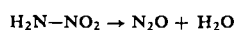
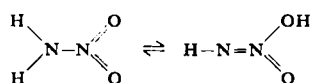


$\alpha = 0,88$; Bromacetylaceton $pK = 8,3$, $\alpha = 0,42$ [92]. Sämtliche Kurven lassen sich durch die allgemeinere Relation [Gl. (33)] darstellen.

Auch das klassische Beispiel der Säure-Base-Katalyse, der (von Brönsted und Pedersen [90] untersuchte) Nitramidzerfall



zeigt eine kontinuierliche Veränderung des Koeffizienten α (Abb. 12). Die auf $\alpha = 0$ extrapolierte Kurve erreicht einen Grenzwert für $\log k$, der um ca. 3 Einheiten unterhalb des Grenzwertes für diffusionskontrollierte Reaktionen liegt. Diese Differenz entspricht aber gerade der von Brönsted und Pedersen bestimmten Konstante ($\log K$) für das Tautomeriegleichgewicht des Nitramids:



das dem Zerfall vorgelagert ist. Bezieht man die Geschwindigkeitskonstante auf die Konzentration der reaktiven Form, so ergibt sich aus der Extrapolation auf [92] R. P. Bell [74], S. 172.

$\alpha = 0$ genau der Grenzwert für diffusionskontrollierte Reaktionen.

Bei anderen Systemen (z.B. Mutarotation [93] der Glucose, Dehydratisierung von Acetaldehyd-Hydrat [94]) ergab sich dagegen eine hohe Persistenz der α -Werte über einen relativ großen ΔpK -Bereich. In diesen Fällen ist k im gesamten Bereich – wie zu erwarten – relativ niedrig. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt besteht hier nicht in einer einfachen Protonenübertragung, sondern es liegt eine Kopplung zwischen mehreren Teilschritten vor. Derartige Vorgänge sind besonders für enzymatische Prozesse von Bedeutung. Sie werden im II. Teil dieser Arbeit im Mittelpunkt der Diskussion stehen.

Zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit haben die Herren Dr. L. de Maeyer, Dr. W. Kruse und Dr. G. Maass in besonderem Maße beigetragen. Ihnen, sowie den anderen (im Literaturverzeichnis aufgeführten) Mitarbeitern, möchte ich meinen herzlichsten Dank sagen.

Eingegangen am 29. April 1963 [A 303]

[93] J. N. Brönsted u. E. A. Guggenheim, J. Amer. chem. Soc. 49, 2554 (1927).

[94] R. P. Bell u. W. C. E. Higginson, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 197, 141 (1949).

Weitere Beiträge zur Kenntnis der Halbmetalle

VON PROF. DR. W. KLEMM UND DR. H. NIERMANN

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT MÜNSTER

Herrn Dr. W. Foerst zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Messungen an Halbmetallen wurden fortgesetzt. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit verschiedener Eigenschaften ergab Einzelheiten über den Übergang von der nichtmetallischen in die mehr metallische Struktur. Beim Zinn wurde bei 170 °C eine Umwandlung zweiter Art festgestellt, bei der die c-Achse unverändert bleibt, während sich die a-Achse sprunghaft gering vergrößert.

Wie Klemm und Kubaschewski [1a] gezeigt haben, existiert eine Grenze zwischen den Metallen mit hoher und den Halbmetallen mit niedriger Koordinationszahl im Gitter, die Abb. 1 in Erinnerung bringen möge.

Dies gilt jedoch nur für den festen Zustand. Beim Schmelzen treten bei den an der Grenze stehenden Elementen Si, Ga, Ge, Sb und Bi Übergänge in dichter gepackte Formen auf. Beim Sn findet dieser Übergang schon im festen Zustand bei der Umwandlung der grauen in die weiße Form statt. Beim As und Te liegen komplizierte Verhältnisse vor, während der Phosphor beim Schmelzen eine aus P_4 -Molekeln aufgebaute Schmelze bildet. Zur Charakterisierung dieser Übergänge haben wir Messungen durchgeführt, über die be-

reits früher [1b] berichtet worden ist. Wir können heute weitere Ergebnisse mitteilen, durch die das Bild klarer geworden ist.

Mg	Al	Si	P	S
Zn	Ge	Ge	As	Se
Cd	In	Sn _{grau} Sn _{wp.ss}	Sb	Te
Hg	Tl	Pb	Bi	Po

[A 299 T]

[1a] W. Klemm, Angew. Chem. 62, 133 (1950); O. Kubaschewski, Trans. Faraday Soc. 45, 931 (1949).

[1b] W. Klemm, H. Spitzer u. H. Niermann, Angew. Chem. 72, 985 (1960).

Abb. 1. Grenze zwischen metallischen und nichtmetallischen Strukturen im Periodensystem (nach [1a]).

1. Elemente der 4. Gruppe

Eine wichtige Frage ist, welchen Prinzipien in dieser Gruppe der Übergang von der nichtmetallischen in die mehr metallische Form gehorcht. Das klarste Bild erhält man beim Zinn. Hier sind besonders sichere Aussagen möglich, weil beide Formen im festen Zustand vorliegen und der Aufbau von Kristallen viel sicherer angegeben werden kann als der von Schmelzen. Das graue Zinn kristallisiert in der Diamantstruktur. Die Gitterstruktur des weißen Zinns ist ungewöhnlich und kann sicher nicht als eine rein metallische Struktur betrachtet werden. Formal läßt sie sich von der Diamantstruktur ableiten.

Man muß dazu das Diamantgitter in Richtung einer Achse stauchen. Diese Kompression ist sehr stark; das c/a -Verhältnis in einem dem Zinngitter entsprechenden Ausschnitt der Diamantstruktur ist 1,41; das Verhältnis beim weißen Zinn beträgt nur 0,54. Die Diamantstruktur ist dadurch charakterisiert, daß jedes Atom tetraedrisch von vier anderen umgeben ist; der Abstand zu weiteren Nachbarn ist sehr viel größer. Bei der Stauchung der Diamantstruktur zu der des weißen Zinns bleibt die durch sp^3 -Bindungen bedingte tetraederartige Verknüpfung annähernd bestehen, nur wird das Tetraeder in Richtung auf ein Quadrat zusammengedrückt. Dadurch kommen zwei ursprünglich weiter entfernte Atome fast auf den gleichen Abstand wie die vier nächsten. Bei einem Achsenverhältnis $c/a = 0,52$ wären alle sechs Nachbarn gleich weit entfernt. Beim weißen Zinn mit einem c/a -Verhältnis von 0,54 findet man vier Nachbarn im Abstand von 3,02 Å, zwei weitere im Abstand von 3,18 Å. Das Koordinationspolyeder ist aber von einem regulären Oktaeder noch ziemlich weit entfernt.

Mit dem Übergang vom grauen zum weißen Zinn ändern sich auch die Atomabstände; es entspricht allgemeinen Erfahrungen, daß die Abstände von der Koordinationszahl (KZ) abhängig sind. Beim Übergang von $KZ = 4$ auf $KZ = 6$ sollten sie sich nach *Goldschmidt* um 6 bis 7 % vergrößern. Tatsächlich beträgt die Änderung im Abstand der vier nächsten Nachbarn 8 %, die beiden anderen sind um 13 % weiter entfernt, als es beim grauen Zinn der Fall ist.

Demnach sind zwei Prinzipien erkennbar, nach denen das Gitter des weißen Zinns entsteht:

1. die sp^3 -Bindungen des grauen Zinns werden stark verzerrt;
2. diese Verzerrung ist nötig, damit die Zahl der nächsten Nachbarn größer werden kann (von 4 auf 6).

Im Gitter des weißen Zinns ist also sowohl das Bestreben erhalten, gerichtete Atombindungen zu bilden, wie es für Nichtmetallstrukturen charakteristisch ist, als auch die Tendenz, die Koordinationszahl so stark wie möglich zu vergrößern, um den Metallen nahezukommen.

Man kann andererseits, wie dies z.B. *Krebs* getan hat, das Gitter des weißen Zinns auch von der primitiv kubischen Packung ableiten mit einer allerdings starken Verzerrung zum Diamantgitter hin, wobei sich die 6 „nächsten“ Nachbarn in 4+2 aufteilen lassen. Einer kubisch primitiven Packung noch ähnlicher sind die Gitter von Wismut und Tellur. Die Verzerrung ist hier entsprechend der andersartigen Zahl der Atombindungen so, daß sich die 6 „nächsten“ Nachbarn in 3+3 bzw. 2+4 unterteilen lassen. Nur durch den Einfluß der Atombindungen ist es möglich, daß eine Struktur mit so geringer Packungsdichte, wie das primitiv kubische Gitter, überhaupt angenähert erreicht wird.

In der Zinn-Schmelze dürfte im wesentlichen der gleiche Aufbau vorliegen wie beim weißen Zinn. Untersuchungen hierüber werden zur Zeit bei Professor *Krebs* [1c] durchgeführt, die Auswertung ist jedoch noch nicht abgeschlossen.

Wir nehmen an, daß die Vorgänge beim Schmelzen von Germanium [2] und Silicium ähnlich sind wie der Übergang von grauem zum weißen Zinn. Aus den Bestimmungen der nächsten Abstände in der Ge-Schmelze durch *Krebs* [1c] und den von uns früher gemessenen Dichten der Schmelze schließen wir, daß der Aufbau sich nicht ganz so weit von dem des Diamanten entfernt wie beim Zinn und daß dicht über dem Schmelzpunkt die Anordnung der 4 + 2 Nachbarn, was die Winkel und Abstände betrifft, einer Struktur nach Art des weißen Zinns entspricht, jedoch mit einem Achsenverhältnis $c/a \approx 0,63$. Beim Silicium ist die Kompression wahrscheinlich noch etwas geringer. Daß die Winkel im geschmolzenen Ge und Si von den Tetraederwinkeln nicht ganz so weit abweichen wie beim weißen Zinn, würde gut damit übereinstimmen, daß die Temperaturen für den Übergang von der Diamantstruktur in die dem weißen Sn ähnliche Struktur der Schmelze wesentlich höher liegen als für den Übergang im festen Zustand beim Sn (Ge 950 °C, Si 1410 °C).

Umwandlung zweiter Art beim Zinn

Der Umwandlung erster Art beim Übergang vom grauen zum weißen Zinn folgt bei höherer Temperatur (zwischen 150 und 200 °C) im festen Zustand eine Umwandlung zweiter Art. Sie kommt in den mechanischen Eigenschaften deutlich zum Ausdruck. Man hat angenommen, daß es sich um einen Übergang in eine rhombische Form handelt [3]. Diese Annahme ist zwar längst widerlegt worden, findet sich aber merkwürdigerweise noch in vielen Lehrbüchern. *Bartenev* [4] fand bei ca. 165 °C eine Unregelmäßigkeit im Temperaturverlauf der spezifischen Wärme; diese Beobachtung ist jedoch wenig beachtet worden.

Wir haben zunächst die Änderung der Gitterkonstanten mit der Temperatur bestimmt und gefunden (Abb. 2), daß die c -Achse des tetragonalen Gitters von Zimmertemperatur bis in die Nähe des Schmelzpunktes ganz gleichmäßig länger wird, daß sich dagegen die Länge der a -Achse bei etwa 170 °C sprunghaft, wenn auch nur gering ändert. Es bleibt also das tetragonale Gitter bestehen, aber das Verhältnis c/a wird etwas kleiner. Diese

[1c] *H. Krebs*, persönliche Mitteilung.

[2] In Ergänzung zu den Angaben über die Eigenschaften des flüssigen Germaniums [1b] möchten wir hier noch einige Angaben über das magnetische Verhalten des geschmolzenen Germaniums mitteilen. Beim Schmelzen geht dieses Element aus dem für Nichtmetalle charakteristischen diamagnetischen in einen paramagnetischen Zustand über, wie es für Metalle kennzeichnend ist. Der χ_{Atom} -Wert von $+4 \cdot 10^{-6}$ bis $+5 \cdot 10^{-6}$ für geschmolzenes Ge entspricht praktisch dem von weißen Sn ($\chi_{\text{Atom}} = +3 \cdot 10^{-6}$).

[3] *C. O. Trechmann*, Mineralog. Mag. J. mineralog. Soc. 3, 186 (1860); *H. v. Foullon*, Jahrb. k.k. Reichsanst. 1884, 367.

[4] *G. M. Bartenev*, J. techn. Physik (russ.) 17, 1321 (1947).

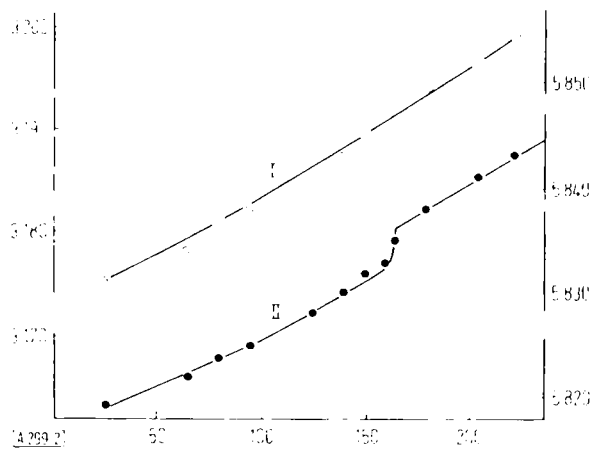


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von weißem Zinn.
Kurve I: c-Achse.
Kurve II: a-Achse.
Ordinaten: links: Länge der c-Achse [Å] [*]
rechts: Länge der a-Achse [Å] [*]
Abszisse: Temperatur [°C].

Umwandlung zweiter Art beim Sn erinnert sehr an die Verhältnisse beim As oberhalb 200 °C. Wir haben daher, wie beim As, auch beim Sn die Temperaturabhängigkeit einiger anderer Eigenschaften untersucht. Im Gang der Enthalpie fanden wir bei ca. 175 °C einen kleinen, sprunghaften Anstieg, dem ein flacherer Verlauf der Kurve folgt (Abb. 3), so daß sie bei höheren Temperaturen praktisch wieder in die geradlinige Extrapolation der Kurve zwischen 100 und 170 °C einmündet. Damit hängt zusammen, daß z. B. Schübel [5] und

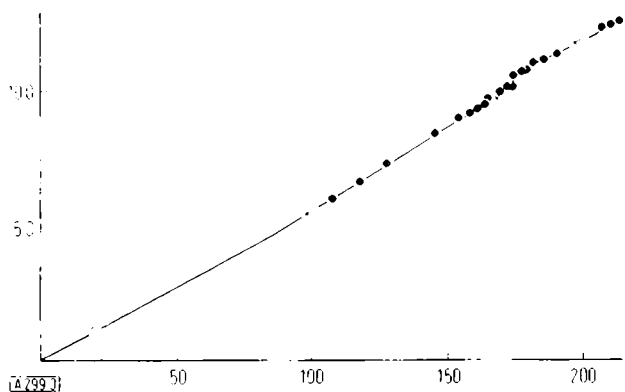


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Enthalpie von weißem Zinn.
o = Werte von Schübel [5].
x = Werte von Spring [6].
• = eigene Werte.
Ordinate: Enthalpie [cal/g].
Abszisse: Temperatur [°C].

Spring [6], die in größeren Temperaturintervallen gemessen haben, auf diesen Effekt nicht aufmerksam geworden sind (vgl. Abb. 3). Dagegen stimmt unser Befund, abgesehen von einer kleinen Temperaturdifferenz, mit dem von Bartenev [4] überein.

Bei einer Differential-Thermoanalyse fand B. Predel [6a] im Institut für Metallkunde der Universität Münster bei der

[*] 1 kX-Einheit = 1,00202 Å.

[5] P. Schübel, Z. anorg. allg. Chem. 87, 82 (1944).

[6] W. Spring, Bull. Acad. Belgique (3) 11, 355 (1886).

[6a] Wir möchten an dieser Stelle mit Dank erwähnen, daß Dr. B. Predel auch das Arsen nach der Methode der Differential-

Untersuchung des Systems Zinn-Blei zwischen 170 und 180 °C ebenfalls schwache thermische Effekte, die merkwürdigerweise bei reinem Zinn nur andeutungsweise hervortraten. Es lag daher der Gedanke nahe, daß diese Effekte auf eine Verunreinigung des Sn mit Pb zurückzuführen sein könnten. Wir haben uns aber durch Untersuchungen an besonders gereinigten Sn-Proben und solchen, die mit wenig Pb legiert waren, überzeugt, daß sie bei der Messung der Gitterkonstanten und der Leitfähigkeit (siehe unten) vom Pb-Gehalt unabhängig waren.

Sehr viele Mühe haben wir darauf verwandt, die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Zinns zu bestimmen [6b]. In der Mehrzahl der Fälle fanden wir, daß die Leitfähigkeit bei der Umwandlungstemperatur sprunghaft ein wenig abnimmt. Jedoch gab es auch einige wenige Beispiele, bei denen sich bei dieser Temperatur eine kleine Zunahme fand. Abbildung 4 zeigt eine Auswahl unserer Meßergebnisse.

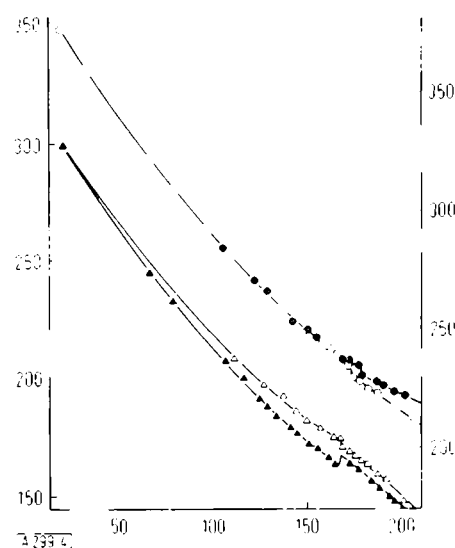


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von weißem Zinn.
Erste Meßreihe: o = fallende Temperatur; • = steigende Temperatur; linke Ordinate.
Zweite Meßreihe: Δ = fallende Temperatur; • = steigende Temperatur; rechte Ordinate.
Ordinate: Skalenteile [willkürliche Einheiten].
Abszisse: Temperatur [°C].

Die Messungen waren schlecht zu reproduzieren; vielfach erhielt man bei steigender und fallender Temperatur nahezu gleiche Werte, manchmal verliefen die Leitfähigkeitskurven für steigende und fallende Temperaturen aber auch verschieden. Ähnliche Erfahrungen hatten wir früher beim As gemacht. Man muß daraus wohl schließen, daß sowohl beim Sn als auch beim As mit den relativ geringen Änderungen der Gitterkonstanten und des Wärmeinhaltess Veränderungen in den Bindungsverhältnissen verbunden sind, die Hystereseeffekte zeigen. Es wird einer besonderen Untersuchung bedürfen, um festzustellen, ob man durch langdauerndes Tempern zu reproduzierbaren Werten kommen kann. Augenscheinlich muß für genaue Messungen der elektrischen Leitfähigkeit auch an reinem Zinn die Vorgeschichte sorgfältig beachtet werden.

thermoanalyse untersucht und einen Effekt bei 200 bis 220 °C gefunden hat. In der ersten Mitteilung ist versäumt worden, dies anzugeben.

[6b] Über die Meßmethode vgl. [1b]. Als Absolutwert bei Zimmertemperatur wurde für den Widerstand der Literaturwert eingesetzt.

Eigenartig war der Temperaturverlauf des magnetischen Verhaltens. Der schwache Paramagnetismus von weißem Zinn steigt mit der Temperatur bis ca. 150 °C ein wenig an (Abb. 5). Er bleibt dann konstant oder fällt sogar eine Kleinigkeit ab. Diese Unterschiede liegen aber schon an der Grenze der Meßgenauigkeit. Einen Knick bei 170 °C haben wir nicht finden können.

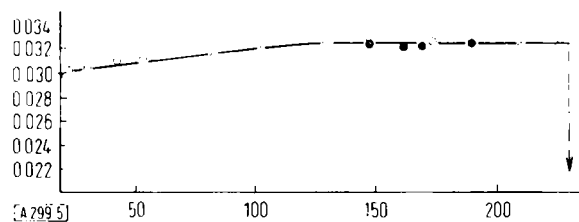


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Magnetismus von weißem Zinn.
○ = steigende Temperatur.
● = fallende Temperatur.
Ordinate: spezifische Suszeptibilität $\chi_g \cdot 10^6$ [cm³/g].
Abszisse: Temperatur [°C].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die schon lange bekannte Änderung der Eigenschaften des weißen Zinns bei höheren Temperaturen mit einer Umwandlung zweiter Art bei etwa 170 °C zusammenhängt. Bei dieser Temperatur ändert sich die a-Achse des Gitters, der Wärmeinhalt steigt sprunghaft an (um etwa 50 cal/g-Atom) und die Leitfähigkeit ändert sich ein wenig; im magnetischen Verhalten drückt sich die Änderung nur sehr wenig aus. Daß die Veränderungen im Elektronenaufbau trotz der Geringfügigkeit dieser Effekte ziemlich tiefgreifend sein müssen, zeigt die Änderung der mechanischen Eigenschaften.

2. Elemente der 5. Gruppe

Phosphor

Unter den Elementen Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut nimmt der Phosphor eine Sonderstellung ein, denn roter Phosphor geht beim Schmelzen in eine aus P₄-Molekeln aufgebaute Schmelze über, die völlig der Schmelze des weißen Phosphors entspricht. Das ist in der vorigen Mitteilung [1b] hinreichend belegt worden.

Zur Ergänzung haben wir das magnetische Verhalten der Phosphor-Modifikationen über einen größeren Temperaturbereich untersucht (Abb. 6). Der feste rote

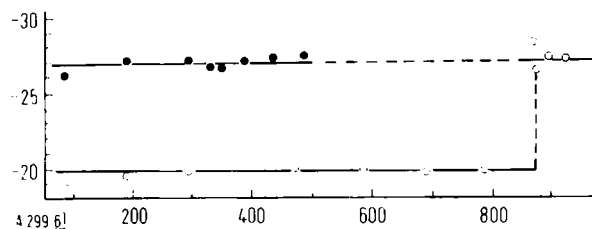


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des Magnetismus von weißem und rotem Phosphor.
○ = weißer Phosphor.
● = roter Phosphor.
Ordinate: spezifische Atomsuszeptibilität $\chi_{\text{Atom}} \cdot 10^6$ [cm³/g].
Abszisse: Temperatur [°K].

Phosphor zeigt einen praktisch temperatur-unabhängigen Diamagnetismus. Er ist etwas kleiner als der des weißen Phosphors, der im festen und flüssigen Zustand den gleichen χ_{Atom} -Wert besitzt. Der Diamagnetismus der aus rotem Phosphor erhaltenen Schmelze entspricht vollkommen dem Diamagnetismus des weißen Phosphors bei tiefen Temperaturen.

Weiterhin haben wir die Enthalpie von rotem und weißem Phosphor sowie die Schmelzwärme von rotem Phosphor bestimmt. Das Ergebnis zeigt Abbildung 7.

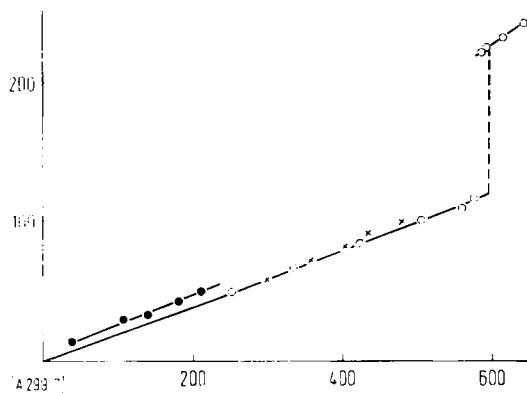


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Enthalpie des Phosphors.
x = Werte von Kubaschewski u. Schrag [7]
o = eigene Werte für roten Phosphor.
● = eigene Werte für geschmolzenen weißen Phosphor.
Ordinate: Enthalpie [cal/g].
Abszisse: Temperatur [°C].

Die Atomwärme des roten Phosphors steigt etwas mit der Temperatur, die mittlere Atomwärme beträgt bei 0 bis 200 °C 6,11, bei 0 bis 400 °C 6,21 und bei 0 bis 500 °C 6,39 cal/Grad-g-Atom. Die Schmelzwärme beträgt $3,19 \pm 0,1$ kcal/g-Atom, die Schmelzentropie 3,66 cl/g-Atom.

Die Umrechnung auf Zimmertemperatur ergibt 3,85 kcal/g-Atom für die Schmelzwärme. Zieht man hiervon die Schmelzwärme des weißen Phosphors (0,16 kcal/g-Atom) ab, so ergeben sich $3,7 \pm 0,1$ kcal/g-Atom für die Wärme der Umwandlung von weißem in roten Phosphor, was befriedigend mit dem von Rodewald [8] aus den Dampfdruckkurven ermittelten Wert ($4,2 \pm 0,2$ kcal/g-Atom) übereinstimmt.

Arsen, Antimon und Wismut

Über die Vorgänge im festen Zustand des Arsens (Umwandlung zweiter Art), über die Schmelzwärme, die spezifische Wärme in der Schmelze und über die elektrische Leitfähigkeit der Schmelze ist schon berichtet worden [1b]. Zur elektrischen Leitfähigkeit der Schmelze ist nachzutragen, daß wir den Temperaturverlauf bis 1050 °C verfolgen konnten. Dabei fällt der spezifische Widerstand von $370 \cdot 10^{-6}$ Ohm-cm beim Schmelzpunkt auf $280 \cdot 10^{-6}$ Ohm-cm bei 1050 °C und scheint damit ein Minimum zu erreichen; Messungen bei noch höheren Temperaturen waren unmöglich, weil das Gefäßmaterial die Drucke nicht mehr aushielt. Über die Vo-

[7] O. Kubaschewski u. G. Schrag, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46, 675 (1940).

[8] H. J. Rodewald, Helv. chim. Acta 43, 878 (1960).

lumenänderung beim Schmelzen ist ebenfalls in der vorigen Mitteilung [1b] berichtet worden.

Als weitere charakteristische Daten haben wir die Dichte der Schmelze über einen größeren Temperaturbereich sowie das magnetische Verhalten jeweils an derselben Probe bestimmt. Zur Dichtebestimmung maßen wir die Meniskusänderung im Meßröhrchen. Das ist sicher nicht sehr genau, genügt aber zur Charakterisierung. Dabei ergab sich für 820 °C ein Dichtewert von 5,05 g/cm³, während *Spitzer* [1b] früher $5,08 \pm 0,05$ g/cm³ gefunden hatte. Da sich Arsen leicht unterkühlen läßt, konnten wir bis 50 °C unterhalb des Schmelzpunktes messen. Abbildung 8 zeigt die Volumenkurve. Man sieht, daß sich von 760 bis 850 °C das Volumen praktisch nicht ändert und daß es erst dann linear ansteigt.

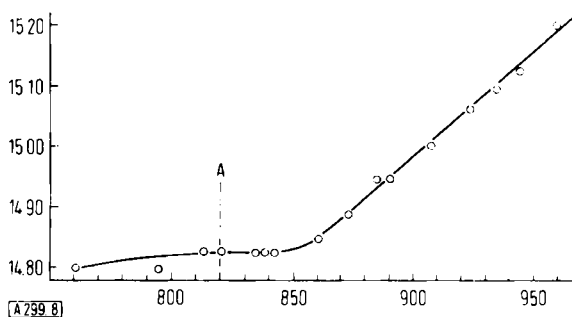


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit des Atomvolumens von geschmolzenem Arsen.
A = Schmelzpunkt.
Ordinate: Atomvolumen [cm³].
Abszisse: Temperatur [°C].

Verlängert man den linear ansteigenden Teil der Kurve bis zur Zimmertemperatur, so erhält man ein Volumen von ca. 12,2 cm³, d. h. einen Wert, der sogar etwas kleiner ist als der von α -Arsen (13,1 cm³).

Das magnetische Verhalten gibt Abb. 9 wieder. Der Diamagnetismus des festen Arsens wird mit steigender

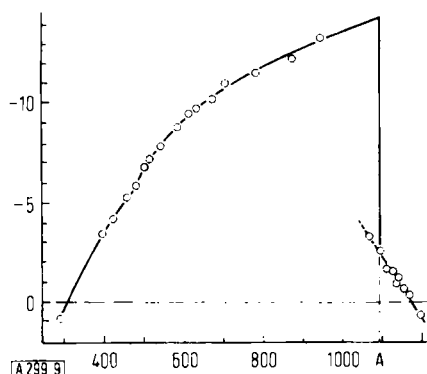


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit des Magnetismus von festem und geschmolzenem Arsen.
A = Schmelzpunkt.
Ordinate: $\chi_{\text{Atom}} \cdot 10^6$ [cm³/g].
Abszisse: Temperatur [°K].

Temperatur größer und fällt dann beim Schmelzpunkt schroff ab. In der Schmelze nimmt der Diamagnetismus weiter ab und geht schließlich in einen schwachen Paramagnetismus über.

Für Antimon ist nachzutragen, daß wir auch die Enthalpie der unterkühlten Schmelze gemessen haben.

Man sieht aus Abb. 10, daß die Enthalpiekurve der unterkühlten Schmelze zu tieferen Temperaturen hin gekrümmt ist, d. h. daß beim Abkühlen einer Schmelze unterhalb des Schmelzpunktes exotherme Prozesse ablaufen.

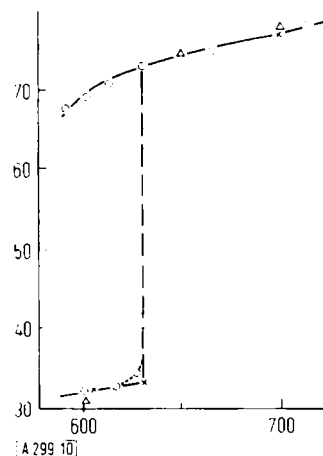


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der Enthalpie von festem und geschmolzenem Antimon und bei Unterkühlung der Schmelze.
o = eigene Messungen
△ und × = Literaturwerte [8a].
Ordinate: Enthalpie [cal/g].
Abszisse: Temperatur [°C].

Das Verhalten von Arsen, Antimon und Wismut beim Schmelzen

Bei allen drei Elementen ist ähnlich wie beim Ga, Ge und Si mit dem Schmelzen eine Umwandlung der Struktur verbunden: das Schichtengitter geht in eine Atomordnung [8b] über, die in ihrem Aufbau den Metallen näher steht. Daß sich die Struktur ändert, ergibt sich schon aus den großen Werten für die Schmelzentropie. Diese beträgt nach unseren Messungen beim Arsen 4,7 cl/g-Atom [8c], beim Antimon 5,3 cl/g-Atom und nach Literaturangaben [8d] beim Wismut 5,1 cl/g-Atom. Daß so hohe Schmelzentropien für Halbmetalle kennzeichnend sind, haben schon mehrere Autoren hervorgehoben. Ebenso ist für Halbmetalle das Verhältnis der Ausdehnungskoeffizienten im festen und geschmolzenen Zustand charakteristisch. Es liegt nach *Schneider* und *Heymer* [9] zwischen 0,20 und 0,40, während für reine (und Meta-) Metalle Werte zwischen 0,73 und 1,04 gefunden wurden. Für Antimon und Wismut waren diese Werte schon bekannt (für beide ungefähr 0,30), für Arsen ergibt sich aus unseren Messungen ein Wert von

[8a] Vgl. *S. Umino*, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 15, 604 (1904); *F. Wüst*, *A. Meuthen* u. *R. Durrer*, Forschungsarb. Gebiete Ingenieurwes. 204, 40 (1918).

[8b] Ein Modellfall für den Aufbau der „metallischen“ Form — wie in der 4. Gruppe beim Sn — liegt leider in der 5. Gruppe nicht vor. Atomverteilungskurven für Sb und Bi haben *H. K. F. Müller* u. *H. Hendus*, Z. Naturforsch. 12a, 102 (1957), sowie *H. Krebs*, vgl. [1b], gemessen.

[8c] Hierbei sind die thermischen Effekte dicht oberhalb des Schmelzpunktes nicht berücksichtigt worden; tut man das, so ergibt sich für die Schmelzentropie ein Wert von 5,1 cl/g-Atom.
[8d] *W. Oelsen*, *O. Oelsen* u. *D. Thiel*, Z. Metallkunde 46, 555 (1955).

[9] *A. Schneider* u. *G. Heymer*, Naturwissenschaften 46, 167 (1959).

0,23, wenn man für die Schmelze die Werte für hohe Temperaturen benutzt.

Im einzelnen ist jedoch der Übergang beim Schmelzen für die drei Elemente verschieden (vgl. Tabelle 1). Beim Arsen zeigt sich im festen Zustand, wenn man von der Umwandlung bei 200 bis 250 °C absieht, keine Vorbereitung der beim Schmelzen auftretenden Strukturänderung. Der Volumensprung beim Schmelzen ist positiv und mit 10 % recht groß. Daraus muß man wohl schließen, daß beim Schmelzen die Doppelschichtenstruktur des festen Arsens z. T. erhalten bleibt, daß aber diese Schichten die gegenseitige Ordnung verlieren und weiter auseinanderücken, d. h. daß ähnliche Vorgänge auftreten, wie sie *Krebs* [10] für den Übergang von α - in β - und γ -Arsen röntgenographisch nachgewiesen hat. Man sieht aber leicht, daß diese Annahme allein nicht ausreicht, sondern daß noch andere Vorgänge stattfinden müssen; der Übergang von α - in β - und γ -As ist nämlich mit einer wesentlich größeren Volumenänderung verbunden (15 bis 20 %), als sie beim Schmelzen beobachtet wird. Außerdem wäre damit allein wohl die große Schmelzentropie nicht zu erklären. Ferner sollte der Diamagnetismus beim Schmelzen größer werden, da β -Arsen stärker diamagnetisch ist als α -Arsen [11]. Weiterhin sollte dann die Schmelze eine sehr

steigt der Widerstand nur auf das Doppelte. Es muß also beim Schmelzen noch ein weiterer Vorgang ablaufen. Offenbar zerbrechen die Schichten teilweise, und es sind in der Schmelze schon beim Schmelzpunkt Anteile vorhanden, die einer mehr metallischen Struktur entsprechen. Dieser Anteil mit „metallischer“ Struktur, die eine engere Packung besitzt, nimmt oberhalb der Schmelztemperatur schnell zu. Es drückt sich dies darin aus, daß zunächst keine thermische Ausdehnung vorhanden ist, daß der elektrische Widerstand abnimmt und daß sich der Diamagnetismus ebenfalls vermindert und in einen für Metalle kennzeichnenden schwachen Paramagnetismus übergeht. Besonders charakteristisch ist der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme, die dicht oberhalb des Schmelzpunktes ein Maximum besitzt. Der größte Teil der Umordnungsvorgänge tritt zwischen dem Schmelzpunkt (818 °C) und 850 °C auf. Sie sind aber damit sicher nicht beendet (vgl. Leitfähigkeit und Magnetismus). Man muß vielmehr annehmen, daß der völlige Übergang in die mehr metallische Form auch bei 1000 °C noch nicht ganz erreicht ist.

Anders liegen die Verhältnisse beim Antimon. Hier tritt die Umwandlung in die „metallischere“ Form offenbar leichter ein als beim Arsen, denn der Schmelzpunkt, bei dem diese Umwandlung stattfindet, liegt tiefer.

Tabelle 1. Verhalten einiger Halbmetalle in der Nähe des Schmelzpunktes.

	Volumenänderung	Kalorisches Verhalten Atomare Schmelz-		Spezifischer elektr. Widerstand [10^{-6} Ohm·cm]		Magnetismus, spezifische Atom- suszeptibilität $\chi_{\text{Atom}} \cdot 10^6$	
		-enthalpie [kcal/g-Atom]	-entropie [cl/g-Atom]	fest	flüss.	fest [cm ³ /g]	flüss. [cm ³ /g]
Arsen Fp = 818 °C	$\Delta V = +10\%$ Volumen der Schmelze zunächst konstant, dann Anstieg	5,1 Maximum der spezifischen Wärme in der Schmelze oberhalb des Fp	4,7	205 In der Schmelze Widerstand fallend bis 280 (Minimum?)	390	Fällt von +1 bei Raumtem- peratur auf -14 beim Fp	-3 Bei steigenden Temperaturen in schwachen Para- magnetismus übergehend
Antimon Fp = 630 °C	$\Delta V = +1\%$	4,8 Im festen Zustand: dicht unter- halb des Fp Anstieg der spezif. Wärme. In der unterkühlten Schmelze: Maximum der spezif. Wärme unterhalb des Fp	5,3	158 Im festen Zustand Zunahme des Widerstandes mit der Temperatur, dicht unterh. des Fp Abfall. In der Schmelze nur schwache Zunahme mit der Temperatur	109	-45 Anomaler Diamagnetismus im festen Zustand [*]	-2
Wismut Fp = 271 °C	$\Delta V = -3\%$	2,7	5,1	290	127	-200 Starker anomaler Diamagnetismus im festen Zustand [*]	-8
Tellur Fp = 450 °C	$\Delta V = +5\%$ Minimum in der Schmelze nahe beim Fp	4,1 In der unterkühlten Schmelze unterhalb des Fp Maximum der spezifischen Wärme	5,7	8000 In der Schmelze zunächst stark fallender Widerstand, Minimum bei 900 °C, dann schwacher Anstieg	550	-36	-3

[*] Schon etwas vor dem Schmelzen fällt der Diamagnetismus stark ab. Die angegebenen Werte gelten für den Beginn dieses Abfalls.

schlechte Leitfähigkeit zeigen; denn nach *Klemm* und *v. Falkowski* [12] ist die Leitfähigkeit des β -Arsens um mindestens 10 Zehnerpotenzen schlechter als die des α -Arsens. Nun leitet die Arsenschmelze zwar in der Tat schlechter als das feste Arsen beim Schmelzpunkt, doch

Die Änderung der Struktur wird schon im festen Zustand vorbereitet, denn die Kurve des elektrischen Widerstandes ist bereits weit unterhalb des Schmelzpunktes gekrümmt. Die Enthalpie steigt ebenfalls dicht vor dem eigentlichen Schmelzpunkt etwas an; die Schmelzentropie ist etwas größer als beim Arsen. Die Volumenänderung beim Schmelzen ist zwar noch positiv, aber sehr klein. Man muß daraus wohl schließen, daß ein großer Teil der Umwandlung schon beim Schmelzen eintritt. Aber offenbar ist auch hier die Strukturän-

[10] *H. Krebs u. F. Schultze-Gebhardt*, Z. anorg. allg. Chem. 283, 263 (1956).

[11] *H. Stöhr*, Z. anorg. allg. Chem. 242, 138 (1939).

[12] *W. Klemm u. I. v. Falkowski*, Z. anorg. allg. Chem. 256, 343 (1948).

derung beim Schmelzen noch nicht vollständig [12a]; wäre sie es, so müßte die Volumenänderung beim Schmelzen negativ sein. Die elektrische Leitfähigkeit steigt beim Schmelzen etwas an; der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes in der Schmelze ist gering. Man hat den Eindruck, daß der Zustand des Antimons beim Schmelzpunkt ungefähr dem der Arsenschmelze bei einer Temperatur entspricht, die etwa 200 °C oberhalb des Schmelzpunktes liegt. Charakteristisch ist auch das Verhalten der unterkühlten Antimonschmelze: die Enthalpiekurve ist stark nach unten gekrümmt, d. h. es finden beim Abkühlen exotherme Vorgänge statt. In bezug auf die spezifische Wärme verhält sich also die unterkühlte Antimonschmelze ähnlich wie die Arsenschmelze dicht oberhalb des Schmelzpunktes.

Beim Wismut schließlich tritt das Schmelzen, d. h. der Übergang in den metallischen Zustand, schon bei recht tiefer Temperatur ein. Anomalien unterhalb des Schmelzpunktes scheinen hier – mit Ausnahme des schon deutlich unterhalb der Schmelztemperatur beginnenden Abfalls des anomalen Diamagnetismus – nicht zu bestehen. Die Schmelze leitet den elektrischen Strom erheblich besser als der feste Stoff beim Schmelzpunkt. Die wenigen Angaben über den Widerstand der Schmelze zeigen ebenfalls eine sehr geringe Abhängigkeit von der Temperatur; das spricht dafür, daß auch hier der Übergang mit dem Schmelzen noch nicht ganz abgeschlossen ist. Wir haben das Wismut nicht untersucht.

3. Tellur

Messungen am Tellur sind schon in der früheren Mitteilung [1b] besprochen worden. Als Ergänzung geben wir zunächst in Abb. 11 die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie wieder. Die Werte stimmen im festen Zustand

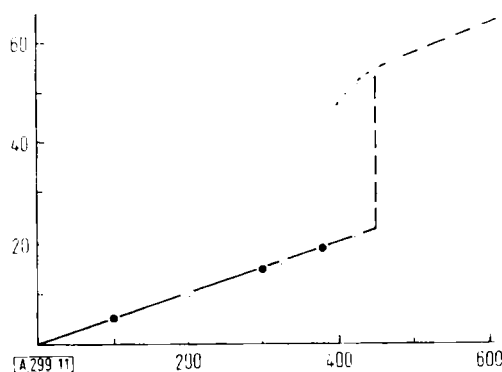


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit der Enthalpie von festem und geschmolzenem Tellur und bei Unterkühlung der Schmelze.

● = Werte von Tilden [13].
○ = eigene Werte.

Ordinate: Enthalpie [cal/g].
Abszisse: Temperatur [°C].

[12a] Anmerkung bei der Korrektur: B. Predel, Z. Metallkunde, 54, 206 (1963), hat kürzlich beim Sb und anderen Halbmetallen einen „Nachschmelzeeffekt“ nachgewiesen, d. h. es treten nach Beendigung der Verflüssigung in der Schmelze noch exotherm verlaufende Vorgänge auf. Dies zeigt erneut, daß das Schmelzen bei derartigen Stoffen ein verwickelter Vorgang ist, der über Zwi-

gut mit denen von Tilden [13] überein. Als Schmelzwärme fanden wir $4,18 \pm 0,15$ kcal/g-Atom, während Kubaschewski und Wittig [14] $4,05 \pm 0,15$ kcal/g-Atom angeben. Die Schmelzentropie beträgt 5,7 cl/g-Atom. Die Schmelze zeigt oberhalb des Schmelzpunktes keine Besonderheiten im Enthalpieverlauf, unterhalb des Schmelzpunktes ist das Bild ähnlich wie beim Antimon. Ferner haben wir die elektrische Leitfähigkeit von geschmolzenem Tellur in einem größeren Temperaturbereich untersucht (Abb. 12) und dabei den gleichen Absolutwert zugrundegelegt wie Kraus und Johnson [15], die die Leitfähigkeit der Schmelze schon bis 500 °C untersucht hatten. Unsere Ergebnisse stimmen mit denen

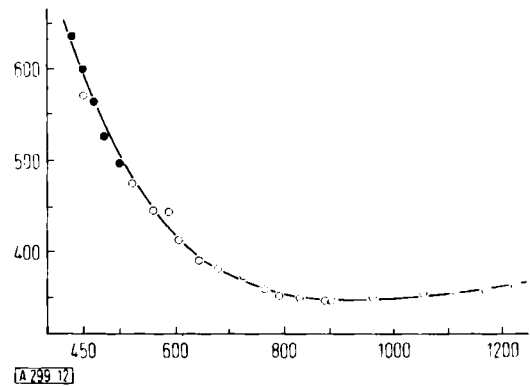


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes von geschmolzenem Tellur.

● = Werte von Kraus und Johnson [15].

○ = eigene Werte.

Ordinate: spezifischer Widerstand [10^6 Ohm·cm].

Abszisse: Temperatur [°C].

der amerikanischen Autoren überein. Epstein und Mitarbeiter [16] fanden zwischen 630 und 650 °C ein Minimum des Widerstandes, haben jedoch bei höheren Temperaturen nicht gemessen. Unsere Messungen erstreckten sich bis 1220 °C. Zwischen 800 und 900 °C hat der Widerstand ein Minimum und steigt dann langsam wieder an.

Das Verhalten des Tellurs liegt also zwischen dem von Arsen und Antimon. Wie bei diesen Elementen läßt sich in der unterkühlten Schmelze unterhalb des Schmelzpunktes ein Übergang von der „Kettenstruktur“ in die „metallische“ Form nachweisen. Im gleichen Gebiet zeigt die Schmelze einen negativen Ausdehnungskoeffizienten, und die Entropie-Temperatur-Kurve ist stark gekrümmt. In der Schmelze setzen sich diese Vorgänge fort, wie die Leitfähigkeitskurve zeigt, die der des As sehr ähnlich ist, hier aber über ein größeres Gebiet ver-

schlenstufen verläuft. Bei den von Predel beobachteten Effekten handelt es sich offenbar nicht um die Einstellung von Gleichgewichten, sondern um einen irreversiblen Effekt, der nur dynamisch erfaßt werden kann. Beim Abkühlen tritt vor dem Erstarren ein entsprechender Effekt nicht wieder auf.

[13] W. A. Tilden, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A 203, 141 (1904).

[14] O. Kubaschewski u. F. E. Wittig, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 433 (1941).

[15] C. A. Kraus u. E. W. Johnson, J. physic. Chem. 32, 1289 (1928).

[16] A. S. Epstein, H. Fritsche u. K. Lark-Horowitz, Physic. Rev. (2) 107, 412 (1957).

folgt werden konnte. Oberhalb 900 °C findet man beim Te den für metallische Schmelzen typischen Anstieg der Widerstandswerte mit der Temperatur, den wir auch beim As oberhalb des von uns gemessenen Temperaturbereichs vermuten. Interessant ist, daß nach Angaben russischer Autoren [17] der Widerstand des Tellurs im festen Zustand unterhalb des Schmelzpunktes (ähnlich wie beim Antimon) abnimmt, was gewissermaßen die Vorbereitung des Schmelzens anzeigt.

4. Schlußbemerkungen

Überblickt man die Erscheinungen, die bei den Halbmetallen bei Temperaturänderungen auftreten, so ergibt sich folgendes (vgl. Tabelle 1):

1. Mit steigender Temperatur treten Übergänge von den nichtmetallischen Strukturen mit niedriger Koordinationszahl zu mehr metallischen Strukturen mit höherer Koordinationszahl auf [18].
2. Dieser Übergang findet nur beim Zinn schon im festen Zustand statt; sonst ist der Schmelzpunkt gleichzeitig der Umwandlungspunkt. Die Schmelzentropie ist in allen Fällen groß, die Volumenänderung beim Schmelzen ist vielfach negativ (Ga, Si, Ge, Bi) oder sehr gering positiv (Sb); die starke Ausdehnung beim As bedeutet eine Ausnahme und hängt damit zusammen, daß die Strukturänderung beim Schmelzen unvollständig ist.
3. Die Strukturänderungen können im festen Zustand durch Umwandlungen zweiter Art vorbereitet (As) oder weitergeführt (Sn) werden.
4. Die Umwandlungen sind beim Schmelzen nicht vollständig; vielfach setzen sie sich zu einem mehr oder weniger großen Teil oberhalb des Schmelzpunktes fort (insbesondere beim As, aber auch beim Te und vermutlich beim Sb und Bi) [19].
5. Der Übergang in einen mehr metallischen Zustand kann schon im festen Zustand unterhalb des Schmelz-

[17] A. I. Blum, N. P. Mokrovskij u. A. R. Regel, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, physik. Ser. 16, 139 (1952).

[18] Eine Ausnahme bildet nur der rote Phosphor, der beim Schmelzen in eine Molekelstruktur übergeht.

[19] Ganz ähnliche Erscheinungen wie bei den Halbmetallen beobachtet man bei intermetallischen Phasen. So hat z. B. die spezifische Wärme von InSb oberhalb des Schmelzpunktes ein ganz ähnliches Maximum wie die spezifische Wärme von geschmolzenem As; vergleiche dazu A. Schneider und R. Blachek, Naturwissenschaften 49, 465 (1962).

punktes vorbereitet werden (Sb) oder es finden sich in der unterkühlten Schmelze Anzeichen für entsprechende Strukturveränderungen (Sb, Te).

6. Mit den Strukturänderungen beim Schmelzen oder Erstarren dürfte zusammenhängen, daß sich die Halbmetallschmelzen z.T. besonders leicht unterkühlen lassen.

Schließlich gibt Abb. 13 eine Übersicht über die elektrischen Leitfähigkeiten von Si, Ge, As, Sb, Bi und Te. Man erkennt, daß sich die Schmelzen dieser Elemente in der Leitfähigkeit nicht wesentlich unterscheiden. Die

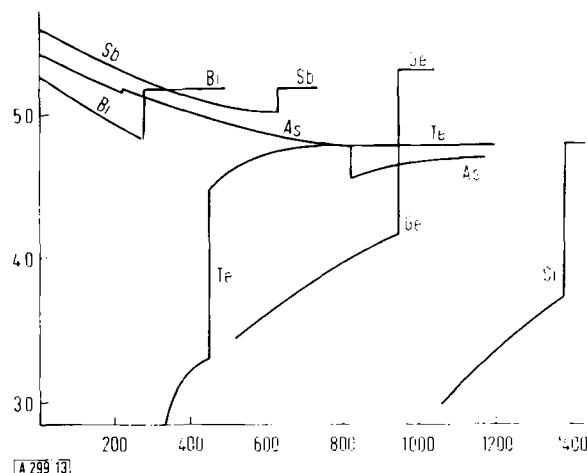


Abb. 13. Temperaturabhängigkeit der „atomaren“ elektrischen Leitfähigkeit einiger Halbmetalle im festen und geschmolzenen Zustand. Die „atomare“ Leitfähigkeit ist das Produkt aus spezifischer Leitfähigkeit und Atomvolumen.

Ordinate: Logarithmus der „atomaren“ Leitfähigkeit.
Abszisse: Temperatur [°C].

Differenzen machen noch nicht einmal eine Zehnerpotenz aus. Im elektrischen Verhalten besteht also zwischen diesen Schmelzen eine große Ähnlichkeit. Anders ist es im festen Zustand: Si, Ge und Te sind typische Halbleiter, während As, Sb und Bi metallisch leiten. Entsprechend ist der Leitfähigkeitssprung bei den drei erstgenannten Elementen groß und positiv. Trotz der metallischen Leitfähigkeit im festen Zustand sind Sb und Bi in der Schmelze besser leitende Metalle als im festen Zustand. Beim Arsen ist das erst bei höheren Temperaturen der Fall, d. h. wenn der Übergang in die metallische Struktur abgeschlossen ist.

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

Eingegangen am 1. April 1963 [A 299]