

Die Ionengröße und die Gitterenergie der Alkalihalogenide.

Von K. Fajans und K. F. Herzfeld.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juli 1920.)

1. Einleitung: Bei der Anwendung der von M. Born und A. Landé¹⁾ gegebenen Theorie der aus Ionen aufgebauten Kristallgitter wurden bis jetzt zwei Arten von Kräften berücksichtigt: Die zwischen den Überschußladungen der Ionen entgegengesetzten Vorzeichens wirkende Anziehung, deren Potential entsprechend dem Coulombschen Gesetz umgekehrt proportional der ersten Potenz der Entfernung der Ionenmittelpunkte sich ändert und die zwischen den restlichen Neutralteilen der Ionen (vgl. weiter unten) wirkenden Abstoßungskräfte, die mit einer höheren Potenz der Entfernung abnehmen. Die potentielle Energie des Gitters wurde in der Form geschrieben²⁾

$$\frac{m}{r} - \frac{q}{r^n}. \quad (1)$$

Ursprünglich wurde auf Grund der Annahme, daß die Ionen Ringgebilde vorstellen, bei dem Abstoßungspotential mit der $n = 5$. Potenz gerechnet und es konnten dabei unter gewissen Voraussetzungen die richtigen Kristalldimensionen mit leidlicher Genauigkeit wiedergegeben werden. Nachdem aber die Berechnung der Kompressibilität³⁾ der Kristalle ergeben hatte, daß bei Alkalihalogeniden das Abstoßungspotential ungefähr mit der $n = 9$. Potenz der Entfernung variiert, hat Born⁴⁾ bei der Berechnung der Gitterenergie⁵⁾ der Kristalle nach der Formel⁶⁾

$$U = K \frac{n-1}{n} \cdot \frac{1}{r} \quad (1')$$

¹⁾ Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1918, S. 1048.

²⁾ Wir rechnen dem thermochemischen Brauch entsprechend die potentielle Energie der Anziehung positiv. m und q sind Konstanten, r ist, wie in der vorhergehenden Arbeit von K. Fajans u. H. Grimm, ZS. f. Phys. **2**, 299—307, 1920, der Abstand zwischen den nächstbenachbarten entgegengesetzt geladenen Ionen.

³⁾ Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 210, 1918.

⁴⁾ Ebenda **21**, 13, 1919.

⁵⁾ Unter Gitterenergie wird hier mit Born die Abnahme der Gesamtenergie verstanden, die bei der Bildung des Kristalls aus unendlich entfernten Ionen stattfindet.

⁶⁾ K ist eine für alle Alkalihalogenide gleiche Konstante; wird U in kcal gemessen, so beträgt $K = 5,76 \cdot 10^{-6}$, vgl. Abschnitt 4.

für alle Alkalihalogenide¹⁾ mit dieser Potenz gerechnet. Die sich dabei ergebenden thermochemischen Konsequenzen stimmten in erster Annäherung mit der Erfahrung befriedigend überein²⁾.

Bei der eingehenden Prüfung der Theorie zeigten aber folgende Tatsachen, daß man mit einer für alle Alkalihalogenide genau gleichen Potenz des Abstoßungspotentials nicht auskommen kann.

I. Wie aus dem Abschnitt 5 ersichtlich wird, ergibt sich aus der Kompressibilität die Potenz n für Natriumsalze um etwa $1\frac{1}{2}$ Einheiten niedriger als für Kaliumsalze.

II. Nimmt man für Natrium- und Kaliumsalze $n = 9$ an, so soll, wie F. Haber³⁾ unter Heranziehung der Ionisierungsenergie der Metaldämpfe geschlossen hat, die Formel (1') für die Gitterenergie der Na-Salze etwa um 8 kcal/Mol zu große Werte ergeben, wenn die der K-Salze als richtig angenommen werden. Nach Fajans und K. Sachtleben⁴⁾ beträgt diese Diskrepanz bei den Chloriden 5 ± 4 , bei den Fluoriden 9 ± 4 kcal.

Eine mögliche Ursache dieser Abweichungen ergibt sich sofort bei näherer Betrachtung der Bornschen Theorie⁵⁾ der kubischen Ionenmodelle. Nach ihr stellen die äußersten Elektronenhüllen sowohl der Halogen- als auch der Alkaliionen⁶⁾ Kuben vor, in deren acht Ecken je ein Elektron sich befindet. Haben nun das Na- bzw. das K-Ion die Kernladung 11 bzw. 19 und als einfach positiv geladene Ionen 10 bzw. 18 Elektronen, so müssen die über die Zahl 8 überschüssigen 2 bzw. 10 Elektronen innere Ringe und Hüllen bilden, die man bei der Betrachtung der Wirkung der Ionen nach außen in erster Annäherung zum Kern rechnen darf. Die positiven Ionen kann man somit als Gebilde betrachten, bestehend aus einem Kern mit der Ladung 9 und aus 8 äußeren Elektronen; entsprechend weisen die negativen Halogenionen innerhalb des äußeren Elektronenkubus einen Kern mit der Ladung 7 auf. Diese Kernladungen 9 und 7 kann man sich nun weiter zerlegt denken in $8 + 1$ positive bzw. 8 positive und 1 negative Ladung, so daß die Ionen als neutrale Kuben mit einer überschüssigen positiven bzw. negativen Kernladung angesehen werden können. Die elektrostatische Wirkung zweier solcher Ionen aufeinander kann man mit Born in folgende Summanden zerlegen:

¹⁾ Mit Ausnahme der Lithiumsalze.

²⁾ K. Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 539; F. Haber, ebenda, S. 750.

³⁾ Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1919, S. 992.

⁴⁾ ZS. f. Elektrochem. 1920.

⁵⁾ M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 280, 1918.

⁶⁾ Mit Ausnahme des Lithiumions.

I. Die anziehende Wirkung der überschüssigen entgegengesetzten Kernladungen nach dem Coulombschen Gesetz.

II. Die abstoßende Wirkung der neutralen Kuben aufeinander, deren Potential, wie Born zeigte¹⁾, bei Reihenentwicklung mit einem Gliede

$$c' \frac{k^4 \cdot a^4}{r^9} \quad (2)$$

beginnt, wo k und a die Radien der um den Kation- bzw. den Anionkubus umschriebenen Kugeln sind, während r der Abstand zwischen den Mittelpunkten der Ionen bedeutet. Die Konstante c' hängt von der gegenseitigen Lage der Kuben ab.

III. Die Wirkung der überschüssigen Kernladungen auf den neutralen Teil des anderen Ions, deren Potential mit einem Glied von der Form²⁾

$$c'' \frac{k^4}{r^5} \quad \text{bzw.} \quad c'' \frac{a^4}{r^5}$$

beginnt. Das Vorzeichen und die Größe der Konstante c'' hängt wiederum von der Lage der punktförmigen Ladung in bezug auf den Kubus ab. Stehen z. B. zwei Kuben parallel zueinander und geht die die zwei Kerne verbindende Gerade durch die Mitte der Kubusflächen, so ist, wie man durch Rechnung leicht findet, die Wirkung der punktförmigen überschüssigen Ladung des einen Ions auf den neutralen Kubus des anderen Ions dem Vorzeichen nach gleich der Wirkung dieser Ladung auf den positiven Kern des neutralen Kubus, d. h. die überschüssige positive Ladung des Kations stößt den neutralen Kubus des Anions ab, die überschüssige negative Ladung des Anions zieht den neutralen Kubus des Kations an. Wie man aus der Formel (3) sieht, heben sich diese Wirkungen nur dann auf, wenn $a = k$ ist, sonst kommt, wie Born hervorgehoben hat, in den Ausdruck für das Potential ein Glied von der Form³⁾

$$c'' \frac{k^4 - a^4}{r^5} \quad (3)$$

hinzu. Qualitativ ist sofort einzusehen, daß man hoffen konnte, durch Berücksichtigung dieses Gliedes die oben erwähnten zwei Unstimmigkeiten zu beheben, die der Vergleich der Kaliumsalze mit den Natriumsalzen ergab. Der Einfachheit halber sei ein fiktives Kaliumhalogenid KX , in dem $k_K = a_X$ ist, mit dem entsprechenden Natrium-

¹⁾ l. c. Formel (23).

²⁾ l. c. Formel (4).

³⁾ Das positive Vorzeichen entspricht der Anziehung.

halogenid verglichen. Da $k_K > k_{Na}$ ist, wird $k_{Na} < a_X$. Das Glied (3) verschwindet für das KX, das Potential der Abstoßung hängt für dieses Salz nur von dem Glied (2) ab. Dann gilt die Potenz $n = 9$ auch in Gl. (1'). Für NaX kommt jedoch das Glied (3) als zusätzliches Abstoßungspotential mit der 5. Potenz hinzu, die „mittlere Potenz“ wird erniedrigt, was in Übereinstimmung mit der unter I besprochenen Tatsache steht. Auch die Gitterenergie wird für NaX kleiner, als der Gl. (1') für $n = 9$ entspricht. Das ist sowohl daraus ersichtlich, daß U mit Verkleinerung von n fällt, als auch daraus, daß die zusätzliche Abstoßung nach (3) eine Verminderung der Gitterenergie bedingt.

Eine quantitative Verwertung des Gliedes (3) war aber nicht möglich, solange man nicht über die Größen k und a , d. h. über die wirklichen Dimensionen der Ionenkuben orientiert war. Wir haben deshalb letzteres Problem einer eingehenden Behandlung vom Standpunkte der kubischen Ionenmodelle unterzogen, in der Hoffnung, auch die in der vorhergehenden Arbeit von Fajans und Grimm¹⁾ besprochenen empirischen Gesetzmäßigkeiten, die zwischen den Molekularvolumina der verschiedenen Alkalihalogenide bestehen, auf ihre tieferen Ursachen zurückführen zu können. Daß man auch bei der Behandlung des letzteren Problems nicht mit dem einen Coulombschen Anziehungs- und dem einen Abstoßungsglied (2) des Potentials auskommen kann, schien die im Falle der Gleichheit der Kristallstruktur der Rubidium- und Cäsiumsalze sehr merkwürdig erscheinende Tatsache zu zeigen, daß die zwei verschiedenen großen Ionen Rb^+ und Cs^+ mit einem fiktiven Halogen Y (zwischen F und Cl) Salze von genau dem gleichen Volumen²⁾, also auch dem gleichen Abstand r zwischen benachbarten Ionen ergeben müßten. Wenn auch die nähere Auswertung der Koeffizienten c' und c'' gezeigt hat, daß die Theorie nicht imstande ist, dem betrachteten Verhalten von Rb und Cs gerecht zu werden (vgl. Abschnitt 3), ist es doch von Interesse darauf hinzuweisen, daß im Falle der Gültigkeit anderer Koeffizienten die Berücksichtigung des Gliedes (3) eine solche Singularität möglich erscheinen läßt. Denken wir uns zwei etwas verschiedene Kationen mit dem gleichen Anion, und zwar soll $k_1 > k_2 > a$ sein, wie es z. B. für den Fall des Cs, Rb³⁾ und des fiktiven Halogens Y nach

¹⁾ I. c.

²⁾ I. c., Abschnitt 3.

³⁾ Inwieweit noch die Annahme von acht Elektronen in der äußersten Hülle der zu den großen Perioden des periodischen Systems gehörenden Ionen des Rb, Cs, Br und J berechtigt ist, muß dahingestellt bleiben.

Abschnitt 3 in der Tat zutrifft. Infolge der Gleichheit von r ist die Coulombsche Anziehung für CsY und RbY gleich. Die Abstoßung laut dem Gliede (2) ist für k_1 größer, das Glied (3) ergibt in beiden Fällen Anziehung, die aber wiederum für k_1 größer ist als für k_2 , so daß ein Ausgleich mit der stärkeren Abstoßung und somit Gleichgewicht in beiden Fällen prinzipiell möglich erscheint.

2. Allgemeiner Ausdruck für die potentielle Energie der Alkalihalogenide. Den weiteren Berechnungen liegen folgende Voraussetzungen zugrunde:

I. In den Gittern kehren sich die nächstbenachbarten parallel zueinander stehenden Ionenkuben ihre Flächen symmetrisch zu.

II. Die Betrachtung gilt für den absoluten Nullpunkt der Temperatur, so daß Bewegungen der ganzen Kuben nicht berücksichtigt werden.

III. Die Elektronen werden als ruhend in den Eckpunkten der Kuben und die Kuben als undeformiert¹⁾, d. h. ein bestimmtes Ion in allen Gittern als gleich groß angenommen.

IV. Die Anordnung der im Innern der äußersten Kuben befindlichen Elektronen wird nicht berücksichtigt, sondern diese werden dem Kern zugerechnet und somit die Kationen (vgl. Einleitung) als neutrale Kuben mit einer überschüssigen zentralen positiven, die Anionen entsprechend mit negativer Ladung versehen betrachtet.

V. Während für die Coulombsche Wirkung der punktförmigen Überschußladungen das Madelung-Bornsche Gitterpotential eingesetzt wird, wurde bei den übrigen mit einer höheren Potenz der Entfernung abnehmenden Kräften die Wirkung jedes Ions nur auf die es unmittelbar umgebenden 26 Ionen in Rechnung gezogen. Die Reihenentwicklung wird bei dem Gliede mit der 9. Potenz abgebrochen, bei den Wirkungen IIa, β und γ bereits bei dem Glied mit der fünften Potenz.

Die Vernachlässigung der inneren Struktur der Kuben (IV) und besonders die Nichtberücksichtigung der zurzeit noch nicht genau zu übersehenden Bewegungen der Elektronen bedingen, daß die in dieser Arbeit für die Dimensionen der Ionen erhaltenen Resultate keinen Anspruch erheben können, als endgültige Lösung des Problems zu gelten. Wie uns aber Herr Thirring freundlichst mitgeteilt hat, würde z. B. im Falle der Bewegungen der Elektronen, wie sie etwa

¹⁾ Die in der interessanten Arbeit von W. Schottky (Phys. ZS. 21, 232, 1920) geforderte Deformation der Ionen ist noch nicht berechenbar.

in den Würfelringatomen nach Landé¹⁾ anzunehmen wären, der Koeffizient im Glied (2) nur um 20 Proz. geändert werden, so daß die in der 4. Potenz vorkommenden Ionengrößen k und a eine nur geringe Änderung erfahren würden. Wir halten es deshalb für lohnend, die Rechnung unter den vereinfachten Annahmen durchzuführen, um wenigstens in erster Annäherung über die wirklichen Ionendimensionen und besonders über ihre Abstufung bei verschiedenen Ionen orientiert zu sein.

Es sei nochmals erwähnt, daß dem thermochemischen Gebrauch gemäß die nach außen abgegebene Energie positiv gerechnet wird, so daß die potentielle Energie der elektrischen Anziehung mit positivem, die der Abstoßung mit negativem Vorzeichen angegeben wird.

Es werden, wie in der Einleitung, der Abstand der Mittelpunkte zweier nächstbenachbarter ungleichnamigen Ionen mit r , der Radius der dem Elektronenkubus umschriebenen Kugel beim Anion mit a , beim Kation mit k bezeichnet. Dann setzt sich die gesamte potentielle Energie des Gitters, dividiert durch die Anzahl Paare Anion + Kation, aus folgenden Teilen zusammen:

I. Die potentielle Energie der positiven Überschußladung des Kations und der negativen des Anions²⁾

$$\frac{1,742e^2}{r}. \quad (4)$$

IIa. Die potentielle Energie des neutralen Würfels des Kations auf die Überschußladungen der anderen Ionen³⁾. Hierbei wird die Entwicklung weiter getrieben als bei Born, nämlich bis zum Glied mit $\frac{1}{r^9}$. Es ist das Potential eines Würfels auf eine Punktladung⁴⁾

$$k^4 \frac{e^2}{r^5} \sum P_4 + k^6 \frac{e^2}{r^7} \sum P_6 + k^8 \frac{e^2}{r^9} \sum P_8. \quad (5)$$

¹⁾ A. Landé, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 653, 1919.

²⁾ Vgl. M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 14, 1919, Formel (5). Dort ist $\delta = 2r$, also steht dort $\frac{N \cdot 13,94 e^2}{8r} = Ne^2 \cdot \frac{1,742}{r}$. Vgl. auch A. Reis, ZS. f. Phys. **1**, 294, 1920.

³⁾ Born, ebenda **20**, 235, 1918.

⁴⁾ Die P_n sind wie bei Born Kugelfunktionen, ihr Argument der Kosinus des Winkels zwischen zwei Geraden, die vom Mittelpunkt des betrachteten Ions einerseits zu einem Elektron desselben Ions, andererseits zum Mittelpunkt des anderen Ions, in dem die Überschußladung sitzt, führen. Die Summation ist über alle Elektronen des Ions auszudehnen.

α) Für die nächsten Nachbaranionen, d. h. für diejenigen, die dem Kation die Flächen zukehren, erhält man dann

$$\frac{k^4 e^2}{r^5} \left(\frac{14}{9} \cdot 2 - \frac{16}{9} \frac{k^2}{r^2} - \frac{11}{9} \frac{k^4}{r^4} \right). \quad (6)$$

Da bei den betrachteten Gittern 6 solcher Nachbarionen vorhanden sind, ist der Ausdruck (6) mit 6 zu multiplizieren.

Ferner berücksichtigen wir für das erste Glied der Formel (5) noch:

β) Die Wirkung auf die positiven Überschußladungen der 12 Kationen, die dem betrachteten Kation die Kanten zukehren. Die Wirkung eines solchen ist nach Born, l. c., S. 235, Formel (4)

$$-\frac{14}{9} e^2 k^4 \frac{5 \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4} \right) - 3}{(\sqrt{2})^5 r^5} = \frac{14}{9} \cdot \frac{1}{8\sqrt{2}} \frac{e^2 k^4}{r^5}. \quad (7)$$

Das ist mit 12 zu multiplizieren.

γ) Die Wirkung auf die negative Überschußladung der 8 Anionen, die dem Kation die Ecken zukehren. Für diese gilt

$$8 \cdot \frac{14}{9} e^2 k^4 \frac{5 \left(\frac{1}{9} + \frac{1}{9} + \frac{1}{9} \right) - 3}{(\sqrt{3})^5 r^4} = -8 \cdot \frac{14}{9} \frac{4}{27\sqrt{3}} \frac{e^2 k^4}{r^5}. \quad (8)$$

b) Entsprechendes gilt mit entgegengesetzten Vorzeichen für die Wirkung des neutralen Anionwürfels auf die Überschußladungen der umgebenden Ionen.

II. Liefert daher zur potentiellen Energie den Beitrag:

$$\frac{e^2}{r^5} \left\{ \frac{14}{9} \left(12 + \frac{12}{8\sqrt{2}} - \frac{8 \cdot 4}{27\sqrt{3}} \right) (k^4 - a^4) - \frac{6 \cdot 16}{9} \frac{k^6 - a^6}{r^2} - \frac{6 \cdot 11}{9} \frac{k^8 - a^8}{r^4} \right\}. \quad (9)$$

III. Die potentielle Energie der Abstoßung der neutralen Kuben. Hier erhält man nach Born¹⁾, l. c., S. 237 und 238, Formeln (14), (17), (19) und (23), bei Berücksichtigung der 26 Nachbarn wie unter II

¹⁾ Hierbei ist ein Fehler in (14), Born, l. c., zu korrigieren. In $\psi_i^{(1)}$ und $\psi_i^{(3)}$ ist der Faktor 5 mit einem Minuszeichen zu versehen. In die Formel ist einzusetzen: Im Fall α) $a = \pm 1$, $\beta = 0$, $\gamma = 0$. Im Fall β) $a = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$, $\beta = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$, $\gamma = 0$. Im Fall γ) $a = \pm \frac{1}{\sqrt{3}}$, $\beta = \pm \frac{1}{\sqrt{3}}$, $\gamma = \pm \frac{1}{\sqrt{3}}$ und über alle Zeichenkombinationen zu summieren. Einfacher erhält man die Faktoren aus einer allgemeinen Formel, die Herr H. Thirring demnächst veröffentlichen wird und für deren Mitteilung wir ihm zu Dank verpflichtet sind.

α) für die 6 nächsten Ionen der entgegengesetzten Art

$$- 6 \cdot \frac{14}{9} \cdot 440 \frac{e^2 k^4 a^4}{r^9}, \quad (10)$$

β) für die 12 Ionen der gleichen Art, die die Kanten einander zukehren, wobei die Werte für Anion und Kation addiert werden müssen, jede Kombination aber nur halb zu rechnen ist,

$$- 6 \cdot \frac{14}{9} \cdot \frac{495}{2} e^2 \frac{k^8 + a^8}{(\sqrt{2})^9 r^9}, \quad (11)$$

γ) für die 8 Ionen entgegengesetzter Art, die einander die Ecken zukehren,

$$- 8 \cdot \frac{14}{9} \cdot \frac{3520}{27 (\sqrt{3})^9} \cdot \frac{e^2 k^4 a^4}{r^9}. \quad (12)$$

Das Gesamtpotential des Gitters, das 1 Mol des Salzes enthält, dividiert durch N , wird somit

$$\Phi = \frac{1,742 e^2}{r} + \frac{14}{9} \cdot 12,376 e^2 \frac{k^4 - a^4}{r^5} - \frac{32}{3} e^2 \frac{k^6 - a^6}{r^7} - \frac{14}{9} \frac{e^2}{r^9} \{4,714 (k^8 - a^8) + 2647,4 k^4 a^4 + 65,630 (k^8 + a^8)\}. \quad (13)$$

Die Gleichgewichtsbedingung wird

$$-\frac{d\Phi}{dr} = \frac{1,742 e^2}{r^2} + \frac{5 \cdot 14 \cdot 12,376}{9} e^2 \frac{k^4 - a^4}{r^6} - \frac{7 \cdot 32}{3} e^2 \frac{k^6 - a^6}{r^8} - \frac{14 e^2}{r^{10}} (70,344 k^8 + 60,916 a^8 + 2647,4 a^4 k^4) = 0. \quad (14)$$

3. Absolute Größe der Ionenkuben. Gl. (14) enthält außer numerischen Faktoren und den experimentell zugänglichen Werten von r die Unbekannten a und k . Für die Chloride, Bromide und Jodide des Na, K und Rb liegen exakte gut miteinander vergleichbare Werte von r vor¹⁾, so daß man 9 Gleichungen mit 6 Unbekannten aufstellen kann²⁾ und dadurch die Möglichkeit der Prüfung hat, ob die Gl. (14) den Tatsachen entspricht. Wegen der sehr komplizierten Form der Gl. (14) war uns aber eine direkte Lösung der Gleichungen nicht möglich und man war aufs Probieren angewiesen. Da sich über die relative Größe einiger Ionen von vornherein plausible Annahmen machen lassen, wurde zunächst die Gl. (14) in eine

¹⁾ Vgl. Tabelle 7 der vorhergehenden Arbeit.

²⁾ Unter Heranziehung des NaF und KF hat man 11 Gleichungen mit 7 Unbekannten.

Form gebracht, die das Verhältnis $\frac{a}{k}$ enthält. Multipliziert man Gl. (14) mit $\frac{r^{10}}{k^8}$, setzt $\frac{r^2}{k^2} = y$, $\frac{a^2}{k^2} = x$ und ordnet um, so erhält man

$$\begin{aligned} y^4 + 55,257 (1 - x^2) y^2 - 42,863 (1 - x^3) y \} \\ = 489,56 x^4 + 21276 x^2 + 565,34. \end{aligned} \quad (15)$$

Auch diese Gleichung ist noch zu kompliziert, um bei direkter Diskussion irgend etwas zu ergeben. Es wurden daher für eine Reihe vorgegebener Werte von $\sqrt{x} = \frac{a}{k}$ die Werte von $\sqrt{y} = \frac{r}{k}$ zahlenmäßig ausgerechnet (hierbei sind die \sqrt{x} -Werte der bequemeren Rechnung halber so gewählt, daß x^2 eine einfache Zahl gibt). Das Resultat findet sich in den ersten zwei Spalten der folgenden Tabelle:

Tabelle 1.

$\frac{a}{k}$	$\frac{r}{k}$	$\left(\frac{r}{k}\right)_i$	$\Delta = 1000 \left[\left(\frac{r}{k}\right)_i - \frac{r}{k} \right]$
0,820	3,070	3,087	+ 17,0
0,9147	3,3013	3,3029	+ 1,6
1,0000	3,4963	3,4978	+ 1,5
1,1067	3,7427	3,7416	— 1,1
1,1892	3,9318	3,9302	— 1,6
1,4142	4,4445	4,4444	— 0,1
1,5651	4,7892	4,7892	0,0
1,7320	5,1830	5,1710	— 12,0
2,0000	5,8279	5,7832	— 44,7
2,1148	6,1119	6,0454	— 66,5
2,3403	6,6777	6,5510	— 126,7
3,1623	8,8292	8,439	— 390

Trägt man die Werte von $\frac{r}{k}$ gegen $\frac{a}{k}$ graphisch auf, so zeigt sich, daß der zweite bis sechste Wert so genau auf einer Geraden liegen, daß die Abweichungen wesentlich kleiner sind als die bis zu etwa 1 Prom. zu schätzenden Beobachtungsfehler von r . Da es keinen Zweck hat, die Rechnung genauer zu führen, als wie diesen Fehlern entspricht, so kann man innerhalb des Intervalls von 0,91 bis 1,6 für $\frac{a}{k}$ und 3,3 bis 4,8 für $\frac{r}{k}$ die genaue Formel (14, 15) durch eine lineare Interpolationsgleichung ersetzen, die sich zu

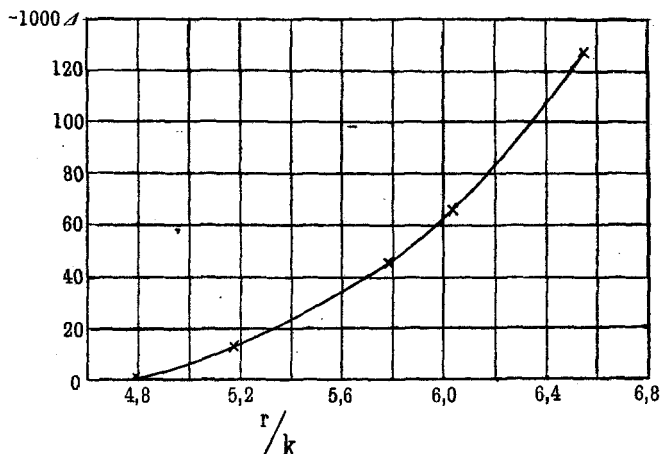
$$\frac{r}{k} = 2,2854 \cdot \frac{a}{k} + 1,2124 \quad \text{oder} \quad \underline{r = 2,2854 a + 1,2124 k} \quad (16)$$

ergibt. Die aus ihr berechneten Werte $\left(\frac{r}{k}\right)_l$ enthält die dritte Spalte, die vierte enthält

$$\Delta = 1000 \left[\left(\frac{r}{k}\right)_l - \frac{r}{k} \right], \quad (17)$$

die tausendfachen Abweichungen zwischen den aus der linearen und aus der exakten Gl. (15) berechneten Werten und beweist unsere Angabe über die Genauigkeit der linearen Gleichung. Für die größeren $\frac{a}{k}$ wurde in Fig. 1 Δ als Funktion von $\frac{r}{k}$ graphisch aufgetragen. Wie die Tabelle zeigt, führt somit die komplizierte Gl. (14)

Fig. 1.



bemerkenswerterweise zu dem einfachen Resultat, daß für das erwähnte Intervall von $\frac{a}{k}$ bzw. $\frac{r}{k}$ der Wert von r sich additiv aus einem vom Anion herrührenden Summanden $2,2854a$ und einem vom Kation herrührenden $1,2124k$ zusammensetzen läßt, während außerhalb dieses Intervalls kleine systematische Abweichungen von der Additivität zu erwarten sind. Daraus ist schon ersichtlich, daß die Gl. (14) wenigstens in erster Annäherung den tatsächlichen in der Tabelle 7 der vorhergehenden Arbeit zum Vorschein kommenden Verhältnissen entsprechen dürfte. Es sei bereits hier hervorgehoben, daß auf Grund der Gl. (16) wegen des höheren Faktors bei a die Vergrößerung der Dimensionen des Anions einen beinahe doppelt so starken Einfluß auf den Gitter-

abstand im Kristall hat als die gleiche Vergrößerung des Kations. Das rührt daher, daß eine Vergrößerung des Anions sowohl im Glied (2) mit der 9. Potenz als im Glied (3) mit der 5. Potenz eine Zunahme der Abstoßung, eine Vergrößerung des Kations dagegen nur im Glied (2) eine Zunahme der Abstoßung, dagegen im Glied (3) eine Zunahme der Anziehung bewirkt.

Um nun diese allgemeinen Resultate auf die in Frage kommenden Salze anzuwenden, machen wir eine Annahme über das Verhältnis

$\frac{a}{k}$ in KCl. Die betreffenden Ionen haben nach den gemachten Voraussetzungen weitgehend die gleiche Struktur¹⁾ und unterscheiden sich nur dadurch, daß die Kernladung beim K-Ion (19) höher ist als beim Cl-Ion (17), wodurch die äußerste Elektronenhülle des K⁺ etwas stärker zusammengezogen sein wird als die des Cl⁻, so daß gilt $a_{\text{Cl}} > k_{\text{K}}$. Wir wollen der Reihe nach annehmen $\frac{a_{\text{Cl}}}{k_{\text{K}}} = 1,1; 1,2; 1,3$.

Für $\frac{a_{\text{Cl}}}{k_{\text{K}}} = 1,1$ erhält man

$$r_{\text{KCl}} = 1,2124 k_{\text{K}} + 1,1 \cdot 2,2854 k_{\text{K}} = 3,140^2).$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} k_{\text{K}} &= 0,8427, & a_{\text{Cl}} &= 0,9270. \\ 1,2124 k_{\text{K}} &= 1,0216, & 2,2854 a_{\text{Cl}} &= 2,1184. \end{aligned}$$

Da für das betreffende Verhältnis $\frac{a}{k}$ die Werte von r im linearen Teil liegen, bedürfen die für k und a erhaltenen Zahlen keiner Korrektur. Nun ist $r_{\text{KBr}} = 3,294$ und $r_{\text{KJ}} = 3,527$. Es liegt also für den erhaltenen Wert von k_{K} auch bei diesen zwei Salzen $\frac{r}{k} = 3,91$ und 4,18 im linearen Intervall, so daß man auf diese Salze ohne weiteres die Gl. (16) anwenden darf und erhält

$$r_{\text{KBr}} = 1,0216 + 2,2854 a_{\text{Br}} = 3,294,$$

¹⁾ In diesem Falle gilt dies wohl nicht nur für die äußerste Elektronenhülle, sondern auch für die Anordnung der zwischen dieser und dem Kern liegenden Elektronen.

²⁾ Den Faktor 10^{-8} lassen wir fort. Da unsere Rechnung für den absoluten Nullpunkt gilt, müßte man eigentlich die Werte von r für $T = 0$ einsetzen. Da aber diese Werte für die meisten der in Rechnung gezogenen Salze unbekannt sind, haben wir es vorgezogen, durchweg die für $T = 25^\circ\text{C}$ geltenden Zahlen zu verwenden. Würde man für KCl statt $r = 3,140$ $r_{T=0} = 3,117$ (vgl. Fajans u. Grimm) benutzen, so erhielte man für k_{K} und a_{Cl} Werte, die um weniger als 1 Proz. von den obigen abweichen.

woraus folgt

$$2,2854 a_{\text{Br}} = 2,2724, \quad a_{\text{Br}} = 0,9943$$

und entsprechend

$$2,2854 a_{\text{J}} = 2,5054, \quad a_{\text{J}} = 1,0963.$$

Aus den für a_{Cl} , a_{Br} , a_{J} erhaltenen Werten und $r_{\text{NaCl}} = 2,816$, $r_{\text{NaBr}} = 2,982$, $r_{\text{NaJ}} = 3,232$ können jetzt drei Werte für k_{Na} ermittelt werden. Aus r_{NaJ} würde sich z. B. auf Grund der Gl. (16) berechnen $r_{\text{NaJ}} = 1,2124 \cdot k'_{\text{Na}} + 2,5054 = 3,232$, also $k'_{\text{Na}} = 0,5996$.

Da aber $\frac{r}{k} = 3,232 : 0,5996 = 5,390$ außerhalb des Gebietes der Linearität liegt, wird aus der Fig. 1 die entsprechende Korrektur $-0,021$ abgelesen. Man erhält den korrigierten Wert $\frac{r'}{k'} = 5,369$, daraus $r' = 3,219$, mit welchem Wert man das Verfahren wiederholt. Man findet so schließlich aus

	NaJ	NaBr	NaJ
k_{Na}	0,586	0,580	0,574

Es resultiert also ein deutlicher Gang, so daß die Annahme $\frac{a_{\text{Cl}}}{k_{\text{K}}} = 1,1$ den Tatsachen nicht voll gerecht wird. Die ganze Rechnung wurde deshalb unter der Annahme $\frac{a_{\text{Cl}}}{k_{\text{K}}} = 1,3$ wiederholt. Man erhält so

$$k_{\text{K}} = 0,7507, \quad a_{\text{Cl}} = 0,9758, \quad a_{\text{Br}} = 1,0432, \quad a_{\text{J}} = 1,1451.$$

Dann findet man aus

	NaBr	NaCl
k_{Na}	0,449	0,458

Es ergibt sich also ein Gang nach der umgekehrten Richtung wie vorher. Es wurde deshalb angenommen

$$\underline{a_{\text{Cl}} : k_{\text{K}} = 1,2},$$

wobei sich ergibt

$$\underline{k_{\text{K}} = 0,7939} \quad \underline{a_{\text{Cl}} = 0,9527} \quad \underline{a_{\text{Br}} = 1,021} \quad \underline{a_{\text{J}} = 1,122}$$

$$1,2124 k_{\text{K}} = 0,9626 \quad 2,2854 a_{\text{Cl}} = 2,1774 \quad 2,2854 a_{\text{Br}} = 2,3314 \quad 2,2854 a_{\text{J}} = 2,5644$$

Es folgt nun aus

	NaCl	NaBr	NaJ	Mittel
k_{Na}	0,517	0,517	0,517	0,517
$1,2124 k_{\text{Na}}$				0,627

Jetzt ist kein Gang der k_{Na} -Werte zu beobachten, so daß auf Grund der zuletzt gemachten Annahme die Dimensionen der Kalium- und Natriumsalze durch die theoretische Gl. (14) vollkommen wieder-

gegeben werden. Es sei noch erwähnt, daß r von NaCl, NaBr, und NaJ außerhalb des linearen Intervalls Gl. (16) liegt. Nun seien mit den für die drei Halogene erhaltenen a -Werten die k -Werte für Rb und Cs berechnet. Man findet aus

	RbCl	RbBr	RbJ	Mittel ¹⁾
k_{Rb}	0,918	0,915	0,910	0,914
$1,2124 k_{\text{Rb}}$				1,108
aus	CsCl	CsBr	CsJ	
k_{Cs}	0,901	0,888	0,872	

Es ergibt sich also bei k_{Rb} ein ganz schwacher Gang, der auch dann nicht zum Verschwinden zu bringen ist, wenn man für $a_{\text{Cl}}:k_{\text{K}}$ die anderen zwei Werte annimmt. Näheres darüber wird bei der Diskussion der Tabelle 3 gesagt werden.

Der Gang bei k_{Cs} ist wesentlich größer. Nun läßt sich leicht zeigen, daß die Gl. (14) dem merkwürdigen in der vorhergehenden Arbeit diskutierten und in der Einleitung erwähnten Verhalten der Cs-Salze nicht gerecht wird, denn sie läßt nicht zu, daß zwei verschiedene Kationen mit demselben Anion Salze von gleichem r ergeben. Zum Nachweis dividieren wir Gl. (14) durch $\frac{a^8}{k^3}$, setzen $\frac{r^2}{a^2} = u$, $\frac{k^2}{a^2} = v$ und ordnen nach Potenzen von v

$$565,34 v^4 + 42,863 u v^3 + v^2 (21276 - 55,257 u^2) + (489,56 - 42,863 u + 55,257 u^2 - u^4) = 0. \quad (18)$$

Unsere Frage ist, ob es einen Wert von $u \left(= \frac{r^2}{a^2} \right)$ gibt, für den die Gl. (18) zwei positive Wurzeln $v \left(= \frac{k^2}{a^2} \right)$ hat. Nun sagt ein Satz der Algebra²⁾: Damit eine Gleichung zwei positive Wurzeln hat, müssen in ihr mindestens zwei Zeichenwechsel auftreten. Man sieht aber sofort, daß dies nur dann möglich ist, wenn der erste Klammerausdruck kleiner als Null, der zweite größer als Null ist. Die erste Forderung ergibt $u^2 > \frac{21276}{55,26} \sim 385$, dies widerspricht aber der zweiten Forderung. Folglich hat die Gleichung höchstens eine positive Wurzel.

Dieses Ergebnis scheint uns eine weitere Stütze für die in der vorhergehenden Arbeit geäußerten Vermutung zu sein, daß die be-

¹⁾ Bei den drei Rubidiumsätzen liegt also $\frac{a}{k}$ im linearen Gebiet.

²⁾ Vgl. z. B. H. Weber, Kleines Lehrbuch der Algebra, S. 154. Braunschweig 1912.

treffenden Cs-Salze mit den übrigen Alkalihalogeniden in ihrer Struktur nicht vergleichbar sind. Wir werden deshalb die Cs-Salze von der weiteren Betrachtung ausschließen.

Es sei noch das a für das Fluorion berechnet aus den Werten $r_{\text{NaF}} = 2,322$ und $r_{\text{KF}} = 2,684$ ¹⁾.

Man findet aus

	NaF	KF	Mittel
a_{F}	0,742	0,753	0,75
$2,285 a_{\text{F}}$			1,71

In Anbetracht der den Werten von r anhaftenden Unsicherheit ist die Übereinstimmung der zwei Zahlen nicht unbefriedigend.

In der Tabelle 2 seien die für die Radien der den Ionenwürfeln umschriebenen Kugeln erhaltenen Werte, in der Tabelle 3 die daraus auf Grund der Gl. (16) und einer entsprechenden Korrektionskurve ²⁾ zurückgerechneten Atomabstände in den binären Salzen zusammengestellt, wobei die experimentellen Werte eingeklammert beigefügt sind.

Tabelle 2. Ionenradien in 10^{-8} cm.

	k		a
Na	0,517	F	0,75
K	0,794	Cl	0,953
Rb	0,914	Br	1,021
		J	1,122

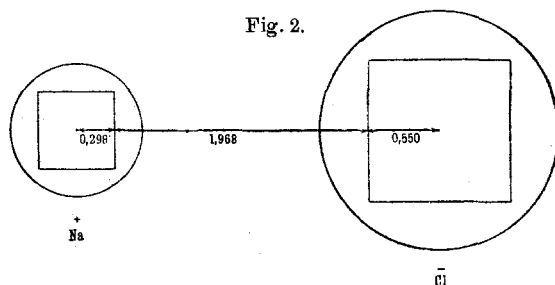
Tabelle 3. Atomabstände in 10^{-8} cm.

		F	Cl	Br	J
Berechnet	Na	2,34	2,817	2,980	3,231
Beobachtet		(2,32)	(2,816)	(2,982)	(3,232)
Berechnet	K	2,67	3,141	3,295	3,527
Beobachtet		(2,68)	(3,140)	(3,294)	(3,527)
Berechnet	Rb	—	3,286	3,440	3,672
Beobachtet		—	(3,291)	(3,441)	(3,668)

¹⁾ Auch bei NaF und KF entspricht $\frac{r}{k}$ noch dem linearen Intervall.

²⁾ Man erhält sie analog der Fig. 1 aus der Tabelle 1, indem man Δ gegen $\left(\frac{r}{k}\right)_1$ aufträgt.

Tabelle 3 bestätigt das auf Grund der obigen Ableitungen zu erwartende Resultat, daß die Übereinstimmung der berechneten Atomabstände mit den experimentellen bei den Natrium- und Kaliumsalzen innerhalb der Versuchsfehler vollkommen ist, so daß die Theorie den in der vorhergehenden Arbeit hervorgehobenen Abweichungen der r -Werte von der Additivität gerecht wird. Bei den Rubidiums Salzen zeigen sich ganz kleine systematische Abweichungen zwischen $r_{\text{ber.}}$ und $r_{\text{beob.}}$, die die Messungsfehler eben überschreiten. Die Differenz zwischen den berechneten Atomabständen in den einander entsprechenden K- und Rb-Salzen ist ja konstant, da das r für die betreffenden sechs Salze der linearen Gl. (16) entspricht, der kleine Abfall dieser Differenz von Cl bis J bei den experimentellen Werten wird also von der Theorie nicht wiedergegeben. Bedenkt man aber die zum Teil sicherlich nicht ganz zutreffenden Voraussetzungen der Rechnung und den Umstand, daß die experimentellen Werte nicht auf den absoluten



Nullpunkt bezogen sind, so wird man eher den Zufall mit dafür verantwortlich machen müssen, daß die Theorie so weitgehend den Tatsachen entspricht, als sich über diese kleine Abweichung wundern dürfen.

Aus den soeben genannten Gründen können die Zahlen der Tabelle 2 keinen sehr hohen Grad der Genauigkeit beanspruchen. Wir halten es aber für sehr wahrscheinlich, daß sie von den wirklichen Dimensionen der Ionen nicht stark abweichen. Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß im Gegensatz zu der von Landé¹⁾ geäußerten Vermutung die Ionenkuben im Kristall nicht sehr nahe aneinanderkommen. Die Fig. 2 stellt einen Querschnitt durch zwei nächstbenachbarte sich die Kubenflächen zuehende Ionen in NaCl vor und man sieht, daß die nächste Entfernung 1,968 Å zwischen den Flächen mehr als doppelt so groß ist als die Summe 0,848 Å der

¹⁾ A. Landé, ZS. f. Phys. **1**, 191, 1920.

halben Kantenlängen ¹⁾ beider Ionen und 0,7 des ganzen Atomabstandes 2,816 Å bildet.

Von Interesse ist noch der Vergleich der Dimensionen derjenigen Ionen, die nach den Voraussetzungen des Abschnittes 2 die gleiche Zahl und Anordnung der Elektronen besitzen und sich nur um zwei Elementarquanten in ihrer Kernladung unterscheiden, d.h. der Ionenpaare Na-F, K-Cl, Rb-Br. Aus der Tabelle 2 findet man für das Verhältnis der Radien der entsprechenden Kugeln

$$\frac{F}{Na} = 1,45^2), \quad \frac{Cl}{K} = 1,20, \quad \frac{Br}{Rb} = 1,12. \quad (19)$$

In allen Fällen ist somit, wie es sein muß, das die größere Kernladung besitzende Kation kleiner als das entsprechende Anion. Es ist auch durchaus plausibel, daß, wie aus der Abnahme des Quotienten in der angeführten Reihe hervorgeht, die konstante Differenzladung von zwei Elementarquanten sich um so weniger bemerkbar macht, je mehr Elektronen zwischen dem Kern und den äußersten Elektronenhüllen sich befinden ³⁾.

Zum Schluß dieses Abschnittes seien die erhaltenen Ionendimensionen mit den zuletzt ⁴⁾ auf anderen Wegen ermittelten verglichen. Die nächste Übereinstimmung ergibt sich mit den von Born ⁵⁾ aus seiner geistreichen Theorie der Beweglichkeit elektrolytischer Ionen abgeleiteten und von ihm nur als Schätzung der Größenordnung angesehenen Ionenradien. So findet Born z.B. für $k_{Na} = 0,51$ gegen 0,517 Å bei uns. Die größte Differenz zeigt sich bei a_{Cl} , für die bei Born 0,73, bei uns 0,953 Å resultiert. Die von Landé (l. c.) abgeleiteten Ionenradien, die durchschnittlich 1,8mal größer sind als

¹⁾ Diese sind gleich $a_{Cl}/\sqrt{3}$ bzw. $k_{Na}/\sqrt{3}$. Die Schnitte durch die entsprechenden Kugeln vom Radius a_{Cl} und k_{Na} sind in der Figur ebenfalls sichtbar. Die Ecken der eingezeichneten Quadrate stellen nicht die Kubusecken, sondern die Mitten der Kubuskanten vor.

²⁾ Dieser Wert stimmt auffallend nahe mit dem von Landé (l. c., Formel 3 a) für einen den Verhältnissen in Na^+ und F^- am nächsten entsprechenden Fall berechneten Quotienten $\frac{a}{k} = \frac{1}{0,68} = 1,47$.

³⁾ Wäre der für k_{Cs} oben im Mittel erhaltene Wert 0,88 reell, so würde für $\frac{J}{Cs} = \frac{1,12}{0,88} = 1,27$ resultieren, also ein aus der obigen Reihe ganz herausfallender Wert. Wir kommen also auch hier zu dem Resultat, daß das Cs-Ion größer sein muß als das Rb-Ion.

⁴⁾ Vgl. die Zusammenstellung bei R. Lorenz. ZS. f. Physik 2, 175, 1920. Von einer näheren Diskussion der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Werte sei hier abgesehen.

⁵⁾ M. Born, ZS. f. Phys. 1, 245, 1920.

die unsrigen, dürften, wenn nicht gegen ihre Ableitung Bedenken beständen¹⁾, nur als „Wirkungssphären“ der Ionen betrachtet werden. Die Ansicht von Landé, daß diese „Wirkungssphären“ höchstens um 20 Proz. größer sind als die wahren äußeren Elektronenschalen, so daß die Kuben sich nahe berühren müßten, trifft aus dem Grunde nicht zu, weil wie die Auswertung der die Abstoßungskräfte bestimmenden Koeffizienten c in den Gliedern 2 und 3 (vgl. Einleitung) gezeigt hat, diese Kräfte schon bei größeren Abständen der Kuben beträchtlich sind.

4. Gitterenergie der Salze. Da man nun über die Dimensionen der Ionen orientiert ist, kann jetzt eine Neuberechnung der Bornschen Gitterenergie vorgenommen werden, um zu prüfen, ob sich die in der Einleitung erwähnten Unstimmigkeiten, die beim Vergleich der Na- mit den K-Salzen (besonders der Fluoride) auftraten, beheben lassen.

Die Gl. (13) multipliziert mit der Zahl $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ ergibt die Gitterenergie des Salzes pro 1 Mol. Wir schreiben sie in der Form

$$\Phi N = U = Ne^2 \left(\frac{m}{r} + \frac{o}{r^5} - \frac{p}{r^7} - \frac{q}{r^9} \right). \quad (13')$$

Die Gleichgewichtsbedingung [(Gl. 14)] lautet entsprechend

$$-\Phi' N = Ne^2 \left(\frac{m}{r^2} + \frac{5o}{r^6} - \frac{7p}{r^8} - \frac{9q}{r^{10}} \right) = 0. \quad (14')$$

Eliminiert man q aus 14' und setzt in 13' ein, so resultiert nach Einführung der Werte von m, o, p

$$\begin{aligned} U &= Ne^2 \left(\frac{8}{9} \frac{m}{r} + \frac{4}{9} \frac{o}{r^5} - \frac{2}{9} \frac{p}{r^7} \right) \\ &= Ne^2 \left(\frac{8}{9} \frac{1,742}{r} + \frac{4}{9} \cdot \frac{14}{9} \cdot 12,736 \frac{k^4 - a^4}{r^5} - \frac{2}{9} \cdot \frac{32}{3} \frac{k^6 - a^6}{r^7} \right). \quad (20) \end{aligned}$$

Setzt man noch $e = 4,774 \cdot 10^{-10}$ E.S.E. und für die Umrechnung von Erg in kcal den Faktor $0,2390 \cdot 10^{-10}$ ein, so erhält man

$$U = 3,305 \cdot 10^{-6} \left(\frac{1,548}{r} + 8,556 \frac{k^4 - a^4}{r^5} - 2,370 \frac{k^6 - a^6}{r^7} \right) \text{ kcal.} \quad (21)$$

Das erste Glied dieses Ausdrucks ist identisch mit der von Born für die Gitterenergie abgeleiteten Formel (1'). Um den Einfluß der zwei anderen Glieder zu zeigen, sei die Rechnung für zwei extreme Fälle durchgeführt: Für NaJ, in dem k viel kleiner als a ist, und für RbCl, wo die zwei Ionen sich in ihren Dimensionen nur um sehr

¹⁾ Vgl. Fajans und Grimm, Abschn. 5.

wenig voneinander unterscheiden. Für RbCl ergibt sich für den Ausdruck in Klammern multipliziert mit 10^8

$$\frac{1,548}{3,291} + 8,56 \frac{(0,914)^4 - (0,953)^4}{(3,291)^6} - 2,37 \frac{(0,914)^6 - (0,953)^6}{(3,291)^7} \\ = 0,4704 - 0,0025 + 0,00009 = 0,4680.$$

Für NaJ bekommt man entsprechend $0,4790 - 0,0367 + 0,0013 = 0,4436$. Während also bei RbCl der auf Grund der Bornschen Formel erhaltene Wert nur um $-\frac{1}{2}$ Proz. zu korrigieren ist, erreicht die Korrektur beim NaJ $-7,4$ Proz. In der Tabelle 4 sind die nach der Gl. (21) berechneten Gitterenergien angegeben, die eingeklammerten Zahlen sind die nach der eingliedrigeren Bornschen Formel (1') für $n = 9$ mit den hier benutzten Werten von r erhaltenen Gitterenergien.

Tabelle 4. Gitterenergie in kcal/Mol.

		F	Cl	Br	J
Formel (21) . . .	Na	210,4	170,0	159,7	146,7
" (1') . . .		(220,3)	(181,6)	(171,6)	(158,3)
" (21) . . .	K	192,2	159,0	150,4	139,1
" (1') . . .		(190,7)	(162,9)	(155,3)	(145,1)
" (21) . . .	Rb	—	154,6	146,5	135,8
" (1') . . .		—	(155,5)	(148,7)	(139,5)

Die in der Einleitung ausgesprochene Erwartung, daß die nach Born erhaltenen, für die Natriumsalze im Vergleich zu den Kaliumsalzen zu hohen Gitterenergien auf die Nichtberücksichtigung der Glieder mit der 5. und 7. Potenz zurückzuführen sein werden, findet sich also durch die Rechnung bestätigt, denn die Korrektur ist bei den Na-Salzen durchweg größer als bei den K-Salzen.

Zur thermochemischen Prüfung der Werte der Tabelle 4 sei die früher¹⁾ benutzte Methode angewandt. Zunächst addieren wir zu den Werten der Tabelle 4 die in Tabelle 2 l. c. angegebenen Lösungswärmen²⁾ der Salze, wobei man die Summe der Hydratationswärmen ($W_{\text{Kation}} + W_{\text{Anion}}$) der betreffenden Ionen erhält, die sich als streng additiv erweisen muß, falls die Werte der Tabelle 4 richtig sind. Die Tabelle 5 enthält die so erhaltenen Resultate für $W_K + W_A$.

¹⁾ K. Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 539, 549, 1919.

²⁾ Die dort nicht angeführten Lösungswärmen von NaF und KF sind $-0,6$ und $3,6$ kcal pro Mol.

Tabelle 5. Hydratationswärme in kcal/Mol.

	F	$W_F^- - W_{Cl}^-$	Cl	$W_{Cl}^- - W_{Br}^-$	Br	$W_{Br}^- - W_J^-$	J
Na	209,8	41,3	168,5	9,0	159,5	11,6	147,9
$W_{Na}^+ - W_K^+$	14,0	—	13,9	—	14,2	—	13,9
K	195,8	41,2	154,6	9,3	145,3	11,3	134,0
$W_K^+ - W_{Rb}^+$	—	—	4,8	—	—	—	—
Rb	—	—	149,8	—	—	—	—

Es zeigt sich, daß innerhalb einer kcal die Differenzen der Hydratationswärmen je zweier Ionen sich in der Tat als konstant erweisen. Besonders befriedigend ist es, daß jetzt auch die Fluoride für $W_{Na}^+ - W_K^+$ einen Wert (14,0) ergeben, der mit den aus den anderen Halogeniden folgenden (im Mittel 14,0) übereinstimmt. Würde man bei der Berechnung der Gitterenergie nur das erste Glied der Gl. (21) berücksichtigen, so ergäbe sich für $W_{Na}^+ - W_K^+$ aus dem Vergleich der Jodide¹⁾ 20, aus dem der Fluoride der stark abweichende Wert 25 kcal²⁾. Es müßte die Dichte des KF oder NaF mindestens um 7 Proz. falsch sein, um eine so große Diskrepanz erklären zu können. Das kann auf Grund der Ausführungen von Fajans und Grimm (Abschnitt 3) als wenig wahrscheinlich gelten.

Wir bilden die Mittelwerte der Differenzwerte und erhalten

Tabelle 6.

$$\begin{array}{l|l}
 W_{Na}^+ - W_K^+ = 14,0 & W_F^- - W_{Cl}^- = 41,2 \\
 W_K^+ - W_{Rb}^+ = 4,8 & W_{Cl}^- - W_{Br}^- = 9,1 \\
 & W_{Br}^- - W_J^- = 11,4
 \end{array}$$

Der Vergleich dieser Tabelle mit den entsprechenden Tabellen 2 und 3 der Arbeit von Fajans³⁾ zeigt die Werte für $W_{Cl}^- - W_{Br}^-$ und $W_{Br}^- - W_J^-$ praktisch unverändert. Neu hinzugekommen ist der Wert $W_F^- - W_{Cl}^-$ ⁴⁾. Eine nicht unbeträchtliche Veränderung erfahren die Angaben für $W_{Na}^+ - W_K^+$ (früher unter Heranziehung der Fluoride 20 bis 25, jetzt 14,0) und für $W_K^+ - W_{Rb}^+$ (früher 9, jetzt 4,8). Nun

¹⁾ Vgl. Fajans, l. c., S. 551, Tab. 2.

²⁾ Die besonders große Abweichung kommt hier dadurch zustande, daß $k_{Na} < a_F$ und $k_K > a_F$ ist, so daß die Korrektionsglieder in Gl. (21) für die zwei Salze das umgekehrte Vorzeichen haben.

³⁾ l. c., S. 551 und 552.

⁴⁾ Er ermöglicht die Ionisierungsarbeit des gasförmigen HF zu berechnen, worauf bei anderer Gelegenheit eingegangen wird.

finden Fajans und Sachtleben¹⁾ auf einem hypothesenfreien Wege aus der Reaktionswärme der Alkalimetalle mit Wasser, der Verdampfungswärme der Metalle und der Ionisierungsarbeit ihrer Dämpfe $W_{\text{Na}}^+ - W_{\text{K}}^+ = 16 \pm 4$ kcal, $W_{\text{K}}^+ - W_{\text{Rb}}^+ = 6 \pm 4$ kcal, so daß die aus der hier erweiterten Theorie von Born sich ergebenden Werte mit diesen innerhalb der Unsicherheit der letzteren übereinstimmen. Wenn aber auch die Abstufung der auf Grund der Gl. (21) für die verschiedenen Salze erhaltenen Gitterenergien wesentlich besser den Tatsachen entspricht, als dies ohne Berücksichtigung der Glieder mit der 5. und 7. Potenz der Fall war, sind aus den im folgenden Abschnitt genannten Gründen die in der Tabelle 4, Formel (21), angegebenen Werte sehr wahrscheinlich um einige kcal zu klein. Eine weitere experimentelle Klärung dieser Frage ist von Präzisionsbestimmungen der Größe $W_{\text{Na}}^+ - W_{\text{K}}^+$ auf dem zuletzt genannten Wege und vielleicht von Bestimmungen der Ionisierungsspannung gasförmiger Halogenwasserstoffe²⁾ zu erwarten.

5. Kompressibilität der Salze. Nach dem Vorgang von Born und Landé³⁾ läßt sich die Kompressibilität κ der Salze leicht in folgende Beziehung zu der potentiellen Energie Φ für ein Molekül und zum Atomabstand r bringen:

$$\frac{1}{\kappa} = - \frac{1}{18r} \cdot \frac{d^2 \Phi}{dr^2}. \quad (22)$$

Schreibt man Φ in Form der Gl. (13'), so folgt:

$$\frac{18r}{\kappa} = -e^2 \left(\frac{2m}{r^3} + \frac{5 \cdot 6o}{r^7} - \frac{7 \cdot 8p}{r^9} - \frac{9 \cdot 10q}{r^{11}} \right). \quad (23)$$

Eliminiert man q auf Grund der Gleichgewichtsbedingung (14'), so erhält man

$$\frac{18r}{\kappa} = \frac{e^2}{r^3} \left\{ (10 - 2)m + \frac{5(10 - 6)o}{r^4} - \frac{7(10 - 8)p}{r^6} \right\} \quad (24)$$

$$\frac{18r^4}{\kappa m e^2} = 8 + \frac{20o}{m r^4} - \frac{14p}{m r^6}. \quad (25)$$

Nun war bei Born und Landé, die die potentielle Energie in der einfachen Form der Gl. (1) schrieben,

$$n = 1 + \frac{18r^4}{\kappa m e^2}. \quad (26)^4)$$

¹⁾ ZS. f. Elektrochem. 1920.

²⁾ Über den Zusammenhang dieser Größe mit der Gitterenergie der Alkalihalogenide vgl. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 679, 1919; Fajans, ebenda, S. 714.

³⁾ M. Born und A. Landé, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 210, 1918.

⁴⁾ Diese Formel, in der $m = 1,742$ ist, ist identisch mit Formel (4)

$\kappa = \frac{9\delta^4}{a(n-1)}$ bei Born und Landé, in der $a = 13,94 e^2$ und $\delta = 2r$ ist.

Wir bilden entsprechend (26) den „scheinbaren Abstoßungsexponenten“ n_s , der sich nach Einsetzen der Zahlenwerte für m , o und p ergibt zu

$$\left. \begin{aligned} n_s &= 1 + \frac{18 r^4}{\kappa m e^2} = 9 + \frac{20 o}{m r^4} - \frac{14 p}{m r^6} \\ &= 9 + 221,02 \frac{k^4 - a^4}{r^4} - 85,72 \frac{k^6 - a^6}{r^6} \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Nur wenn $k = a$ ist, wäre $n_s = 9$ zu erwarten und nur in diesem Fall hat es Sinn, von einer bestimmten Abstoßungspotenz zu sprechen.

Im allgemeinen sind aber die Verhältnisse viel komplizierter. Wir stellen in den letzten drei Spalten der Tabelle 7 folgende Größen zusammen: 1. n_s^* , wie es aus den gemessenen Werten von κ ¹⁾ aus der Gl. (26) [erster Ausdruck in Gl. (27)] sich ergibt. 2. $n_s^{\text{theor.}}$ berechnet nach der rechten Seite der Gl. (27) unter Benutzung der in Tabelle 2 angegebenen Werte von a und k . 3. $n_s^{\text{mittl.}}$ als denjenigen Wert von n , der, in Gl. (1') eingesetzt, den aus Gl. (21) folgenden Wert der Gitterenergie ergeben würde.

Tabelle 7.

	$\kappa \cdot 10^{12}$	$r \cdot 10^8$	n_s^*	$n_s^{\text{theor.}}$	$n_s^{\text{mittl.}}$
NaCl	4,1	2,816	7,9	6,48	5,95
NaBr	5,1	2,982	8,0	6,28	5,82
NaJ	6,9	3,232	8,2	5,83	5,62
KCl	5,0	3,140	9,8	8,07	7,58
KBr	6,2	3,294	9,6	7,76	7,14
KJ	8,6	3,527	9,2	7,38	6,85

Wenn man zunächst die Werte von n_s^* betrachtet²⁾, ist es augenfällig, daß, wie in der Einleitung erwähnt wurde, die „Abstoßungspotenz“ für Na-Salze durchweg kleiner ist als für K-Salze. Bildet man die Mittelwerte der wegen der Ungenauigkeit der Kompressibilitätskoeffizienten auf einige Prozente unsicheren n_s^* , so findet man die Differenz zwischen K- und Na-Salzen $9,5 - 8,0 = 1,5$. Genau die gleiche Differenz ergibt sich nun zwischen den $n_s^{\text{theor.}}$ für die einander entsprechenden K- und Na-Salze und erklärt sich ungezwungen aus dem stärkeren Einfluß der Glieder mit der 5. und 7. Potenz in

¹⁾ Die Zahlenwerte entnehmen wir der Arbeit von Born und Landé, l. c.

²⁾ Bis auf kleine Korrekturen wegen Benutzung etwas genauerer Dichten der Salze sind die Werte von n_s^* mit den bis jetzt von Born als Abstoßungspotenz gedeuteten Zahlen identisch.

dem Ausdruck für die Gitterenergie¹⁾ bei den Salzen des kleineren Na-Ions²⁾).

Wäre Gl. (27) erfüllt, so müßte n_s^x und $n_s^{\text{theor.}}$ nicht nur dieselbe Abstufung bei den verschiedenen Salzen, sondern denselben Wert für ein bestimmtes Salz zeigen. Dies trifft jedoch nicht zu, es ist n_s^x durchschnittlich um etwa 1,8 größer als $n_s^{\text{theor.}}$. Möglicherweise ist dieses Resultat auf die Vernachlässigung der Glieder mit höheren als der 9. Potenz bei der Reihenentwicklung zurückzuführen³⁾. Dadurch müßten natürlich auch die berechneten Ionendimensionen und die aus Gl. (21) folgende Gitterenergie eine gewisse Verschiebung erfahren. Für die Gitterenergie ersieht man diesen Einfluß am einfachsten aus der Betrachtung von $n_s^{\text{mittl.}}$. Auch hier zeigt sich natürlich eine ähnliche Abstufung bei den verschiedenen Salzen wie bei $n_s^{\text{theor.}}$. Dabei sind die Werte der letzten Spalte der Tabelle durchweg kleiner als die der vorletzten. Dies ist leicht verständlich, denn $n_s^{\text{theor.}}$ ist sozusagen die mittlere Abstoßungspotenz bei unendlich kleinen Verschiebungen der Ionen von ihrem Gleichgewichtszustand im Kristall, während bei $n_s^{\text{mittl.}}$ noch alle Zwischenzustände bis zur unendlichen Entfernung der Ionen berücksichtigt sind, wobei der Einfluß der Glieder mit höheren Potenzen früher verschwindet, als der der niedrigen. Da nun aber $n_s^{\text{theor.}}$, wie der Vergleich mit n_s^x zeigt, zu klein ist, wird es auch $n_s^{\text{mittl.}}$ sein, so daß, wie am Schluß des vorigen Abschnitts schon erwähnt wurde, auch die auf Grund der Gl. (21) berechneten Gitterenergien wohl etwas zu klein sind.

Um ein genaues Urteil über die Größe des Einflusses der Glieder mit den höheren Potenzen zu bekommen, wird es nötig sein, die Koeffizienten auch dieser Glieder auszuwerten.

Zusammenfassung. Die bei der bisherigen Anwendung der Bornschen Gittertheorie gemachte Annahme, daß das Potential der elektrischen Abstoßung sich durch ein Glied mit der bei allen Alkalihalogeniden gleichen 9. Potenz der Entfernung darstellen läßt, führt zu Unstimmigkeiten mit der Erfahrung (vgl. Einleitung). Es wurde deshalb vom Standpunkt der Bornschen kubischen Ionenmodelle auf Grund einer Reihe vereinfachter Annahmen ein allgemeiner Ausdruck (13) für die Gitterenergie der Alkalihalogenide entwickelt, der auch

¹⁾ D. h. der Glieder mit der 4. und 6. Potenz in der Gl. (27).

²⁾ Bei den K-Salzen zeigt sich bei n_s^x sogar der für $n_s^{\text{theor.}}$ zu erwartende Abfall von n_s vom Chlorid zum Jodid, doch ist es nicht sicher, ob dieser Effekt reell ist.

³⁾ Vgl. auch den von W. Schottky, l. c. erwähnten Einfluß der evtl. Deformation der Ionen.

Glieder mit der 5. und 7. Potenz enthält, wenn das Kation und Anion verschieden groß sind. Auf den Gleichgewichtszustand in den Kristallen angewandt, ergibt der erhaltene Ausdruck die Gl. (14), die außer Zahlenkoeffizienten und der bekannten Gitterabstände nur die „Ionenradien“ enthält, so daß letztere bei Anwendung der Gleichung auf mehrere Salze ermittelt werden konnten. Mit den so erhaltenen Radien von 4 Halogenionen und 3 Alkaliionen (Tabelle 2) konnten die Dimensionen von 11 Salzen mit sehr befriedigender Genauigkeit richtig wiedergegeben werden (Tabelle 3). Mit Hilfe der ermittelten Ionendimensionen konnten aus Gl. (21) korrigierte Werte für die Gitterenergien der Alkalihalogenide gewonnen werden, deren Abstufung bei den verschiedenen Salzen eine bessere Übereinstimmung mit der Erfahrung zeigt, als dies bei den bisherigen Werten der Fall war. Die kleinere aus der Kompressibilität folgende „Abstoßungspotenz“ bei den Na-Salzen im Vergleich mit den K-Salzen wird durch die Theorie ebenfalls erklärt. Es scheint notwendig zu sein, auch die Glieder mit höheren als der 9. Potenz zu berücksichtigen.

München, Juli 1920.

Chem. Lab. d. bayer. Akad. d. Wiss., physik.-chem. Abteilung.
