

Über die Kristallgitter der Halogenwasserstoffe ¹⁾.

Von A. Reis.

Mit zwei Abbildungen.

Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

(Eingegangen am 8. März 1920.)

1. Vor kurzem ist es gelungen, die Ionisierungsenergien der gasförmigen Halogenwasserstoffe zu berechnen ²⁾; im Anschluß daran ist auch die Frage nach der Natur der kristallisierten Halogenwasserstoffe gestreift worden ³⁾. Gerade bei den Halogenwasserstoffen ist eine Aussage über den Gitterbau von besonderem Interesse; denn bisher ist noch keine sichere Entscheidung dafür gegeben worden, ob hier die chemische Ähnlichkeit mit den Alkalihalogeniden — insbesondere der ionogene Charakter der Bindung — oder die physikalische Ähnlichkeit mit den einfachsten Gasmolekülen von homöopolarer Natur zu den richtigen Annahmen über den Gitterbau leitet. Durch die nachstehenden Überlegungen wird die Frage zugunsten der letztgenannten Annahme entschieden ^{4) 5)}.

An Beobachtungen über die Eigenschaften der festen Halogenwasserstoffe ist außer den Schmelzpunkten kaum etwas vorhanden. Aus Beobachtungen an den verflüssigten Stoffen kann man jedoch zwei Eigenschaften mit ziemlicher Annäherung schätzen, die mit dem Gitterbau in engster Beziehung stehen: die Dichte und die Sublimationswärme. Für festen HCl, HBr, HI können die Dichten zu 1,4, 2,5, 3,2, die Sublimationswärmen zu 3,6, 4,7, 5,0 kcal pro Mol angenommen werden. Es soll nun gezeigt werden, daß es möglich ist,

¹⁾ Der Fluorwasserstoff, dessen Eigenschaften von denen der übrigen Halogenwasserstoffe erheblich abweichen, ist in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

²⁾ Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 679, 1919; Fajans, ebenda, S. 714; Haber, ebenda, S. 750.

³⁾ Fajans, l. c., S. 721; Haber, l. c., S. 759.

⁴⁾ Nach Abschluß der vorliegenden Mitteilung wurde ich durch freundliche Benachrichtigung von Herrn Prof. Born in Kenntnis gesetzt, daß eine im Druck befindliche Abhandlung von M. Born und E. Bormann (Die Elektronenaffinität des Schwefelatoms, diese ZS.) eine kurze Erörterung über die Kristallgitter der Halogenwasserstoffe enthält. Obgleich in den wichtigsten Ergebnissen Übereinstimmung besteht, glaube ich meine ausführliche Auseinandersetzung doch mitteilen zu sollen.

⁵⁾ Herr Prof. Fajans ist, wie er mir freundlichst mitteilte, zu sehr ähnlichen Ansichten über die Natur der festen Halogenwasserstoffe gelangt, die sich ebenfalls auf Betrachtungen über die Dichten, Ionisierungsenergien und Sublimationswärmen gründen.

aus diesen Daten wesentliche Aufschlüsse über den Gitterbau eindeutig abzuleiten.

2. Wäre der Gitterbau der festen Halogenwasserstoffe dem der Alkalihalogenide analog, so müßte man für die Dichten der festen Halogenwasserstoffe bedeutend höhere Werte erwarten.

Tabelle 1. Molekularvolumina in ccm.

KCl 37,7	Na Cl 26,9	Li Cl 20,5	H Cl 26
KBr 43,6	Na Br 34,1	Li Br 25,1	H Br 32
KJ 53,3	Na J 40,9	Li J 33,0	H J 40

Wie vorstehende Tabelle zeigt, nehmen die Molekularvolumina der Alkalihalogenide in der Reihenfolge K-, Na-, Li-Verbindung regelmäßig ab. Der Übergang von Li- zu H-Verbindung müßte um so mehr die gleiche Wirkung haben, da die Abstoßung der Elektronenhülle des positiven Ions hier fortfällt. Die wahrscheinlichen Molekularvolumina der Halogenwasserstoffe sind jedoch größer als die der Li-Halogenide und ungefähr gleich denjenigen der Na-Halogenide. Um die dargelegte Unstimmigkeit zu beheben, müßte man die Dichten der festen Halogenwasserstoffe etwa doppelt so hoch annehmen, als die der verflüssigten, was gänzlich unglaublich ist.

3. Noch beweiskräftiger für die Gitterbauart ist die Beziehung zwischen Molekularvolumen und Ionisierungsenergie. Wir wollen dies nachweisen, indem wir uns zunächst jeder Annahme über die Wirkungsweise der Abstoßungskräfte enthalten und nur die Aussage benutzen, daß die Ionisierungsenergie immer um den Betrag der Abstoßungsarbeit kleiner sein muß als das elektrische Gitterpotential.

Nach Born¹⁾ erhalten wir dann

$$U < \frac{Na}{4\delta},$$

$$\frac{Na}{4\delta} = 44,0 \frac{a}{e^2} \sqrt[3]{\frac{q}{\mu_+ + \mu_-}} \text{ kcal } ^2)$$

$$\frac{a}{e^2} > \frac{U}{44,0} \sqrt[3]{\frac{\mu_+ + \mu_-}{q}}.$$

Für HCl sind einzusetzen: $U = 326 \text{ kcal } ^3)$, $\mu_+ = 1$, $\mu_- = 35,5$, $q = 1,4$. Die Ausrechnung ergibt die Konstante des Gitterpotentials

¹⁾ Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 13, 1919; die Bornsche Bezeichnungweise ist im folgenden genau beibehalten.

²⁾ Die Zahl 44,0 ergibt sich aus $\frac{545}{13,94} \frac{9}{8} = \frac{490}{13,94} \frac{5}{4} = 44,0$.

³⁾ K. Fajans, l. c. **21**, 719, 1919.

für HCl $a > 22,0 e^2$, analog für HJ $a > 23,7 e^2$. Um den für die Alkalihalogenide geltenden Wert $a = 13,94 e^2$ zu bekommen — wobei die Abstoßungsarbeit noch nicht in Anrechnung gebracht ist —, müßte man die Dichte bei HCl viermal größer = 5,6, bei HJ fünfmal größer = 16 annehmen!

4. Die Schwierigkeit, auf die wir hier bei der Übertragung der Bornschen Gittertheorie auf andere heteropolare Verbindungen stoßen, ist nicht eine besondere Eigentümlichkeit des Gitterbaues der Alkalihalogenide. Versuchen wir es mit dem Gitter der Zinkblende, das ebenfalls einem Aufbau aus zwei gleichwertigen Ionen entspricht, so finden wir ein Gitterpotential a , dessen Faktor für einwertige Ionen $\frac{61,2}{4} = 15,3^1)$ beträgt, also gegenüber dem Werte 13,94 für Alkalihalogenide um kaum 10 Proz. erhöht ist²⁾. Im Gitter der Zinkblende ist jedes Atom von vier Nachbaratomen, im Gitter der Alkalihalogenide von sechs Nachbaratomen gleichmäßig umgeben. Bei einem Gitter mit acht Nachbaratomen (zwei einfache Würfelgitter, eines in die Würfelmittelpunkte des anderen gestellt) wäre eine Konstante a des Gitterpotentials vorauszusehen, die nahe bei dem Werte $\frac{13}{4}$ liegt³⁾. Auch eine Verzerrung analoger kubischer Gitter, etwa in rhomboedrische oder tetragonale Formen, hätte bei gleicher Atomzahl im Kubikzentimeter keinesfalls eine Potentialerhöhung zur Folge⁴⁾.

Alle Gitteranordnungen, von denen bisher die Rede war, gehorchen der von Born aufgedeckten Beziehung zwischen Molekularvolumen und Anziehungsarbeit der Ionisierung. Stoffe, die — wie die Halogenwasserstoffe — mit der Bornschen Beziehung in offenbarem Widerspruch stehen, besitzen zweifellos Gitteranordnungen anderer Art, welche einer derartigen Beziehung nicht unterworfen sind. Das geometrische Kennzeichen, das die beiden Arten von Gitteranordnungen unterscheidet, läßt sich genau angeben. Für die Zwecke der vorliegenden Mitteilung können wir uns dabei auf

¹⁾ M. Born und E. Bormann, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 736, 1919.

²⁾ Auf den Vergleich dieser beiden Zahlen hat mich Herr Geh.-Rat Haber freundlichst aufmerksam gemacht.

³⁾ Diese Anordnung enthielte nur ein Ion jedes Vorzeichens im Elementarwürfel gegen vier bei Alkalihalogeniden und Zinkblende. Bei gleichem Molekularvolumen verhalten sich bei den Gittern mit 4, 6 und 8 gleichberechtigten Nachbaratomen die Atomabstände wie $\frac{\sqrt{3}}{2} : 1 : \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{2} = 0,866 : 1 : 1,091$.

⁴⁾ Einen weiteren Hinweis auf die geringen Unterschiede der Gitterpotentiale liefert die Geringfügigkeit der Umwandlungswärmen polymorpher Modifikationen von Salzen, deren Größenordnung hundertmal kleiner ist als die der Ionisierungsenergien.

solche Gitterbauarten beschränken, bei denen alle Atome gleichen Vorzeichens der elektrischen Ladung kristallographisch gleichwertig sind, also durch Deckoperationen ineinander übergeführt werden können¹⁾. Von diesen Gitteranordnungen gehorchen der Bornschen Beziehung diejenigen, in welchen für jedes Atom alle unmittelbar benachbarten Atome gleichberechtigt sind²⁾. Ist hingegen jedes Atom von seinen Nachbarn nicht in gleichmäßiger Weise — vor allem nicht in gleichen Abständen — umgeben, kommen also zwischen unmittelbaren Nachbaratomen größere und kleinere Abstände vor, dann besteht keine eindeutige Beziehung zwischen Anziehungsarbeit der Ionisierung und Molekularvolumen, sondern beide können gleichzeitig beliebig hohe Werte annehmen. Denn wenn die Atomabstände einigermaßen verschieden sind, hängt die Anziehungsarbeit fast nur von den kleinsten Atomabständen ab, während der Einfluß der größeren Atomabstände auf das Molekularvolumen voll erhalten bleibt.

Die beiden soeben gekennzeichneten Gitterarten werden im folgenden kurz als solche mit gleichen bzw. ungleichen Atomabständen bezeichnet³⁾.

5. Nach den obigen Ausführungen können Gitter, die sich der Bornschen Beziehung nicht fügen, nur solche mit ungleichen Atomabständen sein. Sämtlichen Gittern dieser Art muß notwendig eine der beiden nachstehend gekennzeichneten Bauweisen zukommen. Erstens kann die Befreiung von der zwangsläufigen Verknüpfung zwischen Molekularvolumen und Anziehungsarbeit dadurch erreicht werden, daß die unbegrenzte Aufeinanderfolge gleicher kleinster Atomabstände nur längs Geraden oder innerhalb von Ebenen statt hat, die voneinander

¹⁾ In chemischer Ausdrucksweise bedeutet dies die Beschränkung auf binäre Verbindungen unter Ausschluß derjenigen Selbstkomplexbildungen, in denen bestimmte Atome als Zentralatome eine Sonderstellung einnehmen.

²⁾ Zu dem Begriff der unmittelbar benachbarten Atome gelangen wir auf folgende Weise. Wir verbinden irgend ein Atom mit allen umgebenden Atomen durch Gerade und legen durch deren Mitten, senkrecht zu ihnen, Ebenen. Wir suchen das kleinste Polyeder auf, das durch die Ebenen um das Ausgangsatom gebildet wird und bezeichnen alle Ebenen, die an dem Polyeder mit einer Fläche beteiligt sind. Die Nachbaratome, die den bezeichneten Ebenen zugeordnet sind (sie decken sich mit den Spiegelbildern des Ausgangsatoms an den bezeichneten Ebenen), nennen wir unmittelbare Nachbarn des Ausgangsatoms.

Als gleichberechtigte Nachbaratome bezeichnen wir solche, deren Verbindungsstrecken mit dem Ausgangsatom durch Deckoperationen ineinander übergeführt werden können.

³⁾ Es ist im Auge zu behalten, daß damit stets Abstände von unmittelbar benachbarten Atomen im oben definierten Sinne gemeint sind.

größere Abstände einhalten. Solche Gitter werden einigen Elementen zugeschrieben; das Atomgitter des Graphits enthält nach Debye und Scherrer¹⁾ dicht besetzte Ebenen in größerem Abstände, das des rhombischen Schwefels nach Bragg²⁾ dicht besetzte Gerade in größerem Abstände. Zweitens kann die Aufeinanderfolge der kleinsten Atomabstände nach allen Richtungen durch größere Atomabstände unterbrochen sein. Die letztere Kennzeichnung stimmt genau überein mit der in einer vorangehenden Mitteilung³⁾ gegebenen Definition der Molekülgitter. Es ist klar, daß es eine dritte Möglichkeit, von der Bornschen Beziehung loszukommen, nicht geben kann. Damit ist der zwingende Nachweis erbracht, daß heteropolare Verbindungen, deren Ionisierungsenergie die nach dem Bornschen Schema aus dem Molekularvolumen berechnete erheblich übersteigt, entweder Molekülgitter oder Gitter des Graphit-Schwefeltypus besitzen müssen.

6. Während die beiden gekennzeichneten Gitterarten mit „ungleichen Atombeständen“ die Freiheit von der Bornschen Beziehung gemeinsam haben, sind sie voneinander durch eine wesentliche geometrische Eigenschaft unterschieden: durch die Beziehung zwischen den größeren und kleineren Atomabständen und dem Molekularvolumen. Läßt man nämlich bei festgehaltenem Werte des Molekularvolumens die kleineren Atomabstände unbegrenzt zusammenschrumpfen, so streben die größeren Atomabstände bei den Molekülgittern einem bestimmten Grenzwerte zu, bei dem Graphit-Schwefeltypus wachsen sie unbegrenzt. Um bestimmte Vorstellungen zu gewinnen, wollen wir berechnen, welche Werte die kleineren und größeren Atomabstände (r und R) unter verschiedenen Gitterannahmen erhalten.

Wenn wir alle Punkte eines einfachen Würfelgitters in der Weise mit HCl-Molekülen besetzen, wie es Fig. 1⁴⁾ andeutet, so ist im Grenzfall $r = 0$:

$$R = \sqrt[3]{\frac{V}{N}} = \sqrt[3]{\frac{26}{6,06 \cdot 10^{25}}} \text{ cm} = 3,5 \text{ \AA},$$

und z. B. für

$$\begin{aligned} r &= 1 \text{ \AA}, \\ R &= 3 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Das Modell der Fig. 1 ist hier nur als Beispiel gewählt, um die Eigenschaften der Molekülgitter zu veranschaulichen. Legen wir dem Bau eines HCl-Molekülgitters andere Annahmen zugrunde, so erhalten wir für $r = 0$ und $r = 1 \text{ \AA}$ sehr ähnliche Zahlenwerte von R wie

¹⁾ Phys. ZS. 18, 291, 1917.

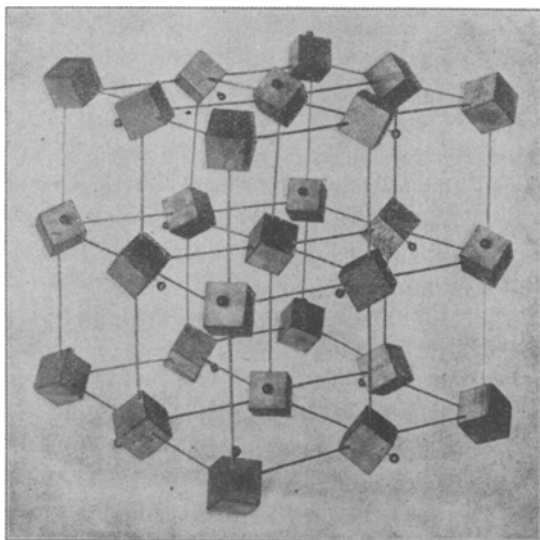
²⁾ ZS. f. anorg. Chem. 90, 270, 1915.

³⁾ Diese ZS. 1, 204—220, 1920.

⁴⁾ Die Würfel auf Fig. 1 stellen Cl-Ionen, die Kugeln H-Kerne dar.

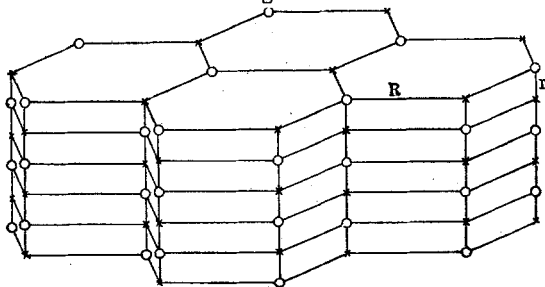
oben. Der Zahlenwert $R \sim 3 \text{ \AA}$ ist etwa derjenige, der nach unseren sonstigen Erfahrungen für zwischenmolekulare Atomabstände zu erwarten ist.

Fig. 1.



Wir wollen nun Beispiele für die andere Bauart betrachten. Fig. 2 veranschaulicht ein Gitter, das aus dichtbesetzten Geraden gebildet wird, die voneinander größere Abstände (R) aufweisen. Die

Fig. 2.



zugrunde liegenden Annahmen sind so gewählt worden, daß R möglichst klein ausfällt. (Jeder Punkt von drei Nachbarn größeren Abstandes gleichmäßig umgeben.) Hier besteht zwischen den kleineren und größeren Atomabständen die Beziehung

$$V = \frac{3\sqrt{3}}{2} N r R^2.$$

Für r können wir einen oberen Grenzwert aus der Ionisierungsenergie berechnen. Das Potential einer abwechselnd mit positiven und negativen Ladungen in gleichen Abständen besetzten Geraden beträgt nach Madelung¹⁾ 2,767, bezogen auf den Abstand gleichnamiger Ladungen. Das Potential unseres Raumgitters kann, weil R ein mehrfaches von r , nur sehr wenig größer sein; wir setzen es gleich 2,8. Bezogen auf den Abstand ungleichnamiger Ladungen wird der Wert 1,4. Die Abstoßungsarbeit muß infolge des niedrigen Symmetriegrades unserer Anordnung mindestens ein Fünftel der Ionisierungsenergie betragen. Wir setzen demnach²⁾:

$$U \approx Ne^2 \frac{1,4}{r} \frac{4}{5},$$

$$U = 326 \text{ kcal}, \quad Ne^2 \cdot 2,388 \cdot 10^{-11} = 330 \cdot 10^{-8} \text{ kcal},$$

$$r \approx 1,1 \text{ Å},$$

$$R \geq 3,9 \text{ Å}.$$

Der Wert 3,9 Å für die Atomabstände der größeren Art bei HCl und der entsprechende Wert 4,8 Å bei HJ sind bereits ganz unwahrscheinlich hoch; alle anderen Bauarten mit „dicht besetzten Geraden“ würden noch größere Werte von R ergeben.

Zu noch viel größeren Werten von R führt die Annahme dicht besetzter Ebenen. Die am wenigsten dicht besetzten Ebenen und daher die kleinsten Werte von R liefert die Annahme der Bauart des Graphitgitters, bei dem jedes Atom in der Ebene nur drei unmittelbare Nachbarn hat. Die Ausrechnung ergibt

$$V = \frac{3\sqrt{3}}{2} Nr^2 R,$$

$$r \approx \frac{330 \cdot 10^{-8}}{326} \cdot 1,5 \cdot \frac{4}{5} \text{ cm}^3),$$

$$r \approx 1,2 \text{ Å},$$

$$R \geq 11 \text{ Å}.$$

Die Berechnung der Zahlenwerte hat also zu dem Schlusse geführt, daß die „größeren Atomabstände“ nur bei Annahme von Molekül-gittern mit der Erfahrung verträglich sind, für die anderen Annahmen jedoch unwahrscheinlich hohe Werte ergeben.

¹⁾ Phys. ZS. 19, 531, 1918.

²⁾ Vgl. M. Born, l. c., S. 14.

³⁾ Das Madelung'sche Potential — bezogen auf den Abstand ungleichnamiger Ladungen — beträgt für die „Gerade“ (zwei Nachbarladungen) 1,384, für das quadratische Gitter (vier Nachbarladungen) 1,612; für das Gitter einer Graphitfläche“ (drei Nachbarladungen) kann es von 1,5 nicht weit entfernt sein.

7. Aus der gewonnenen zahlenmäßigen Vorstellung der verschiedenen Gitterbauarten können wir noch ein anderes wesentliches Ergebnis ableiten. Denken wir uns die bisher betrachteten Gitter mit „ungleichen Atomabständen“ zerlegt, indem alle „größeren Atomabstände“ unbegrenzt vergrößert werden, die „kleineren Atomabstände“ jedoch unverändert bleiben, so muß die Arbeit, die wir zu dieser Operation aufzuwenden haben, im Vergleich mit der gesamten Ionisierungsenergie des Gitters in allen Fällen sehr gering sein. Denn die Anziehungsarbeit der ungleichnamigen Ladungen, die wir zu überwinden haben, ist an sich infolge der größeren Abstände vergleichsweise klein und wird außerdem durch die Abstoßungsarbeit der gleichnamigen Ladungen, die den ungleichnamigen gemäß der Voraussetzung sehr nahe stehen, zum weitaus größten Teile kompensiert. Die inneren Energieverhältnisse derjenigen Gitterbestandteile, die bei der Zerlegung in ihrem inneren Zusammenhange erhalten bleiben, weil ihre Atome durch Abstände der kleineren Art verbunden sind, können durch die Zerlegung nur sehr unbedeutend geändert werden.

Die beschriebene Zerlegung hat nun im Falle der Molekül-gitter — und nur in diesem — einen einfachen Sinn: sie ist identisch mit der Sublimation des Stoffes. Wir sind so mit Notwendigkeit zu dem Satze gelangt: Bei heteropolaren Verbindungen, die Molekül-gitter bilden, ist die Sublimationswärme ein sehr kleiner Bruchteil der Ionisierungsenergie, wenn die zwischenmolekularen Atomabstände ein Mehrfaches der innermolekularen ausmachen.

Bei Ionengittern vom Graphit-Schwefeltypus bleibt hingegen das Verhältnis der Sublimationswärme zur Ionisierungsenergie immer in der Größenordnung 0,2, solange die Abstoßungsarbeit im Gitter und im Molekül jeweils einem Fünftel der Ionisierungsenergie gleichgesetzt wird¹⁾. Die Annahme eines Gitterbaues dieser Art für einen Stoff von der kleinen Sublimationswärme des HCl würde notwendigerweise die Annahme verlangen, daß die Abstoßungsarbeit im isolierten Molekül einen bedeutend größeren Bruchteil der Ionisierungsenergie ausmacht als im Gitter, d. h. das Cl-Ion bei der Sublimation des HCl eine starke Deformation erfährt. Durch eine derartige Annahme ließe sich die Ionisierungsenergie des Gasmoleküls auf einen höheren Wert bringen, der jedoch zur Ionisierungsenergie des Gitters in keiner direkten Beziehung stünde, sondern völlig von den besonderen Eigenschaften des Moleküls abhinge. Die Annahme von Molekül-gittern

¹⁾ Über die Berechnung des Verhältnisses von Sublimationswärme und Ionisierungsenergie siehe die vorangehende Mitteilung.

erweist sich auch in diesem Punkte unvergleichlich überlegen; sie läßt allgemein voraussehen, daß gerade diejenigen Stoffe, die sich von den typischen Salzen durch Nichterfüllung der Bornschen Beziehung unterscheiden, gleichzeitig durch viel kleinere Sublimationswärmen gekennzeichnet sind.

8. Es ist interessant, die Eigenschaften der festen Halogenwasserstoffe untereinander zu vergleichen. Tabelle 2 enthält die Sublimationswärmen¹⁾ (D), die Ionisierungsenergien²⁾ (U) und deren Quotienten. Mit steigender Ordnungszahl des Halogens zeigen die Ionisierungsenergien eine sehr geringe Abnahme³⁾, die Sublimationswärmen eine Zunahme, die relativ bedeutend größer, absolut jedoch viel kleiner ist als die Abnahme der Ionisierungsenergien.

Tabelle 2.

	D	U	D/U
	kcal	kcal	Proz.
H Cl	3,6	326	1,1
H Br	4,7	315	1,5
H J	5,0	305	1,7

Für die Molekularvolumina der festen Halogenwasserstoffe (Tab. 1) muß ein ähnliches Anwachsen mit steigender Ordnungszahl des Halogens angenommen werden, wie es für die Molekularvolumina der flüssigen Halogenwasserstoffe bei ihren Siedepunkten beobachtet ist ($V_{Kp} = 30,8, 37,5, 45,5$ ccm für H Cl, H Br, H J).

Es läßt sich mit großer Bestimmtheit voraussagen, daß sowohl die innermolekularen als auch die zwischenmolekularen Abstände der festen Halogenwasserstoffe mit steigender Ordnungszahl wachsen müssen.

9. Nach den vorstehenden Ausführungen kann es nicht zweifelhaft sein, daß die Gitter der festen Halogenwasserstoffe typische Molekülgitter darstellen, in denen die zwischenmolekularen Distanzen ein Mehrfaches der innermolekularen betragen.

Im Zusammenhange mit dieser Feststellung mag eine Folgerung erwähnt werden, auf deren nähere Ausführung hier verzichtet werden soll. Der Aufbau eines Molekülgitters aus H-Kernen und Halogenionen hat eine stark unsymmetrische Struktur der Halogen-

¹⁾ Die Werte sind dem Handbuch von Abegg entnommen.

²⁾ Fajans, l. c., S. 719.

³⁾ Auf die Bedeutung dieses Umstandes für die Erkenntnis des Molekülbaues der Halogenwasserstoffe hat Fajans hingewiesen (l. c., S. 721).

ionen im Molekül zur notwendigen Voraussetzung; aus einwertigen positiven und negativen Ionen, die sämtlich höhere Symmetrie behalten sollen, lassen sich nur Ionengitter aufbauen. Beim Eintritt in das Halogenwasserstoffmolekül muß daher das Halogenion eine starke Deformation erfahren; für die Deformationsarbeit lassen sich untere Grenzwerte aus den Gittereigenschaften ermitteln. Da die Struktur der Halogenwasserstoffmoleküle vom Aggregatzustand wenig abhängt, gilt das oben Gesagte für den gasförmigen und den verflüssigten Zustand, ebenso wie für den kristallisierten.

Der Begriff der Ionendeformation ist vor kurzem von Haber in die Theorie der Molekularstruktur eingeführt und gerade am Beispiel des Chlorwasserstoffs zahlenmäßig behandelt worden¹⁾. Der Nachweis und die Berechnung der Deformation beruht dort auf der Beziehung zwischen der Ionisierungsenergie und dem — aus dem ultraroten Spektrum quantentheoretisch ermittelten — Kernabstand. Es erscheint wertvoll, daß die fundamentale Hypothese der Ionendeformation aus dem Molekülgitterbau eine neue Ableitung erhält, die von Quantenansätzen unabhängig ist.

Zusammenfassung.

1. Bei den Halogenwasserstoffen gehorcht die Beziehung zwischen Ionisierungsenergie und Molekularvolumen nicht dem von Born für Alkalihalogenide angegebenen Schema; sie ist ebensowenig mit der Annahme von Atomionengittern anderer Bauart vereinbar, sondern führt notwendig zur Annahme von Molekülgittern.

2. Der innere Zusammenhang zwischen den hohen Ionisierungsenergien und den niedrigen Sublimationswärmen der Halogenwasserstoffe kann nur durch Annahme von Molekülgittern wieder gegeben werden.

3. Aus dem Gitterbau der festen Halogenwasserstoffe folgt notwendig eine stark unsymmetrische Struktur der Halogenionen in den Molekülen der Halogenwasserstoffe.

¹⁾ Haber rechnet zunächst mit der Verschiebung des „Kernes“ (Atomrestes) gegen die äußerste Elektronenhülle, erwähnt jedoch auch die Möglichkeit anderer Deformationen.