

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium (anorgan. Abteilung)
der Universität Freiburg/Br.

Über die Schmelz- und Siedepunkte der Elemente

Thermische Eigenschaften und Konstitution, 14¹⁾

Von **Werner Fischer**

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Februar 1941)

Es seien hier einige Betrachtungen mitgeteilt, die gelegentlich einer zusammenfassenden Darstellung²⁾ der Beziehungen zwischen thermischen Eigenschaften und Konstitution angestellt wurden. Wenn die folgenden Bemerkungen auch keine grundlegenden neuen Erkenntnisse enthalten, so doch einige Deutungsversuche und z. T. überraschende Analogien, die für die weitere Entwicklung unserer Vorstellungen über die chemischen Bindungskräfte von Bedeutung sein dürften.

In den Abb. 1 und 2 sind die Schmelz- und Siedepunkte der Elemente bei Atmosphärendruck — im wesentlichen nach van Arkel³⁾ — als Funktion der Ordnungszahl dargestellt und der langperiodischen Form des natürlichen Systems ent-

¹⁾ Nr. 13: W. Fischer u. R. Gewehr, Z. anorg. u. allgem. Chem. **242**, 188 (1939).

²⁾ Vortrag vor der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel, 23. 2. 1938.

³⁾ A. E. van Arkel, Reine Metalle, Berlin 1939. Ferner wurden die Daten aus Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physikalisch-chemische Tabellen, und aus Gmelins Handbuch verwandt. Unsichere Angaben für die Siedepunkte sind durch einen entsprechend langen Strich, Minimalwerte durch einen Pfeil gekennzeichnet; dabei handelt es sich z. T. um geschätzte Werte auf Grund von Flüchtigkeits- bzw. Dampfdruckangaben bei tieferen Temperaturen. Die dadurch bedingte Unsicherheit verschwindet gegenüber den großen Unterschieden zwischen den verschiedenen Elementen.

sprechend angeordnet. Die so gewonnenen Kurven für die Schmelzpunkte und für die Siedepunkte verlaufen fast durchweg symbar und zeigen auffallende Regelmäßigkeiten: In den beiden kleinen Perioden steiler Anstieg von der 1. zur 4. Gruppe, zur 5. Gruppe steiler Abfall, der bis zur 8. Gruppe gemäßigt

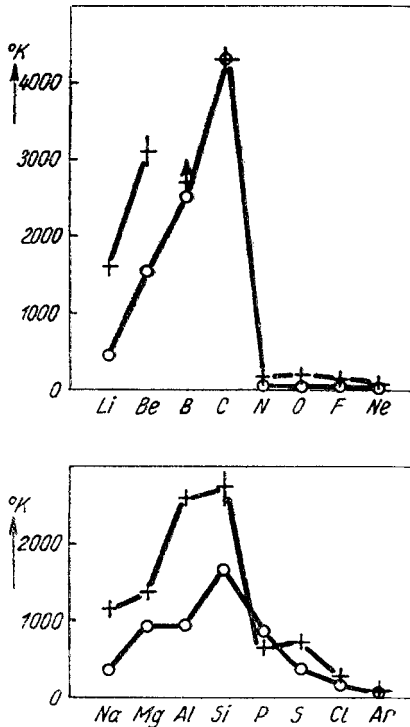


Abb. 1. Schmelzpunkte \circ und Siedepunkte $+$ bei Atmosphärendruck in abs. Temperaturen für die Elemente der kleinen Perioden

anhält. Die Elemente der langen Perioden hingegen zeigen je einen langen, hohen und einen kurzen, niedrigen Wellenberg mit dazwischen liegendem Minimum bei den Elementen der 2. oder 3. Nebengruppe.

Diese Grundzüge im Verlauf der Schmelz- und Siedepunkte sind gewiß nicht neu, aber es ist bemerkenswert, daß die Kurven im Zuge der historischen Entwicklung mit dem Fortschreiten der präparativen Kunst und der Meßtechnik

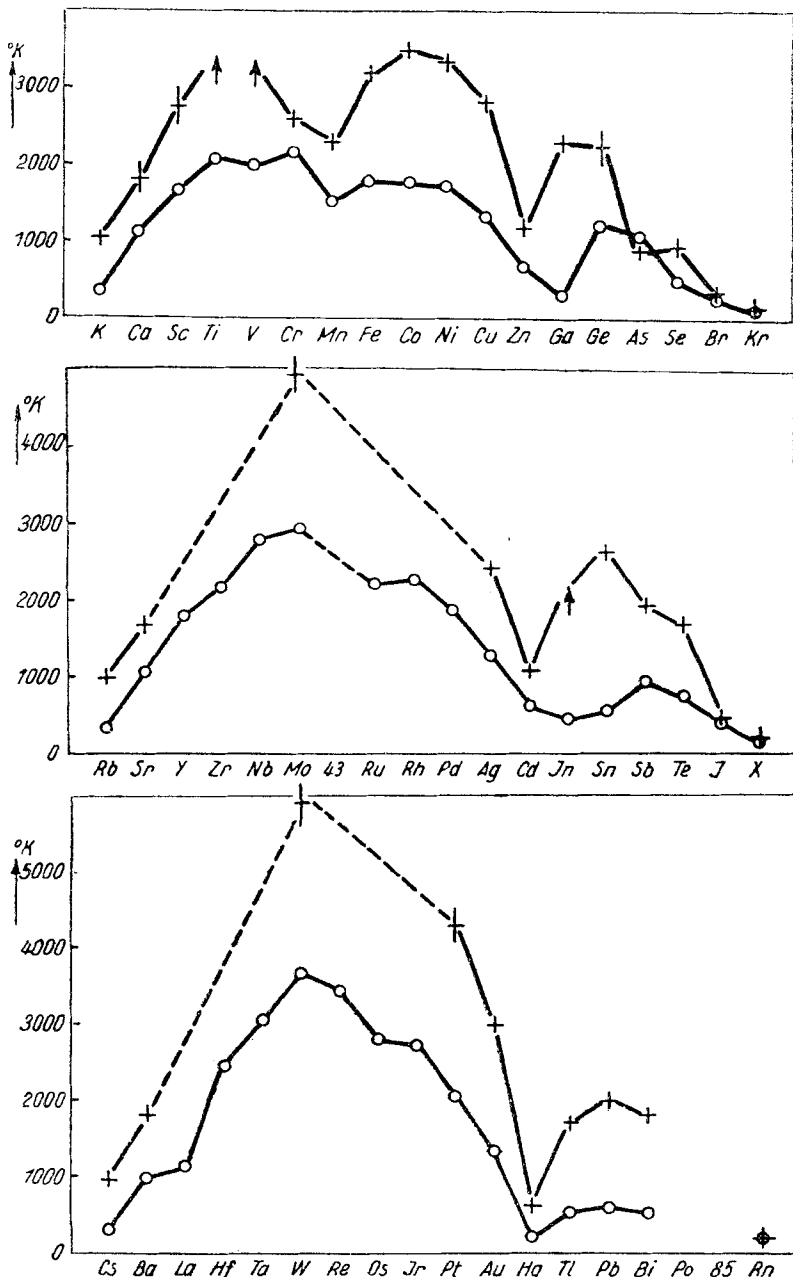


Abb. 2. Schmelzpunkte \circ und Siedepunkte $+$ bei Atmosphärendruck in abs. Temperaturen für die Elemente der großen Perioden

immer glatter geworden sind¹⁾, so daß die Hoffnung steigt, einerseits die diesem Kurvenverlauf zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten zu finden und andererseits noch bestehende Unregelmäßigkeiten durch neue Messungen ausmerzen zu können. So mag z. B. der in die Abbildung eingetragene Schmelzpunkt des Vanadiums noch etwas zu niedrig sein: konnte doch erst kürzlich eine ähnliche, noch auffälligere Unstetigkeit beim Niob durch eine Korrektur²⁾ des Schmelzpunktes um $+500^{\circ}$ ausgeglichen werden! Dagegen sind andere Unregelmäßigkeiten sicher reell; das gilt insbesondere für Mg-Al, Cr-Mn und La-Hf. Der relativ große Sprung im Schmelzpunkt zwischen den zuletzt genannten beiden Elementen findet seine Erklärung zwanglos in dem Dazwischentreten der Lanthaniden, über deren Schmelzpunkte wir aber im einzelnen noch zu ungenau unterrichtet sind, um sie hier diskutieren zu können; doch verspricht gerade ihr Studium im Zusammenhang mit den Arbeiten von Klemm³⁾ über den Bau der Lanthaniden-Metalle besonders interessante Ergebnisse. — Auf die beiden anderen oben genannten Fälle kommen wir später zurück.

Für den Verlauf der Schmelz- und Siedepunkte der Elemente der ersten kleinen Periode liegt bereits seit längerem eine Deutung vor: Zunehmende Stärke der Bindungskräfte in allen drei Raumrichtungen (beim Graphit wenigstens in zwei) von der 1. zur 4. Gruppe, plötzliche Abnahme dieser Kräfte im Zusammenhang mit der Molekülbildung beim Stickstoff. Sehr ähnlich liegen die Verhältnisse in der zweiten kleinen Periode und bei den ersten vier und den letzten vier Elementen der langen Perioden. Dazu sei zweierlei bemerkt:

1. Den Anstieg der Schmelzpunkte am Anfang der Perioden, der sich bei der zweiten und dritten langen Periode bis zu den Elementen der 6. Gruppe, Mo und W ausdehnt, führten Friederich und Sittig⁴⁾ auf die mit der

¹⁾ Vgl. z. B. die ältere Darstellung bei W. Biltz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **19**, 614 (1913).

²⁾ A. L. Reimann u. C. Kerr Grant, Phil. Mag. (7) **22**, 34 (1936).

³⁾ W. Klemm u. H. Bommer, Z. anorg. allgem. Chem. **231**, 138 (1937).

⁴⁾ E. Friederich und L. Sittig, Z. anorg. allg. Chem. **145**, 267 (1925).

Gruppennummer steigende Wertigkeit dieser Elemente zurück. Sie schrieben also, was damals neu war, diesen Elementen auch im unverbundenen Zustande eine bestimmte Wertigkeit zu. Diese Auffassung ist inzwischen zum Teil bestätigt worden, zum Teil muß sie ergänzt bzw. eingeschränkt werden. Am sichersten sind wir orientiert über den Aufbau des Magnesiums dank der mühevollen, im Ergebnis aber um so zuverlässigeren Untersuchungen von Grimm, Brill, Hermann und Peters¹⁾; danach besteht dieses Metall aus Mg^{2+} -Ionen, die in das aus den beiden Valenzelektronen gebildete Elektronengas von räumlich fast völlig konstanter Dichte eingelagert sind. Zu dem gleichen Bild für die metallische Bindung, nur nicht so weit ins einzelne gehend, führten magnetische Untersuchungen von Klemm und Bommer²⁾ bei der Mehrzahl der Lanthaniden. Wir dürfen uns demnach wohl alle Leichtmetalle der 1. bis 3. Gruppe (vielleicht mit Ausnahme des Be und Al) als aus 1-, 2- bzw. 3-wertigen Ionen und Elektronengas aufgebaut vorstellen. Andererseits hat der Kohlenstoff als Diamant, ebenfalls nach Grimm und Mitarbeitern³⁾, einen grundsätzlich anderen Aufbau: Jedes C-Atom ist mit jedem seiner vier Nachbarn durch je eine Atombindung verknüpft; jedes C-Atom ist also vierwertig. Dem Steigen der Schmelzpunkte von Li bis C entspricht also, was seinerzeit durchaus noch nicht geklärt war, tatsächlich eine steigende Wertigkeit von 1 bis 4, aber unter gleichzeitigem Wechsel der Art dieser Wertigkeit: beim Lithium Li^+ -Ionen + Elektronengas, beim Kohlenstoff⁴⁾ 4 Atombindungen. Wir müssen daraus also wohl in Erweiterung der Vorstellung von Friederich schließen, daß beide Bindungsarten mit steigender Wertigkeit im gleichen Sinne erhöhend auf den Schmelzpunkt, und grundsätzlich entsprechend auch auf den Siedepunkt einwirken. — Über den Aufbau der folgenden Elemente der 4. bis 6. Gruppe wissen wir sehr wenig;

¹⁾ H. G. Grimm, R. Brill, C. Hermann u. Cl. Peters, Naturwiss. **26**, 479 (1938).

²⁾ W. Klemm u. H. Bommer, Z. anorg. allg. Chem. **231**, 138 (1937).

³⁾ H. G. Grimm, R. Brill, C. Hermann u. Cl. Peters, Naturwiss. **26**, 80 (1938).

⁴⁾ Die obige Aussage gilt für Diamant; beim Graphit haben wir 3 Atombindungen und 1 metallische.

bei Mo und W dürfen wir aber wohl kaum mit rein metallischer Bindung und 6-wertigen Ionen rechnen. Zu einer Deutung der Verhältnisse möchten wir den soeben erweiterten Friederichschen Satz umkehren und aus dem Steigen der Schmelzpunkte schließen, daß die Wertigkeit bis zum Si, Ti bzw. Mo und W auf 4 bzw. 6 ansteigt, wobei die Art der Wertigkeitsbetätigung noch offen bleibt. Als Arbeitshypothese wird man bei diesen Elementen eine Mischung von Atombindungen mit metallischer Bindung annehmen dürfen; insbesondere wird hier auch der Antiferromagnetismus¹⁾ — den man vielleicht als die metallische Abart der Atombindung bezeichnen könnte — eine wichtige Rolle spielen.

2. Am Ende der beiden ersten langen Perioden tritt, wie schon W. Biltz²⁾ hervorhob, eine merkwürdige Phasenverschiebung auf: Mit steigender Ordnungszahl steigt der Siedepunkt (vom Zn bzw. Cd. ab) früher an als der Schmelzpunkt und fällt anschließend auch früher wieder ab. Auf dem abfallenden Ast führt diese Erscheinung beim Arsen zu einer Überschneidung der Kurven: Arsen sublimiert bei Atmosphärendruck, ohne zu schmelzen. Zum Selen hin gleicht sich diese Abnormität wieder aus, indem nunmehr der Schmelzpunkt bei fast unverändertem Siedepunkt fällt. Wenn wir für den Phosphor die Werte³⁾ für die stabile violette Form der Betrachtung zugrunde legen, so erhalten wir auch für Si—Ar ein völlig gleiches Bild wie für Ge—Kr, und selbst in der ersten Periode macht sich dieser Effekt noch abgeschwächt geltend, denn von N₂ zu O₂ fällt der Schmelzpunkt (von 63 auf 55° K) und steigt der Siedepunkt (von 77 auf 90° K) wie bei P—S und As—Se.

Diese Erscheinungen auf dem abfallenden Ast von der 4. bis zur 8. Gruppe gleichen vollkommen dem Verhalten, wie wir es früher⁴⁾ bei Halogeniden, z. B. für die Reihe NaF, MgF₂, AlF₃, SiF₄, PF₅, SF₆ gefunden hatten: Auch hier in großen Zügen

¹⁾ Vgl. E. Vogt, *Angew. Chem.* **51**, 361 (1938).

²⁾ W. Biltz, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **19**, 615 (1913).

³⁾ Nach A. Smits u. S. C. Bokhorst, *Z. physik. Chem.* **91**, 249, (1916).

⁴⁾ W. Fischer, *Z. anorg. allgem. Chem.* **211**, 324 (1933).

ein Abfall, im Verlauf dessen sich die Schmelz- und Siedepunktkurven¹⁾ überschneiden, so daß AlF_3 und SiF_4 bei Atmosphärendruck sublimieren. Diese Analogie erscheint zunächst sehr überraschend, denn bei den Halogeniden handelt es sich um den allmählichen Wechsel von der Ionenbindung im NaF zur Bindung durch van der Waalssche Kräfte zwischen den SF_6 -Molekülen, bei den Elementen um den Übergang von einer Bindung, die bei Si und Ge zwischen der metallischen und der Atombindung steht, zu ebenfalls van der Waalsscher Bindung bei den Halogenen und Edelgasen. Bei näherer Betrachtung zeigen aber doch beide Übergänge einen wesentlichen, gemeinsamen Zug: In beiden Fällen gehen wir von Stoffen aus, bei denen einzelne Atome bzw. Ionen als Bausteine in Koordinationsgittern bzw. entsprechend gebauten Schmelzen durch starke, zwischen allen einzelnen Bausteinen gleichartige Kräfte zusammen gehalten werden; nur ist die Natur dieser Kräfte bei den Halogeniden einerseits und den Elementen andererseits durchaus verschieden; bei unserer Frage scheint es also nicht auf die Art der Kräfte, sondern nur auf ihre Stärke im Verein mit der einheitlichen Verknüpfungsart aller Bausteine anzukommen. Am anderen Ende unserer Reihen stehen Stoffe, die in Gitter und Schmelze aus Molekülen oder Atomen (z. B. SF_6 bzw. Cl_2 und Ar) aufgebaut sind, die aber nur durch schwache Kräfte aneinander gebunden sind. Auch in dieser Hinsicht sind beide Arten von Reihen vergleichbar; aber die Ursache für die Molekülbildung ist in beiden Fällen durchaus verschieden: Bei den Halogeniden führen, wie Kossel zeigte, die Zunahme der Anzahl Anionen, die auf ein Kation entfallen, und die Zunahme des Größenverhältnisses von Anion zu Kation zur Umhüllung des Kations; diese Umhüllung bedingt die Molekülbildung, und die damit verknüpfte Abschirmung täuscht eine Absättigbarkeit der elektrostatischen Bindung vor; bei den Elementen hingegen kommt die Molekülbildung, z. B. in der Reihe $\text{C}-\text{F}_2$, durch die wahre Absättigbarkeit der Atombindungen zustande, wobei die

¹⁾ Die Analogie betrifft sogar noch weitere Einzelheiten. So nähern sich Schmelzpunkte und Siedepunkte bei den vergleichbaren Endgliedern (SF_6 einerseits, Edelgase andererseits) nochmals einander; z. B. fallen, was aus der Abb. kaum ersichtlich, beim Ar Schmelz- und Siedepunkt (85 bzw. 87° K) wieder fast zusammen.

Zahl der Atombindungen, die ein Atom betätigen kann, eine wichtige Rolle spielt: Im Diamant, wo jedes C-Atom 4 Atombindungen betätigen kann, kann unter Absättigung aller Bindungsmöglichkeiten die bekannte dreidimensionale Verknüpfung einer unbeschränkten Anzahl Atome zum Gitter erfolgen; wenn jedoch ein F-Atom ein zweites F-Atom gebunden hat, ist ein abgeschlossenes Molekül entstanden, weil jedes F-Atom nur eine Atombindung betätigen kann.

Also sind trotz der Verschiedenartigkeit der Kräfte in den hochschmelzenden und hochsiedenden Ausgangsgliedern und trotz der verschiedenen Gründe, die bei den Endgliedern zur Molekülbildung führen, die Erscheinungen im Verlauf der Schmelz- und Siedepunkte doch die gleichen, weil die Art der räumlichen Verknüpfung in gleicher Weise von Koordinations-Gittern bzw. -Schmelzen, mit starken Kräften zwischen allen Bausteinen, zu Molekül-Gittern bzw. -Schmelzen mit schwachen Kräften zwischen den Molekülen wechselt; dabei schließen sich im Falle der Elemente an die Stoffe mit Molekül-gittern noch die Edelgase mit ebenfalls schwachen Kräften zwischen den Bausteinen an.

Mit dem Abfall der Schmelz- und Siedepunkte sind sowohl bei den Elementen als auch bei den Halogeniden noch weitere Besonderheiten verknüpft, die ebenfalls bei beiden Stoffklassen einander weitgehend gleichen, wie z. B. Polymerisation im Dampf (P_4 , S_8 bzw. Al_2Cl_6), Auftreten besonderer Gitterarten (Fadengitter bei Se, Te, Schichtengitter bei AlF_3 , $AlCl_3$). Es könnte naheliegend erscheinen, die Polymerisation im Dampf als Ursache für den vorzeitigen Abfall der Siedepunkte anzusehen. Doch wären dann erstens nicht die Unterschiede im thermischen Verhalten zwischen P und S oder zwischen As und Se zu verstehen, denn diese sind alle 4 im Dampf polymerisiert. Zweitens zeigten wir früher¹⁾, daß bei den Halogeniden die Polymerisation im Dampf vielmehr ebenso wie das thermische Verhalten auf die Umhüllungsfrage als gemeinsame Ursache zurückgeführt werden kann; bei den Elementen scheinen uns entsprechend die Zahl der Atombindungen je Atom und die Absättigbarkeit der Atom-

¹⁾ W. Fischer, Z. anorg. allgem. Chem. **213**, 97 (1933).

bindungen¹⁾, wie es S.206 für das Beispiel C-F₂ geschildert wurde, die gemeinsame Ursache für alle Besonderheiten der Elemente 1 bis 4 Stellen vor den Edelgasen zu sein. Es ist überraschend, daß diese bei Halogeniden und Elementen so verschiedenen Ursachen ein über die Analogie im Verlauf der Schmelz- und Siedepunkte hinaus so weitgehend ähnliches Verhalten beider Stoffklassen bedingen.

Für den anderen Teil der Phasenverschiebung, den aufsteigenden Ast der Siedepunkte etwa von Zn bis Ge und von Cd bis Sn vermögen wir keine Erklärung und auch keine Analogie anzuführen. Ein Erklärungsversuch scheitert vor allem daran, daß wir über den bei diesen Elementen zweifellos wechselnden Charakter der Bindungsart nicht mehr als Vermutungen äußern können. Die Phasenverschiebung bedingt hier folgendes äußeres Erscheinungsbild (vgl. Abb. 2): bei Ga, In und Sn liegen die Schmelzpunkte unverhältnismäßig tief im Vergleich zu den Siedepunkten; das Verhältnis von Schmelz- zu Siedetemperaturen in abs. Zählung beträgt bei diesen 3 Elementen 0,13, < 0,24 bzw. 0,19, während es normalerweise etwa bei 0,6—0,7 liegt. Dies ist das vollkommene Gegenstück zum Verhalten des Arsens, das unter Atmosphärendruck ohne zu schmelzen sublimiert; jenes Verhältnis beträgt hier 1,20. Diese beiden gegensätzlichen Erscheinungen bei Ga, In, Sn einerseits und As andererseits kann man, wie bereits oben geschehen, zusammenfassend beschreiben als Phasenverschiebung von Schmelz- und Siedepunktkurven; hinter diesem nur formalen Zusammenhang muß man aber wohl eine tiefere Verknüpfung und eine gemeinsame Ursache vermuten.

Nunmehr verliert auch die eingangs erwähnte Unstetigkeit beim Aluminium²⁾ in der Reihe Mg-Al-Si ihre Besonderheit: Es handelt sich augenscheinlich um die gleiche Phasenverschiebung wie bei Zn-Ga-Ge und Cd-In-Sn; der Siede-

¹⁾ Beim Aufbau des S₈-Ringes z. B. spielt außerdem der Valenzwinkel am S-Atom noch eine gewisse Rolle.

²⁾ W. Klemm u. H. Bommer, Z. anorg. allg. Chem. 231, 159 (1937), Anm. 1, versuchen, den relativ niedrigen Schmelzpunkt des Al durch die Annahme von Al¹⁺-Ionen im Metallgitter zu erklären. Diese Annahme wäre auch bei Ga und In möglich. Es bleibt dann aber unverständlich, warum bei diesen Elementen die Siedepunkte gerade besonders hoch liegen. Denkbar wäre in diesem Zusammenhang ein Wechsel der Bindungsart oder Bindungsstärke mit der Temperatur.

punkt eilt im Steigen dem nachhinkenden Schmelzpunkt voraus. Dafür, daß Al sich dem Ga vielfach enger anschließt als dem Sc, haben wir auch manche Andeutungen im chemischen Verhalten dieser Elemente. Besonders interessant sind in diesem Zusammenhang die merkwürdigen, fast salzähnlichen Verbindungen AuAl_2 , AuGa_2 , AuIn_2 und ähnliche¹⁾, weil man in ihnen den Partnern Al, Ga bzw. In bis zu gewissem Grade anionischen Charakter zuschreibt²⁾. Das Gebiet der Phasenverschiebung würde sich demnach auf Elemente erstrecken, die anionisch aufzutreten, d. h. Elektronen zu binden vermögen; in dieser Aussage liegt vielleicht der Ansatz zu einer möglichen Erklärung für das sonderbare thermische Verhalten dieser Elemente.

Die besprochene Phasenverschiebung ist auf die mittleren Perioden des natürlichen Systems der Elemente beschränkt: In der ersten kleinen Periode findet sich nur die Andeutung bei N_2 — O_2 , in der letzten langen Periode verlaufen Schmelz- und Siedepunkte wahrscheinlich durchweg symmetrisch, und auch in der vorletzten langen Periode finden wir die Phasenverschiebung nur abgeschwächt bei In—Sb.

Zum Schluß sei noch kurz der Anomalie bei Cr—Mn gedacht. Das Minimum bei Mn erinnert sehr an die Sonderstellung, die nach Biltz und Klemm³⁾ Mn^{2+} -Verbindungen in der Manganidenreihe Ca^{2+} — Zn^{2+} einnehmen. Unter Hinweis auf die Unsicherheit der Kenntnisse vom Ladungszustand der Manganiden im metallischen Zustand verzichteten diese Autoren aber ausdrücklich darauf, die Besonderheiten des Mn-Metalls mit denen des Mn^{2+} -Ions in Verbindung zu bringen. Nachdem magnetische Messungen den Nachweis erbracht haben, daß — wenigstens bei tiefen Temperaturen — Fe, Co und Ni nur 0,22, 0,71 bzw. 0,61 Valenzelektronen je Atom an das Elektronengas abgeben⁴⁾, ist die Lage eher noch ungünstiger geworden. Wie dem auch sei, so möchten wir doch — unabhängig von jeder Theorie — auf folgende formale Analogie hinweisen: Vom chemischen Verhalten her ist man gewohnt, die Elemente der zweiten kleinen Periode einerseits mit den

¹⁾ E. Zintl, A. Harder u. W. Haucke, Z. physik. Chem., Abt. B 35, 354 (1937).

²⁾ Vgl. dazu U. Dehlinger, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46, 630 (1940).

³⁾ W. Biltz u. W. Klemm, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39, 597 (1933).

⁴⁾ E. Vogt, Angew. Chem. 51, 363 (1938).

ersten, andererseits mit den letzten Elementen der ersten großen Periode in Beziehung zu setzen. Die Analogie im thermischen Verhalten der Reihe von Mg bis Ar mit Zn bis Kr, die wir oben besprochen haben, entspricht der letzteren Beziehung; die erstere glauben wir in dem ähnlichen Verhalten der Schmelz- und Siedepunkte der Reihen Si-Cl und Ti-Mn wiederzufinden. Wenn auch erhebliche quantitative Unterschiede zwischen beiden Reihen bestehen, so liegt doch eine deutliche qualitative Ähnlichkeit vor: Der Siedepunkt fällt in beiden Reihen mit steigender Ordnungszahl früher bzw. zunächst stärker als der nachhinkende Schmelzpunkt. So kommt es zwar beim Cr nicht mehr zur Sublimation bei Atmosphärendruck, aber der Schmelzpunkt liegt doch ungewöhnlich dicht unter dem Siedepunkt. Wenn es die Analogie der Elemente Ti-Mn mit ihren homologen Elementen der zweiten kleinen Periode ist, die hier zum Ausdruck kommt, so ist es auch verständlich, daß das Absinken zum Mn hin sich bei den Elementen der zweiten und dritten großen Periode, die auch chemisch der zweiten kleinen Periode schon ferner stehen, nicht wiederholt; allerdings müssen wir uns bei dieser Aussage auf die allein bekannten Schmelzpunkte beschränken.