

Dichtemessungen an geschmolzenem Germanium und Tellur*.

Von

W. Klemm, unter Mitarbeit von H. Spitzer¹, W. Lingenberg²
und H.-J. Junker.

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Münster.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

In einer Übersicht über „Probleme aus der Physik und der Chemie der Halbmetalle und der Metametalle“³ hat *Klemm* den Übergang von Nichtmetallen zu den Metallen erörtert. Er unterscheidet dabei als Zwischenstufen die „Halbmetalle“ und „Metametalle“. Die Halbmetalle besitzen im Gitterbau die Eigentümlichkeiten der Nichtmetalle, das heißt eine niedrige Koordinationszahl (≤ 4), aber sie haben eine gegenüber den Nichtmetallen stark erhöhte Leitfähigkeit. Die Metametalle stehen strukturell den Metallen nahe, das heißt sie haben eine große Anzahl von Gitternachbarn (8 bis 12), aber die Strukturen sind gegenüber den hochsymmetrischen Strukturen der echten Metalle etwas verzerrt, statt etwa 12 nächsten Nachbarn im gleichen Abstände finden sich $6 + 6$ bei den hexagonalen, $8 + 4$ bei den tetragonalen Strukturen in etwas verschiedenen Abständen. Die Verteilung der vier Typen: echte Metalle, Metametalle, Halbmetalle und Nichtmetalle zeigt Tabelle 1 für einen Ausschnitt des Periodensystems.

Von den Elementen Ga und Bi, die auf der rechten Seite der Grenzlinie zwischen metallischen und nichtmetallischen Strukturen stehen, ist schon sehr lange bekannt, daß sie beim Schmelzen ihr Volumen ver-

* Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ Teil der Diplomarbeit, Kiel 1951.

² Staatsexamenarbeit, Kiel 1950.

³ *W. Klemm*, *Angew. Chem.* **62**, 133 (1950).

kleinern. Eine Deutung hierfür wurde von *Klemm* gegeben. Die nicht-metallische Struktur ist bedingt durch gerichtete Atombindungen, die eine niedrige Koordinationszahl mit einer weiträumigen Struktur be-

Tabelle 1. Verteilung von echten, Meta-, Halb- und Nichtmetallen in einem Ausschnitt des Periodensystems.

Li 8: 3,03	Be 6: 2,24 6: 2,28	B —	C ^{Diamant} 4: 1,54 12: 2,52 C ^{Graphit} 3: 1,43 6: 2,46	N —	O —	F —
Na 8: 3,72	Mg 12: 3,57	Al 12: 2,86	Si 4: 2,35 12: 3,83	P ^{weiß} — P ^{schwarz} 2: 2,17 1: 2,20 1: 3,87	S 2: 2,32 2: 3,46	Cl 1: 1,82 1: 2,52
Cu 12: 2,25	Zn 6: 2,65 6: 2,94	Ga 1: 2,44 2: 2,71 2: 2,74 2: 2,80	Ge 4: 2,43 12: 3,97	As 3: 2,51 3: 3,15	Se 2: 2,32 4: 3,46	Br 1: 2,72 2: 3,30
Ag 12: 2,88	Cd 6: 2,97 6: 3,30	In 4: 3,24 8: 3,37	Sn ^{grau} 4: 2,80 12: 4,50 Sn ^{weiß} 4: 3,02 2: 3,15 4: 3,76	Sb 3: 2,87 3: 3,37	Te 2: 2,86 4: 3,24	J 1: 2,70 2: 3,54
Au 12: 2,88	Hg 6: 3,00 6: 3,47	α -Tl 6: 3,39 6: 3,45 β -Tl 8: 3,52	Pb 12: 3,49	Bi 3: 3,10 3: 3,47	Po 1: 2,81 1: 3,03 2: 3,24 1: 3,25 1: 3,35	

Die Zahlen unter den Elementsymbolen geben Zahl und Abstand der nächsten Nachbarn im Gitter in Å an.

Echte Metalle: Li, Na, Cu, Ag, Au, Mg, Al.

Metametalle: Be, Zn, Cd, Hg, In, Tl, Sn^{weiß}, Pb.

Halbmetalle: B (?), C^{Graphit}, Si, Ga, Ge, Sn^{grau}, P^{schwarz}, As, Sb, Bi, Te, Po.

Nichtmetalle: N, P^{weiß}, O, S, Se, Halogene.

dingen; infolge der Wärmebewegungen bricht diese offene Struktur beim Schmelzpunkt zusammen und geht in eine enger gepackte über, die den Strukturen der Metalle nahesteht. Für die Schmelzen wäre also die dick gezeichnete Grenzlinie nach rechts zu verschieben. Damit hängt unter anderem zusammen, daß die elektrische Leitfähigkeit von Ga, Bi (und Sb) in der Schmelze größer ist als im festen Zustand. Ein Beweis für diese Auffassung, die unabhängig auch von *O. Kubaschewski* und *G. Knappwort*⁴ ausgesprochen worden ist, findet sich in den Messungen von *Hendus*⁵. Demnach hat Ga im festen Zustand 1 Nachbarn im Abstand 2,43 Å, 6 weitere in 2,71 bis 2,79 Å Entfernung, in der Schmelze hat jedes Atom 11 Nachbarn im Abstand 2,77 Å. Beim Bi treten statt 3 Nachbarn im Abstand 3,09 Å und 3 im Abstand 3,46 Å im festen Zustand 7 bis 8 Nachbarn im Abstand 3,32 Å in der Schmelze auf. In beiden Fällen tritt also beim Schmelzen eine erhebliche Erhöhung der Koordinationszahl ein.

Es fragte sich, ob diese Erscheinung auf Ga und Bi beschränkt ist oder ob sie sich bei allen Elementen rechts von der Grenzlinie findet. Das letztere wurde schon seinerzeit als wahrscheinlich bezeichnet, es konnte inzwischen bewiesen werden. *v. Wartenberg*⁶ fand, daß *Silicium* in der Schmelze um $10 \pm 1\%$ dichter gepackt ist als im festen Zustand⁷. Über das Verhalten von Germanium berichtet die vorliegende Mitteilung. Die Volumenabnahme beim Schmelzen beträgt $5,5 \pm 0,5\%$.

Damit ist für alle Elemente, die rechts der Grenzlinie stehen, dieses eigenartige Verhalten nachgewiesen. Die Verhältnisse entsprechen vollkommen dem Übergang Eis—Wasser und der Volumenabnahme weiträumiger Legierungen, wie Mg_2Sn und Mg_2Pb beim Schmelzen, die *Sauerwald*⁸ untersucht hat.

Schließlich gehört hierhin auch das *Zinn*, das als graues Zinn 4 Nachbarn im Abstand 2,80, 12 weitere im Abstand 4,50 Å, als weißes Zinn dagegen 4 im Abstand 3,02, 2 weitere im Abstand 3,15 und 4 im Abstand 3,76 Å hat. Hier findet also eine wesentliche Erhöhung der Zahl der nächsten Nachbarn beim Modifikationswechsel statt; graues Zinn gehört zu den Halbmetallen, weißes zu den Metametallen.

⁴ Vgl. dazu: Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939 bis 1946; Fiat Review, Bd. 23; Anorganische Chemie, Bd. I, S. 73.

⁵ *H. Hendus*, Z. Naturforsch. **2 a**, 505 (1947).

⁶ *H. v. Wartenberg*, Naturwiss. **36**, 373 (1949).

⁷ *v. Wartenberg* bestimmte diese Änderung nach einer sehr originellen Methode: Er bestimmte das Gewicht des Auswuchses, der sich beim Erstarren bildet. Nach unseren Erfahrungen beim Ge glauben wir allerdings nicht, daß diese Meßmethode sehr genau ist; vermutlich stellt der Befund von *v. Wartenberg* einen Minimalwert dar.

⁸ *F. Sauerwald*, Metallforschg. **2**, 188 (1947).

Das Verhalten weiterer Elemente, die nahe der Grenze stehen, wird zur Zeit von uns untersucht. Ein Ergebnis liegt bereits beim geschmolzenen *Tellur* vor. Für dieses hatten *Toepler*⁹ und *Simek* und *Stehlik*¹⁰ bereits über eigenartige Verhältnisse berichtet, die jedoch noch nicht endgültig geklärt waren. Der 2. Teil der vorliegenden Untersuchung zeigt, daß hier die Volumenänderung beim Schmelzen zwar noch schwach positiv ist, daß es aber in der Schmelze, ähnlich wie Wasser, ein Volumenminimum besitzt. Es findet somit beim Te mit steigender Temperatur in der Schmelze ein Übergang von einer weiträumigen in eine dichter gepackte Form, das heißt offensichtlich ebenfalls von einer nichtmetallischen in eine mehr metallische Form, statt. Auch beim Te leitet die Schmelze besser als der Kristall; so ist der spez. Widerstand $\rho \cdot 10^8$ bei 438,0° 0,648, bei 404,7° 11,69¹¹. Die Verhältnisse bezüglich der Leitfähigkeit sind aber hier weniger beweisend, da man vom metallischen Verhalten schon weiter entfernt ist als bei Ga und Bi.

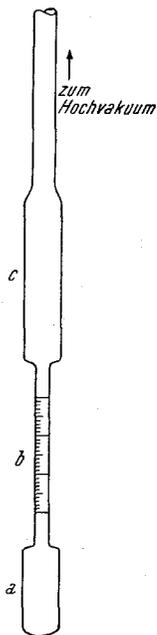


Abb. 1.

1. Messungen an Germanium (*H. Spitzer*).

Über Beobachtungen, da dafür sprechen, daß sich Ge beim Erstarren ausdehnt, ist schon früher¹ berichtet worden; eine zahlenmäßige Bestimmung des Effekts stand jedoch noch aus. Wir haben daher sowohl die Dichte der Schmelze zwischen 960 und 1100°, als auch die Volumenänderung beim Schmelzen gemessen.

a) *Ausgangsmaterial*. Das Ge war aus einem besonders reinen Oxyd der Fa. *Franke*, Frankfurt a. M., durch Reduktion im H₂-Strom und mehrmaliges Umschmelzen unter H₂ hergestellt. Die salzsaure Lösung des GeO₂ bildete ein reinweißes Sulfid, das Material war also arsenfrei. Spektroskopisch¹² wurde nach Beendigung der Messungen ein hoher Reinheitsgrad festgestellt; an Verunreinigungen ließ sich nur Pb (< 0,001%) nachweisen.

b) *Dichtemessungen*. Nach einigen weniger erfolgreichen Vorversuchen bewährte sich die nachstehende Anordnung (vgl. Abb. 1): An das Pyknometer (a) aus Quarz, dessen Kugel bei verschiedenen Versuchen einen Inhalt zwischen 0,6 und 1 cm hatte, war ein graduiertes Meßröhrchen von 2 bis 3 mm Durchmesser (b) angeschmolzen, das oben wiederum ein weiteres Rohrstück (c) enthält. Dieses letztere war über ein langes Quarzrohr mit einem

⁹ *M. Toepler*, *Wiedemanns Ann.* **53**, 343 (1894).

¹⁰ *A. Simek* und *B. Stehlik*, *Collect. Trav. chim. Tchecoslov.* **26**, 304 (1940).

¹¹ Vgl. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Bd. Tellur, S. 212.

¹² Wir verdanken diese Angabe Herrn Dr. *H. Hessling*, Phys.-chem. Institut der Universität Münster.

Schliff mit einer Glasapparatur verbunden, die gestattet, wechselweise hoch zu evakuieren bzw. 1 Atm. hochgereinigten Stickstoff einzudrücken. Das Ge, dessen Menge vorher so bemessen wurde, daß der Meniskus der Schmelze etwa in der Mitte des graduierten Teiles zu erwarten war, wurde in Stücken in *c* gebracht; dann wurde mit der Glasapparatur verbunden, hoch evakuiert und von unten ein elektrisch beheizter Röhrenofen übergeschoben. Das schmelzende Ge blieb zunächst im unteren Teil von *a*; die sehr geringen Oxydmengen reagierten mit der Quarzwand und blieben dort haften; spurenweise schwarze Anflüge dürften auf GeO zurückzuführen sein, eine geringe Menge Ge verdampfte und kondensierte sich oberhalb *c*. Durch Eindrücken von N₂ wurde das Ge in das Pyknometer gedrückt, erneut evakuiert, durch vorsichtiges Klopfen die Bläschen entfernt, erneut N₂ aufgedrückt, wieder evakuiert usw., bis kein Unterschied in der Meniskusstellung zwischen Hochvakuum und 1 Atm. N₂ mehr zu beobachten war. Die Temperatur wurde beim Hereindrücken auf zirka 1100°, bei der Prüfung auf Blasenfreiheit auf zirka 1000° gehalten; sonst traten Störungen auf.

Bemerkt darf werden, daß bei einem Versuch, das Ge in einem evakuierten, abgeschmolzenen Röhrchen

ohne zeitweises Eindrücken von N₂ zu schmelzen und herüberzuschütteln, ein größeres Volumen erhalten wurde; offensichtlich enthielt die Schmelze dabei noch Blasen.

Für die Volumenmessungen war die Lötstelle des Thermoelementes bei *a* mit Pt-Draht angebunden. Das Präparat wurde 10 bis 30 Min. auf eine konstante Temperatur gebracht, der Ofen schnell nach unten gezogen und sofort die Meniskusstellung abgelesen, was nur etwa 3 Sek. erforderte. Dann wurde der Ofen schnell wieder übergeschoben. Bei den Proben 1 und 2 wurde nur die Dichte bei 960°, das heißt dicht oberhalb des Schmelzpunktes ermittelt. Hier konnte jeweils nur eine Beobachtung durchgeführt werden, da trotz des schnellen Abziehens ein Teil der Substanz in der Kapillare erstarrte, ehe der Ofen übergeschoben wurde und genügend heizte. Bei der Probe 3 wurde auch die thermische Ausdehnung annähernd bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden 3 Meßreihen bei steigender und fallender Temperatur durchgeführt, die sich als ausgezeichnet reproduzierbar erwiesen.

Der Meniskus war unterhalb 1000° C konvex (wie Hg), über 1000° eben bzw. leicht konkav. Die Form des Meniskus wurde nach Möglichkeit bei der Volumenauswertung berücksichtigt.

Da nach Beendigung der Messung das Gefäß stets beim Abkühlen platzte, und Ge verlorenging, mußte die Mengenbestimmung aus der Einwaage unter Berücksichtigung der in *c*, wie beschrieben, zurückgebliebenen Anteile erfolgen. Deren Menge war jedoch sehr gering (< 0,1%), so daß es nicht entscheidend war, ob es sich dabei um Ge selbst oder Oxyde handelte.

Das Ergebnis der Messungen gibt Tabelle 2.

Tabelle 2. Dichte von geschmolzenem Germanium.

Nr.	Substanzmenge g kor. für Sublimate	t°	V_t	Dichte
1	8,366	960	1,502	5,570
2	5,545	960	0,995	5,574
3	13,596	960	2,441	5,570
		980	2,443	5,565
		1000	2,447	5,557
		1050	2,458	5,532
		1100	2,470	5,505

Die Dichtemessungen bei 960° stimmen untereinander ausgezeichnet überein; es ergibt sich ein Mittelwert der Dichte von 5,571, das heißt ein Atomvolumen von $13,03_2$ ccm. Die thermische Ausdehnung zeigt Abb. 2. Zwischen 980 und 1100° verläuft sie nahezu linear zur Temperatur. Der Ausdehnungskoeffizient liegt sehr nahe bei $1 \cdot 10^{-4}$ bzw. $100 \cdot 10^{-6}$.

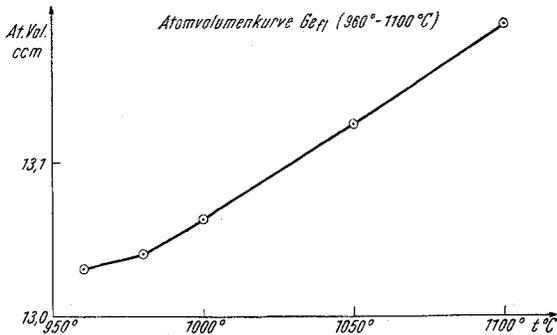


Abb. 2.

Er entspricht also etwa dem von geschmolzenem Ga, Sn und Pb und liegt etwa 5mal so hoch wie der von festem Ge¹³. Wenn auch über den Ausdehnungskoeffizienten geschmolzener Elemente nur wenige und zum Teil stark differierende Werte vorliegen, so ist doch der Unterschied α_{fest} und $\alpha_{\text{geschm.}}$ für Ge auffällig groß, was wiederum für einen wesentlichen Unterschied im Aufbau in den beiden Aggregatzuständen spricht.

Die Volumen—Temperatur—Kurve (Abb. 2) ist, auch wenn man den Wert bei 960° als weniger sicher¹⁴ ansieht, etwas gekrümmt; die Abweichungen von der Linearität sind aber nur unwesentlich größer als die Unsicherheiten der Beobachtung.

c) Die Volumenänderung beim Schmelzen. Von Nütka¹³ ist die Änderung der Gitterkonstanten von festem Ge mit der Temperatur bis 840° gemessen worden. Demnach extrapoliert man für 950° eine Gitterkonstante von 5,686 Å; dies entspricht einem Atomvolumen von 13,92 ccm. Da das Volumen der Schmelze bei 950° 13,03 ccm betragen würde, kontrahiert sich somit das Ge um 0,89 ccm bzw. 6,4% (bezogen auf den kristallisierten Zustand).

Um die Volumenänderung beim Schmelzen noch sicherer ermitteln zu können, haben wir sie zunächst nach der Methode von v. Wartenberg⁷ durch Bestimmung der beim Erstarren herausgedrückten Substanzmenge bestimmt. Wie zu erwarten, hingen die Werte stark

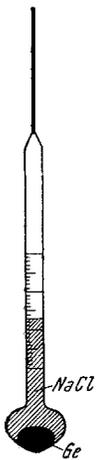


Abb. 3.

¹³ Vgl. H. Nütka, Physik. Z. **38**, 896 (1937).

¹⁴ Er könnte dadurch gefälscht sein, daß kleine Anteile schon fest sind.

von den Abkühlungsbedingungen ab. Die höchsten Werte erhielt man bei schroffem Abkühlen. Die unseres Erachtens zuverlässigste Bestimmung ergab 4,9%.

Schließlich haben wir *pyknometrisch* mit geschmolzenem NaCl als Sperrflüssigkeit die Volumenänderung gemessen. Wir benutzten dazu ein Pyknometer gemäß Abb. 3. In dieses wurde Ge in Stücken und aus der Schmelze erstarrtes NaCl in geeigneten Mengen eingetragen, hoch evakuiert, bei zirka 700° ausgeheizt und im Vakuum abgeschmolzen. Dann wurde der Meniskusstand zwischen 900 und 980° bei steigender und fallender Temperatur beobachtet.

Die größte Schwierigkeit war dabei die, eine Form des Gefäßes zu finden, daß beim Erstarren des Germaniums keine Sprengung der Wand

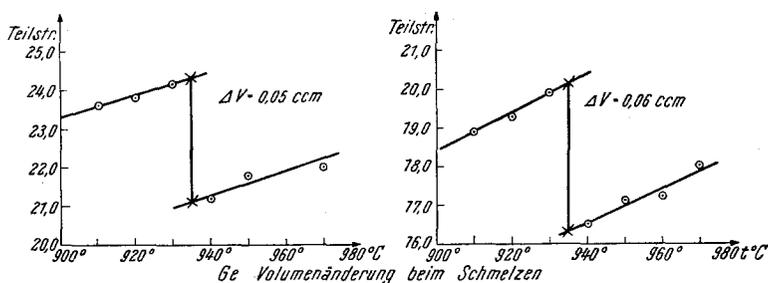


Abb. 4.

eintrat. Dies glückte schließlich bei einer stumpfkegeligen Form, wie es die Abb. 3 andeutet. Die zweite Schwierigkeit lag darin, daß aus nicht ganz klaren Gründen sehr oft Bläschen entstanden. Infolgedessen mußte der größte Teil der Messungen verworfen werden. Zwei einwandfrei verlaufene Versuche zeigt Abb. 4. Diese Versuche ergaben für die Volumenänderung, bezogen auf den Kristall, 5,4 bzw. 5,3%, insgesamt schwankten die Δv -Werte bei diesen Bestimmungen zwischen 4,3 und 6,1%.

Obwohl somit die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Zahlenwerte etwas differieren, ergibt sich aus den einzelnen Beobachtungen ein zuverlässiger Mittelwert von $5,5 \pm 0,5\%$ für die Volumenabnahme beim Schmelzen.

2. Die Dichte von geschmolzenem Tellur (*W. Lingenberg* und *H.-J. Junker*).

Für die Messungen war es entscheidend, daß ein sehr reines Te zur Verfügung stand. Insbesondere störten sehr geringe Oxydmengen, da sie den Meniskus verschmutzten. Zur Reinigung des Te ging man, fußend auf den Erfahrungen von *K. Geiersberger* im Kieler Institut, folgendermaßen vor:

Aus dem Handelsprodukt wurde zunächst das Se in konz. salzsaurer Lösung mit SO_2 ausgefällt, nach dem Verdünnen das Te mit Hydraziniumchlorid. Aus diesem nahezu Se-freien Te wurde das basische Tellurnitrat dargestellt, das mehrfach umkristallisiert wurde¹⁵. Das so gereinigte Te-Nitrat wurde durch Erhitzen auf 400° in das Oxyd überführt, dieses in HCl gelöst und erneut mit Hydrazin reduziert. Dann wurde über P_2O_5 getrocknet und im H_2 -Strom geschmolzen. Da man dabei kein oxydfreies Material erhielt, wurde noch eine fraktionierte Destillation im Hochvakuum in einem Supremaxrohr, das durch Verengungen in mehrere Abteilungen unterteilt war, angeschlossen; dabei soll die Temperatur 460° nicht übersteigen, da sonst Oxyd mit übergeht. Es blieb in der 1. Kammer etwas Oxyd zurück, ein geringer Vorlauf wurde verworfen. Nach der Destillation durch 6 Kammern wurde das Rohr mit dem Te aufgeschnitten. Das in prachtvollen, langen Nadeln in radialer Richtung aufgewachsene Te löste sich gut von der Rohrwand.

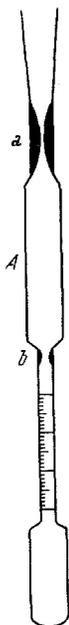


Abb. 5.

Zur Messung diente ein Quarzpyknometer gemäß Abb. 5, die Kugel faßte etwas über 2 ccm. Das Röhrchen hatte eine eingritzte Skala. Der Inhalt bei verschiedenen Skalenmarken war durch Auswägen mit H_2O und Hg bestimmt. Das Te wurde in Stücken in A gebracht, die ganze, schon vorher gut getrocknete Apparatur nach Anschluß des Hochvakuums gut ausgeheizt, bei a abgeschmolzen und ein Quarzstab angeschmolzen. Dann stellte man das Dilatometer auf den Kopf und schmolz das Te. Beim Umkehren des Ofens fließt es dann in das eigentliche Pyknometer, wobei etwa noch vorhandene Verunreinigungen durch eine Kapillare bei b zurückgehalten wurden. Bei einer zweiten Versuchsreihe drückte man das Te mit Stickstoff ein, wie es sich beim Ge bewährt hatte (vgl. S. 633).

Die Volumenmessungen erfolgten dann, wie es beim Ge beschrieben ist, wobei bei der zweiten Reihe noch größere Sorgfalt auf Einhaltung eines konstanten Temperaturbereiches im Ofen und auf sehr rasche Ablesung gelegt wurde. Die Werte der zweiten Reihe verdienen daher etwas mehr Vertrauen als die der ersten.

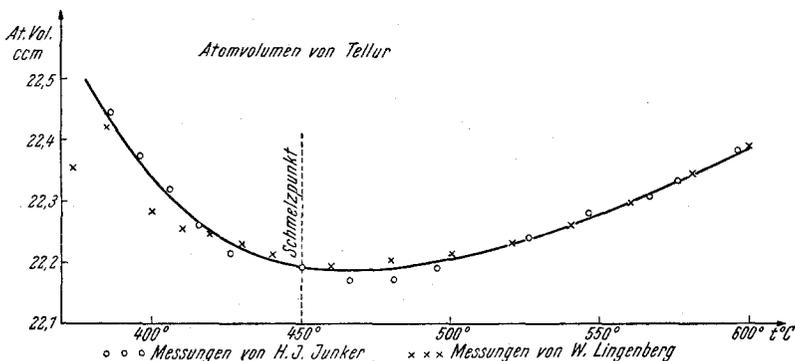
Eigene Auswahl aus den Messungsergebnissen zeigt Abb. 6. Es ergibt sich, daß bei höheren Temperaturen die beiden Meßreihen ausgezeichnet übereinstimmen. Bei Temperaturen $< 400^\circ$, das heißt im unterkühlten Gebiet, liegen die wenigen Punkte, die bei der ersten Reihe aufgenommen waren, in der Mehrzahl deutlich tiefer, sie streuen außerdem erheblich. Offensichtlich ist hier infolge des weniger raschen Arbeitens zum Teil Kristallisation erfolgt.

Aus der Kurve ergibt sich, daß Te in der Schmelze ein Volumenminimum besitzt wie H_2O . Deutlich ist dies allerdings nur zu erkennen, wenn man die unterkühlten Schmelzen mit heranzieht. Der Volumen-

¹⁵ Vgl. dazu O. Hönigschmid, Z. anorg. allg. Chem. 212, 242 (1933).

abfall zwischen 385° und dem Minimum bei etwa 420° beträgt immerhin 0,27 ccm, das heißt 1,2%. Über die Erklärung siehe S. 632.

Einen *Ausdehnungskoeffizienten* anzugeben, hat keinen Sinn, da die Volumen—Temperatur-Kurve auch bei den höchsten Temperaturen, bei denen gemessen wurde, noch deutlich gekrümmt ist. Die an die Kurve bei



hohen Temperaturen gelegte Tangente entspricht etwa einem Ausdehnungskoeffizienten von $\sim 80 \cdot 10^{-6}$.

Tellur zieht sich beim *Erstarren* etwas zusammen; aus der Verschiebung des Meniskus ergibt sich eine *Kontraktion* von etwa 2%; dieser Wert ist aber recht unsicher und soll später genauer bestimmt werden.

Die Untersuchungen wurden ausgeführt im Anorganisch-chemischen Institut der Universität Kiel.

Zusammenfassung.

Nach einer Übersicht über die Erscheinungen beim Übergang von den echten Metallen zu den Nichtmetallen wird gezeigt, daß auf der nichtmetallischen Seite der Grenze zwischen Metall- und Nichtmetallstrukturen besonders weiträumige Gitter vorliegen, die beim Schmelzen durchweg eine Volumenminderung erleiden. Für Germanium werden genauere Zahlenwerte vorgelegt. Tellur, das zwei Stellen von der Grenze entfernt liegt, zeigt insofern ein merkwürdiges Verhalten, als es sich zwar beim Schmelzen noch etwas ausdehnt, aber in der Schmelze ein Volumenminimum zeigt.