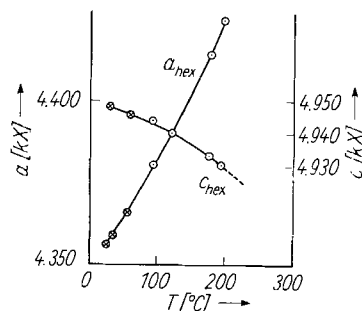


Abb. 16. Temperaturabhängigkeit der kristallographischen Achsen von Selen; \odot Straumanis, vgl. Text; \circ Spitzer

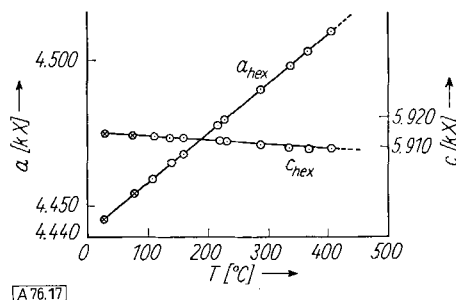


Abb. 17. Temperaturabhängigkeit der kristallographischen Achsen von Tellur. \odot Straumanis, vgl. Text; \oplus Spitzer

H. Spitzer fand bei Se in zwei Meßreihen (I und II) die Werte der Tabelle 9.

| T [°C] | ρ [g/cm³] | |
|--------|----------------|-------|
| | I | II |
| 301 | 3,892 | — |
| 298 | — | 3,885 |
| 279 | 3,926 | 3,912 |
| 246 | 3,952 | — |
| 240 | — | 3,962 |
| 223 | 3,985 | — |

Tabelle 9
Dichte von geschmolzenem Se

Das Volumen ändert sich beim Schmelzen um 17%, was recht viel ist⁴⁴⁾. Die Extrapolation der Volumenkurve der Schmelze auf Zimmertemperatur führt auf das Volumen des glasigen Selen.

Die elektrische spez. Leitfähigkeit von geschmolzenem Selen liegt nach Borelius und Mitarbb.⁴⁵⁾ in der Größenordnung $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, ist also noch sehr gering. Die Verhältnisse sind im einzelnen verwickelt.

Bei Tellur ist die Volumenänderung beim Schmelzen viel kleiner, ungefähr 5%⁴⁶⁾ (Abb. 18). Zusammen mit dem auffälligen Minimum in der Volumen-Temperatur-Kurve der Schmelze (Abb. 18) führt dies zu der Vorstellung, daß mit den Schmelzen eine gewisse Änderung im inneren Aufbau nach der metallischen Seite hin verbunden ist und daß

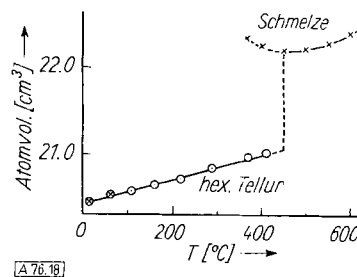


Abb. 18
Volumen der Schmelze von Tellur

⁴⁴⁾ Ein älterer Wert von M. Toepler, Wiedemanns Ann. 53, 376 [1894] ist wesentlich kleiner.

⁴⁵⁾ G. Borelius, F. Philstrand, J. Andersson u. K. Gullberg, Ark. Mat. Astronomi Fysik A 30, Nr. 14, 1 [1944].

⁴⁶⁾ W. Klemm, W. Lingenberg u. H.-J. Junker, Mh. Chem. 83, 635 [1952].

in der Schmelze mit steigender Temperatur der metallische Anteil größer wird.

Tellur leitet, namentlich bei höheren Temperaturen, den elektrischen Strom schon recht gut ($\rho_{360^\circ\text{C}} = 15 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$). Wie Abb. 19 nach Messungen von Krauss und Johnson⁴⁷⁾ zeigt, nimmt der

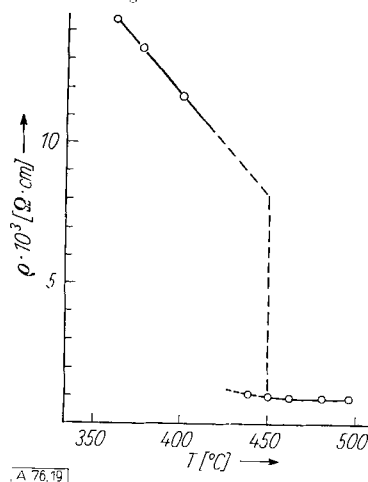


Abb. 19
Spezifischer elektrischer Widerstand von Tellur

Widerstand mit steigender Temperatur im festen Zustand ab und springt dann beim Schmelzpunkt von etwa $8 \cdot 10^{-3}$ auf $0,7 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, d. h. auf etwa $1/11$ (ähnlich wie Ge, vgl. S. 986). Er ist damit ähnlich wie der von geschmolzenem As beim Schmelzpunkt. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes in der Schmelze ist beim Te wie beim As negativ; es soll noch untersucht werden, wie er sich über einen größeren Temperaturbereich ändert. Wir haben überhaupt den Eindruck, daß zwischen dem Verhalten der As- und der Te-Schmelze eine gewisse innere Verwandtschaft besteht.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß man auch bei sehr leicht zugänglichen Elementen durch Anwendung verhältnismäßig einfacher Untersuchungsmethoden Ergebnisse gewinnen kann, die neue Einblicke in ihren Aufbau gestatten. Für den Chemiker, der sich für die Bindungsverhältnisse zwischen den Atomen interessiert, liegen auch bei den Elementen noch interessante Probleme vor.

Dem Fonds der chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung auch dieser Untersuchungen.

Eingegangen am 18. August 1960 [A 76]

⁴⁷⁾ C. A. Kraus u. E. W. Johnson, J. phys. Chem. 32, 1289 [1928].

Neue Wege zur Herstellung von Natriumborant und dessen Verwendung

Von Dr. FRIEDRICH SCHUBERT und Dr. KONRAD LANG

Anorganische Abteilung der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. Ulrich Haberland zum 60. Geburtstag gewidmet

Natriumborant (Natriumborhydrid) gewinnt in zunehmendem Maße an technischer und wissenschaftlicher Bedeutung. Zu seiner Herstellung wurde ein von metallischem Natrium, Wasserstoff, entwässertem Borax und Quarzsand ausgehendes Verfahren entwickelt. Die Eigenschaften des Natriumborantes werden zusammenfassend beschrieben. Ferner wird über die Verwendung des Natriumborantes als selektiv wirkendes Reduktionsmittel sowie als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Boranaten anderer Metalle und einer Vielzahl von Borverbindungen wie Borwasserstoffen, Borazanen, Boralkylen, Alkyldiboranen, Estern der Alkylborsäuren bzw. Alkylthioborsäuren und Aminoborazanen berichtet.

I. Einleitung

Boranate — besonders das technisch am einfachsten zugängliche Natriumborant — gewinnen zunehmend an wissenschaftlicher wie technischer Bedeutung. Schon bald nach ihrer Entdeckung durch H. I. Schlesinger (1939) fanden sich erste Anwendungsgebiete. So sollte Uran-IV-borant als flüchtige Uranverbindung an Stelle von Uranhexafluorid zur Isotopentrennung herangezogen werden^{1,2)}; außerdem diente Natriumborant als Ausgangsprodukt für die Herstellung der bis vor kurzem als Hochenergietreibstoffe aktuellen Alkylpentaborane bzw. Alkyldodekaborane³⁾.

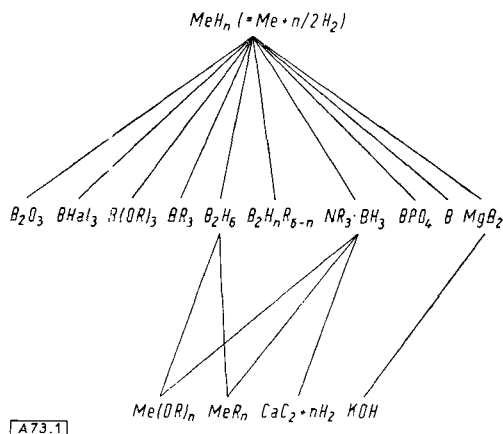
Natriumborant ist weiterhin ein Reduktionsmittel hoher Reduktionskapazität; besonders wertvoll ist, daß es im Gegensatz zu den Alanaten gegen Wasser relativ beständig ist und seine Reduktionswirkung ausgesprochen selektiven Charakter besitzt. So können Carbonylgruppen neben Kohlenstoff-Mehrfachbindungen reduziert werden. Durch Zusätze bestimmter Aktivatorer läßt sich die Zahl der reduzierbaren Verbindungen um einige Verbindungsklassen erweitern.

Zusätzliche Bedeutung hat Natriumborant als Ausgangsprodukt für die Herstellung einer Vielzahl von Bor-

verbindungen, wie Boranaten anderer Metalle, Borwasserstoffen, Borazanen, Bortrialkylen, Alkyldiboranen, Alkylborsäureestern und Folgeprodukten dieser Stoffe.

II. Herstellung

In der Literatur sind etwa 80 größtenteils durch Patente geschützte Prozesse zur Herstellung und Isolierung von Metallborhydriden, besonders Natriumborant, beschrieben. Abb. 1 gibt eine schematische Übersicht über die wich-



[A 73.1]

Abb. 1. Schema der wichtigsten Borant-Synthesen

¹⁾ H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 75, 186 [1953]; AP. 2534533 [1945].

²⁾ H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 75, 219 [1953].

³⁾ Chem. Engng. News 35, Nr. 39, 24 [1957].