

HANDBUCH DER PHYSIK

ZWEITE AUFLAGE

HERAUSGEGEBEN VON

H. GEIGER UND KARL SCHEEL

BAND XXIV · ZWEITER TEIL

AUFBAU DER
ZUSAMMENHÄNGENDEN MATERIE



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1933

AUFBAU DER ZUSAMMENHÄNGENDEN MATERIE

BEARBEITET VON

H. BETHE · M. BORN · M. GÖPPERT-MAYER
H. G. GRIMM · K. F. HERZFELD · R. DE L. KRONIG · A. SMEKAL
A. SOMMERFELD · H. WOLFF

REDIGIERT VON A. SMEKAL

MIT 271 ABBILDUNGEN



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1933

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.
COPYRIGHT 1933 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 2ND EDITION 1933

ISBN-13: 978-3-642-89260-8 E-ISBN-13: 978-3-642-91116-3
DOI: 10.1007/978-3-642-91116-3

Inhaltsverzeichnis.

Kapitel 1.		Seite
Größe und Bau der Moleküle. Von Professor Dr. K. F. HERZFELD, Baltimore, Md., U.S.A. (Mit 33 Abbildungen.)		1
1. Die Entwicklung des Molekülbegriffs		1
2. Berücksichtigung der gegenseitigen Einwirkung		2
3. Moleküle in Kristallen		3
4. Das Molekül als chemischer Begriff		4
5. Das Molekül als starre Kugel und als Zentrum eines Kraftfeldes		6
6. Allgemeines über die Natur der Abstoßungskräfte		7
I. Struktur der Moleküle und innermolekulare Kräfte		9
a) Röntgen- und Kathodenstrahlmethoden		9
7. Allgemeines		9
8. Anorganische Gitter		11
9. Organische Moleküle		13
10. Lange Ketten		14
11. Atomfaktoren		17
12. Resultate für die Elektronenverteilung in Atomen und Ionen		20
13. Untersuchung von einzelnen Gasmolekülen		25
b) Dünne Schichten.		27
14. Allgemeine Übersicht und experimentelle Anordnung		27
15. Die experimentellen Resultate über die Größe der Schicht und ihre Deutung		29
16. Die Überlegungen von LANGMUIR und HARKINS über die Bedingungen für die Bildung von Oberflächenhäuten.		30
17. Anordnung der Moleküle in dünnen Häuten, erschlossen aus der Größe zusammenhängender Schichten.		31
18. Schlüsse aus der Änderung der Oberflächenspannung		35
19. Oberflächenpotentiale		35
20. Flüssige Kristalle		36
c) Die dielektrischen Eigenschaften von Dipolsubstanzen		38
21. Theorie der Stoffe mit sehr hoher Dielektrizitätskonstante		38
22. Bestimmung des Dipolmomentes		41
23. Atompolarisation		45
24. Dipollose Moleküle		45
25. Einfache Dipolmoleküle		46
26. Zusammenwirken mehrerer Dipole. Kompensation		50
27. Die Form des Benzolmoleküls, erschlossen aus Di- und Trisubstitutionsprodukten		52
28. Andere Disubstitutionsprodukte		53
29. Aliphatische Verbindungen		57
30. Gewinkelte Substituenten in Benzol		59
31. Freie Drehbarkeit. Allgemeines		60
32. Benzolderivate		61
33. Aliphatische Verbindungen mit zwei gewinkelten Gruppen		63
34. Energie der Wechselwirkung.		66
35. Rotation in Kristallen		69
36. Einige spezielle Molekülformen.		71
37. Abstand der Hydroxylgruppen bei mehrbasigen Säuren		72
d) Asymmetrie der Elektronenhüllen		74
38. Asymmetrie der Elektronenhüllen, erschlossen aus der Lichtzerstreuung		74
39. Formeln für verschiedene Moleküle. Resultate		76
40. Theorie des Kerreffekts		78
41. Anwendungen		83
42. Flüssigkeiten		85
43. Optische Aktivität		86

	Seite
e) Bandenspektren und Einfluß der Rotation auf thermodynamische Größen	89
44. Einleitung	89
α) Zweiatomige Moleküle	90
45. Reine Rotation	90
46. Rotationsschwingungsbanden	91
47. Die genaueren Bandenformeln. Elektronensprungbanden	92
48. Das Kraftgesetz	95
49. Resultate	99
50. Der Ramaneffekt	103
β) Geradlinige mehratomige Moleküle	105
51. Entscheidung über die Form aus der Rotation	105
52. Eigenschwingungen	106
53. Moleküle <i>ABA</i> , insbesondere CO_2	107
54. Natur der Kräfte	108
55. Andere dreiatomige Moleküle	113
γ) Nichtlineare Moleküle	118
56. Allgemeines	118
57. Rotation	119
58. Symmetrie	121
59. Ramaneffekt	123
60. Lösungen für bestimmte Modelle	124
61. Gewinkelte Moleküle (H_2O , SO_2 , H_2S)	130
62. Das Karbonat-Ion	134
63. Ammoniak und andere pyramidenförmige Hydride	136
64. Tetraedermoleküle und -radikale: Methan, Tetrahalogenide, Sulfat-, Perchlorat-, Chromat-, Permanganat-Ion	139
65. Benzol	143
66. Angenäherte Lösungen	145
67. Spektren und Bau organischer Moleküle	149
68. Theoretisches	152
69. Thermodynamische Eigenschaften. Chemische Konstante	154
f) Molekularrefraktion und Diamagnetismus	157
70. Molekularrefraktion	157
71. Diamagnetismus	159
II. Größe der Moleküle und zwischenmolekulare Kräfte	162
a) Gase und Flüssigkeiten	162
α) Allgemeines über Zustandsgleichung und Volumgrößen	162
72. Die VAN DER WAALSSsche Volumkorrektur	162
73. Die VAN DER WAALSSsche Druckkorrektur a/V^2	162
74. Ableitung von a und b aus der Erfahrung	164
75. Temperaturabhängigkeit von b	166
76. Additivitätsregel für a . Gegenseitige Anziehung verschiedener Moleküle	167
77. VAN DER WAALSSsche Korrektur in adsorbierten Schichten	168
β) Natur der Kräfte in Gasen	170
78. Das Potential eines neutralen Gebildes	170
79. Wirkung zweier neutraler Gebilde aufeinander	173
80. Historisches	174
81. Abstoßung zwischen zwei Wasserstoffatomen	176
82. Helium	178
83. Allgemeines	181
84. Der Richteffekt	182
85. Der Induktionseffekt	184
86. Kritik des Vorhergehenden. Allgemeines über Dispersionskräfte	186
87. Systematische Störungsrechnung	188
88. Wasserstoffatome und Helium. Annäherungsmethoden für andere Atome	189
89. Bestimmung der Wechselwirkung aus der Dispersionskurve und An- wendungen	193
90. Vergleich zwischen den drei Effekten, die Anziehung geben	194
γ) Anwendung des Kraftgesetzes auf die Zustandsgleichung	195
91. Wellenmechanische Verfeinerung der Zustandsgleichung	195
92. Berechnung von a für hohe Temperaturen	197
93. Einheiten	198
94. Temperaturabhängigkeit von B	198

	Seite
95. Temperaturabhängigkeit von B unter Berücksichtigung der Dispersionskräfte	201
δ) Flüssigkeiten	203
96. Volumina in Flüssigkeiten	203
97. Kräfte in Flüssigkeiten, allgemeine Überlegung	207
98. Statistische Begründung des Vorgehenden.	208
99. Kurze Besprechung der vorliegenden Untersuchungen	209
100. Oberflächenenergie	213
101. Hydratationswärme von Ionen in Lösungen	217
ε) Innere Reibung	220
102. Durchgang von Elektronen durch Gase	220
103. Ionenstrahlen	222
104. Ablenkung von Atomstrahlen	223
105. Die gegenseitige Ablenkung von Gasmolekülen bedingt die Existenz der „freien Weglänge“	224
106. Abhängigkeit der freien Weglänge von der Temperatur. Theorie	225
107. Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur. Experimentelles	228
108. Form der Moleküle, aus der inneren Reibung erschlossen.	230
109. Gasmischungen	233
110. Definition der Beweglichkeit gelöster Teilchen in Flüssigkeiten	233
111. Zusammenhang der Beweglichkeit mit molekularen Größen	234
112. Erhöhung der inneren Reibung von Lösungen	237
113. Innere Reibung bei reinen Flüssigkeiten	239
b) Kristalle	241
α) Allgemeines	241
114. Der Gitterabstand in Kristallen	241
115. Schwingungen am Schmelzpunkt	244
β) Salzkristalle	245
116. Die Natur der Kräfte	245
117. Absolute Ionengrößen	247
118. Zusammenhang zwischen Größe der Ionen und der Edelgase	248
γ) Homöopolare und Metallkristalle	249
119. Homöopolare Kristalle	249
120. Metallkristalle	249

Kapitel 2.

Beziehungen zwischen Molekülbau und Kristallbau. Von Dr. R. DE L. KRONIG, Groningen. (Mit 23 Abbildungen.)	253
A. Atomanordnung, Atomkräfte und Aggregatzustand	253
1. Historisches	253
2. Die Grenzen des Molekülbegriffs	254
3. Die Bestimmung der Kernabstände im isolierten Molekül aus den Bandenspektren	256
4. Bestimmung der Kernabstände und Verteilungsfunktionen mit Hilfe von Röntgen- und Elektronenstrahlen	260
5. Atomanordnung in Flüssigkeiten und Lösungen	265
6. Koordinationsgitter	267
7. Andere Gitter; Molekülgitter, Radikalionengitter, Schichtengitter	272
8. Die Natur der interatomaren Kräfte	276
9. Interatomare Kräfte und Gittertyp	284
B. Der Einfluß der Gitterbindung auf die Eigenschaften der Atome und Moleküle	290
10. Die Energieniveaus der Elektronen im Atom und im Kristall	290
11. Die Feinstruktur der Röntgenabsorptionsbanden von Kristallen	295
12. Die Deutung der einzelnen Maxima und Minima in der Feinstruktur der Röntgenabsorptionsbanden	300
13. Die Feinstruktur der Röntgenabsorptionsbanden molekularer Gase	305
14. Die Lage der Röntgenabsorptionskanten sowie der Röntgenemissionslinien und ihre Beeinflussung durch die chemische Bindung	310
15. Die optischen Eigenschaften der Kristalle.	312
16. Nachweis der Energieniveaus von Elektronen in Kristallgittern durch Stoßversuche	319
17. Kernschwingung und Kernrotation im Kristallgitter	322
18. Dielektrizitätskonstante und magnetische Suszeptibilität	327

Kapitel 3.

Elektronentheorie der Metalle. Von Geheimrat Professor Dr. A. SOMMERFELD, München, und Dr. H. BETHE, München. (Mit 60 Abbildungen.)	333
I. Die Hypothese der freien Elektronen	333
1. Historische Einleitung	333
2. Pauliverbot, Elektronengas bei tiefen Temperaturen.	334
3. FERMISCHE Verteilung, Entartungskriterium.	339
4. Richardsoneffekt.	348
5. Elektrische und thermische Leitfähigkeit.	352
6. Thermoelektrizität, Thomson- und Peltiereffekt.	356
7. Halleffekt, magnetische Widerstandsänderung.	363
II. Elektronen im periodischen Potentialfeld	368
A. Eigenwerte und Eigenfunktionen	368
8. Allgemeines	368
9. Die Strommatrix	373
10. Das eindimensionale Modell von KRONIG.	379
11. Näherung von freien Elektronen her	385
12. Annäherung von gebundenen Elektronen her.	394
13. Vergleich der beiden Näherungsmethoden	408
14. Das Potential im Metallgitter.	414
15. Die Austrittsarbeit	424
B. Statistik	427
16. Fermistatik der Elektronen im Gitter	427
17. Spezifische Wärme des Elektronengases	430
C. Effekte, die nicht von der Wechselwirkung mit den Gitterwellen abhängen	432
a) Strahlungslose Elektronenemission	432
18. Richardsoneffekt. Durchlässigkeitskoeffizient.	432
19. Austrittserscheinungen in starken elektrischen Feldern	436
20. Berührung zweier Metalle. Voltadifferenz. Elektronenaustritt aus Metallen mit Oberflächenschichten.	443
21. Theorie des elektrischen Kontakts	446
b) Strahlungsvorgänge	454
22. Allgemeines über die Absorption von Metallen	454
23. Absorption und Emission von Röntgenstrahlen	461
24. Der lichtelektrische Effekt	467
c) Magnetische Eigenschaften	473
25. Paramagnetismus	473
26. Diamagnetismus der Leitungselektronen	477
27. Ferromagnetismus freier Elektronen. Austausch. Gültigkeitsgrenzen unserer Theorie	483
d) Streuung von Elektronen	486
28. Allgemeines über die elastische Streuung (Elektronenbeugung)	486
29. Die reguläre Reflexion	489
30. Die unelastische Streuung	499
D. Elektrische Leitfähigkeit. Wechselwirkung der Elektronen mit Gitter- schwingungen	499
a) Vorbereitende Tatsachen	499
31. Allgemeine Übersicht über die Theorie der Leitfähigkeit.	499
32. Die Gitterschwingungen	500
33. Beschleunigung der Elektronen durch ein elektrisches Feld	506
34. Wechselwirkung zwischen Gitterschwingungen und Elektronen	509
b) BLOCHSche Theorie (Annahme des thermischen Gleichgewichts der Gitter- wellen)	517
35. Die BLOCHSche Integralgleichung	517
36. Hohe Temperatur $T \gg \Theta$	521
37. Tiefe Temperaturen $T \ll \Theta$	526
38. Mittlere Temperaturen $\Theta \approx T$	530
39. Wärmeleitfähigkeit.	532
c) Die PEIERLSSchen Umklappprozesse	536
40. Die Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht	536
41. Die Umklappprozesse	541
42. Der Einfluß der Gitterwellen auf die Wärmeleitung	545
d) Ergänzungen der Theorie	548
43. Widerstand der Legierungen	548

	44. Ansätze für die Theorie der Supraleitung	555
	45. Leitfähigkeit von Halbleitern	558
E.	Kompliziertere Effekte	560
a)	Galvanomagnetische Effekte	560
46.	Allgemeine Theorie	560
47.	Halleffekt	562
48.	Magnetische Widerstandsänderung, schwache Felder.	566
49.	Widerstandsänderung bei stärkeren Feldern	571
b)	Thermoelektrische Effekte	574
50.	Hohe Temperaturen	574
51.	Tiefe Temperaturen	577
c)	Strahlungseffekte	579
52.	Absorption und Dispersion sehr langwelliger Strahlung	579
53.	Absorption mit Beteiligung des Gitters	584
III.	Das Metall als Ganzes	585
A.	Berechnung der Eigenwerte	585
54.	Das Versagen der BLOCHSchen Approximation beim Problem des Ferro- magnetismus und das Modell von LONDON-HEITLER und HEISENBERG	585
55.	Das Wasserstoffmolekül nach der Methode von LONDON-HEITLER	587
56.	Das Austauschintegral	595
57.	Die Säkulargleichung für den Kristall	598
58.	Die angenäherte Lösung von BLOCH. Spinwellen	601
59.	Die exakte Lösung für die lineare Kette. Spinkomplexe	604
B.	Ferromagnetismus	607
60.	Allgemeine Theorie des Ferromagnetismus	607
61.	Richtungsabhängigkeit des Ferromagnetismus	613
62.	Die Magnetisierungskurve	614
63.	Widerstand der Ferromagnetika	617
C.	Kohäsionskräfte	618
64.	Kohäsionskräfte der Metalle	618
	Verzeichnis der verwendeten Bezeichnungen	620

Kapitel 4.

Dynamische Gittertheorie der Kristalle.	Von Professor Dr. M. BORN, Göttingen, und Frau Dr. MARIA GÖPPERT-MAYER, Baltimore, U. S. A. (Mit 38 Abbildungen.)	623
I.	Gleichgewicht und homogene Verzerrung	623
1.	Einleitung	623
2.	Geometrie des Kristallgitters	624
3.	Gitterenergie	626
4.	Homogene Verzerrung des Gitters	627
5.	Gleichgewichtsbedingungen des freien Gitters	628
6.	Kräfte im verzerrten Gitter	629
7.	Elastizitätstheorie	631
8.	Das Gitter im elektrischen Feld. Dielektrische Erregung	633
9.	Piezoelektrizität und Elektrostriktion	634
10.	Reguläre zweiatomige Gitter	635
II.	Gitterschwingungen	638
11.	Das eindimensionale Gitter	638
12.	Freie Schwingungen des allgemeinen Gitters	642
13.	Schwingungen des regulären, zweiatomigen Gitters	646
14.	Erzwungene Schwingungen	647
15.	Das Verteilungsgesetz der Eigenschwingungen	649
16.	Experimentelle Bestimmungen der Grenzfrequenzen	651
17.	Zusammenhang der Eigenschwingungen mit anderen Kristalleigenschaften	656
III.	Optik	657
18.	Lichtwellen	657
19.	Doppelbrechung	661
20.	Dispersion	662
21.	Optische Aktivität	664
IV.	Thermodynamik	668
22.	Klassische Theorie der Atomwärme	668
23.	Quantentheorie der Atomwärme von Oszillatoren	670
24.	DEBYES Theorie der Atomwärme	671
25.	Gittertheorie der Atomwärme	673

	Seite
26. Überschreiten des klassischen Wertes der Atomwärme	675
27. MIESCHE Zustandsgleichung	677
28. GRÜNEISENSCHE Theorie	679
29. Quantentheorie der Zustandsgleichung	681
30. Die freie Energie des Gitters	682
31. Thermische Ausdehnung	687
32. Pyroelektrizität und elektrokalorischer Effekt.	690
33. Sublimation	691
34. Der Schmelzprozeß.	693
35. Irreversible Vorgänge	698
V. Elektrostatische Gittertheorie	704
36. Die Kräfte in Gittern	704
37. Das elektrostatische Gitterpotential	707
38. Mathematische Methoden zur Berechnung elektrostatischer Gitterpotentiale	708
39. Berechnung von Parametern	714
40. Theoretische Bestimmung des Abstoßungspotentials	716
41. Empirische Bestimmung des Abstoßungspotentials	718
42. Bestimmung des Abstoßungspotentials aus anderen Eigenschaften der Ionen	723
43. Berechnung der Gitterenergie	724
44. Beziehung der Gitterenergie zu anderen thermochemischen Daten	727
45. Berechnung elastischer Eigenschaften	730
46. Die Stabilität der Koordinationsgitter	733
VI. Gittertheorie des polarisierbaren Ions	738
47. Die Polarisierbarkeit des Ions	738
48. Polarisierbarkeit und Molekülbau	742
49. Stabilität von Molekülen und Gittern polarisierbarer Ionen	745
50. Schichtengitter	748
51. VAN DER WAALSsche Kohäsion	750
52. Die homöopolare Bindung	756
53. Einfluß der Polarisierbarkeit auf die physikalischen Eigenschaften der Kristalle	759
VII. Oberflächenenergie und Zerreißfestigkeit	761
54. Oberflächenenergie und Tracht von Kristallen	761
55. Zerreißfestigkeit und Mosaikstruktur	765
VIII. Elektromagnetische Gitterwellen	770
56. Allgemeine Fragestellung	770
57. Der HERTZsche Vektor einer ebenen Welle	773
58. Das mittlere elektromagnetische Feld und die Rechtfertigung der MAXWELLSchen Kontinuumstheorie	776
59. Das wirkende elektromagnetische Feld und die Kopplungskräfte	777
60. Berechnung der Doppelbrechung aus der Gitterstruktur	782
61. Reflexion, Brechung. Der Auslöschungssatz	787
62. Gitteroptik und Röntgenstrahlen	790

Kapitel 5.

Strukturempfindliche Eigenschaften der Kristalle. Von Professor Dr. ADOLF SMEKAL, Halle (Saale). (Mit 53 Abbildungen.)	795
I. Allgemeines	795
1. Strukturunempfindliche und strukturempfindliche Kristalleigenschaften	795
2. Idealgittertheorie und strukturunempfindliche Kristalleigenschaften.	796
3. Idealkristall und Realkristall	797
4. Absolut reine Fehlkristalle	798
5. Ideal vollkommene Kristalle	803
6. Chemische Reinheit und Strukturempfindlichkeit	805
II. Entstehung und Nachweis von Kristallbaufehlern	807
7. Ideales Kristallwachstum.	807
8. Reales Kristallwachstum ohne Fremdatome	812
9. Reales Kristallwachstum. Einfluß von Fremdatomen	816
10. Räumliche Verteilung „sichtbarer“ Kristallbaufehler	826
11. Nachweis unsichtbarer Kristallbaufehler	838
12. Beeinflußbarkeit von Kristallbaufehlern	853
13. Zusammenfassendes über Kristallbaufehler.	859
14. Genauer untersuchte Stoffgruppen	860

III. Allgemeine strukturempfindliche Kristalleigenschaften	Seite 861
a) Diffusionserscheinungen	861
15. Diffusion und Kristallgitter	861
16. Oberflächendiffusion	866
17. Volumendiffusion	869
18. Ionenleitung	876
19. Nichtmetallische Elektronenleitung	886
b) Festigkeitseigenschaften	888
20. Festigkeitseigenschaften und Kristallgitter.	888
21. Sprödigkeit und Plastizität	895
22. Die Vorgänge beim Gleiten und Zerreißen der Kristalle	905
23. Quantitative Aussagen über Festigkeitseigenschaften	912
24. Kristallerholung und Rekristallisation.	920

Kapitel 6.

Atombau und Chemie (Atomchemie). Von Professor Dr. H. G. GRIMM und Dr. H. WOLFF, Ludwigshafen a. Rh. (Mit 64 Abbildungen.)	923
1. Einleitung. Die Aufgaben der Atomchemie	923
I. Die Eigenschaften der die Verbindungen aufbauenden Atome	925
a) Freie Atome	925
2. Die Elektronenverteilungszahlen der Atome	925
3. Die Ionisierungsarbeiten und die Größen der Atome	925
b) Gebundene Atome	928
α) Die Ionen	928
4. Allgemeines über die Eigenschaften der Ionen	928
5. Die Ladung der Ionen	928
6. Der Bau der Ionen	928
7. Die Methoden zur Berechnung von Ionengrößen	931
8. Die Kurven der Ionengrößen	934
9. Die Bedeutung der Ionenradien für die Chemie	938
β) Die elektrisch neutralen gebundenen Atome	938
10. Die Wirkungsbereiche metallisch gebundener Atome	938
c) Die Polarisierung (Deformation) der Elektronenhüllen	939
11. Einleitung. Historisches	939
12. Die Polarisierung der Ionen in elektrischen Feldern	940
13. Die Polarisierbarkeit isolierter Ionen	941
14. Die Änderung der Polarisierbarkeit der Ionen bei der Verbindungs- bildung	943
II. Der Aufbau der chemischen Verbindungen	946
a) Einleitung	946
15. Historisches	946
b) Die empirischen Tatsachen über Bindung und Wertigkeit	949
16. Allgemeines über chemische Verbindungen	949
17. Übersicht über die verschiedenen Verbindungsklassen	951
18. Die Erfahrungstatsachen über die chemische Wertigkeit	953
c) Das Wesen von Bindung und Wertigkeit bei Ionenverbindungen	955
19. Der Vorgang der Bildung eines typischen Salzes	955
20. Die Gitterenergie von Ionenverbindungen	958
21. Die Wertigkeit der Kationen bildenden Elemente als Energiefrage	960
22. Die energetischen Verhältnisse bei den Anionen bildenden Elementen	964
d) Das Wesen von Bindung und Wertigkeit bei Stoffen mit Atombindung (homöopolarer Bindung)	968
23. Allgemeines	968
24. Das Wesen der Atomverbindung	969
25. Die Oktett-Theorie	973
26. Isostere Moleküle	976
27. Die Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle. Der Hydridverschie- bungssatz	978
28. Die Größe einiger Hydride	984
29. Form und Größe einfacher organischer Moleküle	985
30. Systematik der Atommoleküle	985
31. Wirkungsquerschnitte gegen langsame Elektronen und Molekülbau	989
32. Die diamantartigen Stoffe	993
33. Die Arbeit zur Spaltung von Atombindungen	998

	Seite
e) Metalle und Metallverbindungen	1008
34. Allgemeines über den metallischen Zustand	1008
35. Metallische Elemente.	1009
36. Intermetallische Verbindungen	1010
37. Metallische Phasen mit Metalloidatomen	1014
f) Die „Bindung“ durch VAN DER WAALSSche Kräfte	1016
38. Die zwischenatomaren Kräfte der Edelgase und die zwischenmolekularen Kräfte der Atommoleküle	1016
39. Das Tatsachenmaterial über die zwischenmolekularen Kräfte bei Edelgasen und Atommolekülen	1017
40. Organische Molekülverbindungen und assoziierte Moleküle	1020
g) Übergänge und Grenzen zwischen den verschiedenen Bindungsarten und Verbindungsklassen	1022
41. Allgemeines	1022
42. Übergänge und Grenzen zwischen Ionenverbindungen und Atommolekülen	1022
43. Grenzen zwischen Ionen- und diamantartigen Verbindungen	1026
44. Grenzen und Übergänge bei den übrigen Bindungsarten	1026
45. Die Lage der Grenzen zwischen den Bindungsarten in Abhängigkeit von den Ioneneigenschaften	1027
46. Ionen- und Atommoleküle	1031
47. Molekülmodelle von Atommolekülen auf Grund heteropolarer Auffassung	1032
48. Energetische Berechnungen zur Frage der Bindungsarten	1032
h) Die Verbindungen und Systeme, an denen verschiedene Bindungsarten beteiligt sind	1033
49. Allgemeines über Systeme mit verschiedenen Bindungsarten	1033
50. Stoffe und Radikationen	1035
51. Die Komplexverbindungen im engeren Sinne.	1037
52. Hydrate und Ammoniakate.	1042
53. Die Struktur der Silikate.	1044
54. Stoffe mit Atom- und VAN DER WAALSScher Bindung	1047
55. Lösungen von Elektrolyten	1049
56. Säuren und Basen	1053
i) Rückblick über die verschiedenen Verbindungsklassen	1056
57. Zusammenfassende Charakterisierung der Verbindungsklassen. Die Bedeutung der chemischen Formeln	1056
III. Die Zusammenhänge der Eigenschaften von Elementen und Verbindungen mit dem Bau der Atome und Moleküle	1058
a) Einfluß der Größe und der Zahl der Außenelektronen der Atome	1058
58. Der Gang der Atom- und Ionengrößen und die empirischen Tatsachen	1058
59. Der Einfluß der Radienquotienten auf die physikalischen Eigenschaften	1059
60. Die Zahl der Außenelektronen der Atome und Ionen und die empirischen Tatsachen.	1060
b) Die Deformation der Elektronenhüllen und die empirischen Tatsachen	1062
61. Die Gitterenergien und die Deformation der Elektronenhüllen	1062
62. Die Atomabstände	1063
63. Die Siede- und Schmelzpunkte der Alkalihalogenide	1064
64. Die Farbe anorganischer Verbindungen	1064
65. Die Molrefraktion von Elektrolytlösungen	1066
66. Löslichkeit und Deformation	1068
c) Atombau und Volumverhältnisse	1069
67. Die Kurve der Atomvolumina	1069
d) Atombau und thermochemische Daten	1072
68. Die Atombildungsarbeiten der chemischen Elemente	1073
69. Die Bildungswärmen von Ionenverbindungen.	1074
70. Die Bildungswärmen gelöster Stoffe	1076
71. Die Bildungswärmen von Atommolekülen	1077
72. Die Abhängigkeit der Gitterenergien von den Ioneneigenschaften.	1078
73. Gitterenergien der Ammoniakate	1079
e) Atombau und analytische Chemie	1080
74. Löslichkeit und Ioneneigenschaften	1080
75. Der Gang der Normalpotentiale	1083
f) Atombau und Kristallchemie	1085
76. Allgemeines	1085
77. Chemischer Bautypus, Gittertypus und Bindungsart	1087
78. Morphotropie. Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und Atombau	1088

	Seite
79. Atombau und Polymorphie	1093
80. Allgemeines über Isomorphie	1094
81. Atomabstände und Isomorphie bei Ionenverbindungen	1097
82. Das Tatsachenmaterial über Mischkristalle bei Ionenverbindungen und diamantartigen Stoffen	1100
83. Mischkristallbildung bei Molekülen mit Atombindung	1103
84. Isodimorphie	1106
85. Die Atomanordnung in Mischkristallen. Resistenzgrenzen	1106
86. Orientierte Ausscheidung (Parallelverwachsung)	1107
87. Anomale Mischkristalle	1110
88. Die Härte der Kristalle	1112
g) Atombau und Geochemie	1115
89. Die geochemische Verteilung der Elemente im Zusammenhang mit dem Atombau	1115
h) Atombau und Magnetochemie	1119
90. Allgemeines	1119
91. Paramagnetismus der Verbindungen von Übergangselementen und seltenen Erden	1122
92. Magnetochemie der Komplexverbindungen	1126
93. Stoffe mit ungerader Elektronenzahl. Sauerstoff	1130
94. Diamagnetische Stoffe	1132
95. Magnetochemie der Metalle und Metallegierungen	1134
Anhang: Verzeichnis vielfach gebrauchter Begriffe	1136
Namenverzeichnis	1137
Sachverzeichnis.	1174

Berichtigungen

zu Bd. XXII/2 der 2. Aufl.

W. BOTHE: Durchgang von Elektronen durch Materie

Seite 35. Gleichung (63), lies: 0,04 statt: 0,34;

zu Bd. XXIII/2 der 2. Aufl.

W. BOTHE und F. KIRCHNER: Zerstreuung von Röntgenstrahlen

Seite 112. Gleichung (34), in der geschweiften Klammer im Zähler

$$\text{lies: } 4\alpha^2 \sin^4 \frac{\Theta}{2} \qquad \text{statt: } 2\alpha^2 \sin^4 \frac{\Theta}{2}.$$

P. P. EWALD: Die Erforschung des Aufbaues der Materie mit Röntgenstrahlen

Seite 207. In Anm. 1 soll es statt Dr. W. SCHÄFER heißen: Dr. K. SCHÄFER.

Seite 305. In dem auf Formel (9) folgenden Integral sollte das Winkelement $\cos \sigma d\tau d\sigma$ statt $d\tau d\sigma$ heißen. Dadurch tritt zu Formel (10), Seite 306 ebenfalls ein Faktor $\cos \sigma$ und es entsteht der OTTSche Faktor. Die Kritik gegen OTTS Ableitung wird damit gegenstandslos.

Seite 341. Abb. 120: Der nach DERSHEM wiedergegebene Dispersionsverlauf in der Nähe der K-Kante von Ca zeigt eine Schwankung der richtigen Art, jedoch von fast zehnfacher Größe des von A. LARSSON in Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert gefundenen Effekts (Uppsala Universitets Årsskrift 1929, Experimentelle Untersuchungen über die Dispersion der Röntgenstrahlen).

Kapitel 1.

Größe und Bau der Moleküle^{1,2}.

Von

K. F. HERZFELD, Baltimore, Md., U. S. A.

Mit 33 Abbildungen.

1. Die Entwicklung des Molekülbegriffs. Die alte Korpuskulartheorie der Materie hat zwischen Atom und Molekül nicht unterschieden. Für sie bestanden die Stoffe aus unteilbaren harten Körperchen, den Atomen. Die Unterscheidung wurde erst nötig, als sich zeigte, daß man die Konstanz der Gewichtsverhältnisse beim Eintritt chemischer Verbindungen durch die Annahme erklären konnte, daß sich Atome der verschiedenen Elemente miteinander verbänden; hingegen zeigte die Untersuchung der Volumverhältnisse sich verbindender Gase zwar auch ganzzahlige Verhältnisse, aber solche, die mit den Gewichtsverhältnissen nicht immer identisch waren, sondern um kleine ganzzahlige Faktoren von letzteren abwichen. So mußte man unterscheiden zwischen den Atomen, welche die Bausteine für die chemischen Verbindungen sind und deren relative Anzahl bei der Vereinigung die Gewichtsverhältnisse der sich verbindenden Elemente bestimmt, und den Molekülen, welche für die Volumverhältnisse im Gas maßgebend sind. Diese Auffassung wird in dem Satz von AVOGADRO zusammengefaßt, nach welchem bei gegebener Temperatur für den Druck eines idealen Gases nur die Zahl der Moleküle in einem bestimmten Volumen maßgebend ist, unabhängig von deren Natur.

Dieses Resultat läßt sich kinetisch ableiten, wenn man die Moleküle als Systeme auffaßt, die einander während des größten Teiles ihrer Bewegung nicht beeinflussen, sondern unabhängig voneinander (bei Abwesenheit äußerer Kräfte in geraden Linien) fliegen und nur während kurzdauernder Stöße in Berührung miteinander sind. Unter diesen Annahmen ergibt sich tatsächlich der Druck als proportional der Zahl der Moleküle pro Volumeinheit. Hierbei geht als wesentlicher Ansatz ein, daß die Wahrscheinlichkeit für den Aufenthalt eines bestimmten Moleküls in einem gegebenen Volumelement der Größe dieses Volumelementes proportional und unabhängig davon ist, ob noch andere Moleküle ebenfalls im gleichen Volumelement enthalten sind. Dann ergibt sich nämlich die Wahrscheinlichkeit für den Aufenthalt von N Molekülen im Volumen v zu v^N und die Entropie in ihrer Abhängigkeit vom Volumen nach dem BOLTZMANNschen Prinzip zu

$$S = k \ln W + \text{konst.} = k N \ln v + \text{konst.}, \quad (1)$$

¹ Für vielfache Unterstützung bin ich Frau Dr. M. GÖPPERT-MAYER, Associate in Physics an der Johns Hopkins University, Baltimore, Md., zu großem Dank verpflichtet.

² Der hier behandelte Gegenstand deckt sich vielfach mit dem der von K. FREUDENBERG herausgegebenen „Stereochemie“, Leipzig u. Wien 1932. Doch konnte kein Vergleich mehr vorgenommen werden. (Anm. b. d. Korr.)

woraus sofort der Druck zu
$$p = T \frac{\partial S}{\partial v} = \frac{N}{N_L} \frac{RT}{v} \quad (2)$$

folgt. Hierin bedeutet N_L die LOSCHMIDTSche Zahl.

So ist der Druck zwar proportional zur Zahl der sich unabhängig voneinander bewegendenden Teilchen, der Moleküle, dagegen unabhängig davon, wieviel Atome zu einem Molekül vereinigt sind, denn diese Atome sind durch so starke Kräfte aneinander geheftet, daß sie zu gemeinsamer Bewegung gezwungen sind; d. h. wenn eines von ihnen in dem betrachteten (verhältnismäßig großen) Raumteil enthalten ist, dann sind fast immer alle anderen Atome desselben Moleküls auch darin enthalten.

2. Berücksichtigung der gegenseitigen Einwirkung. Die genaue Untersuchung hat nun gelehrt, daß die Moleküle nicht durch starre Körper in gewöhnlichem Sinne idealisiert werden dürfen, welche nur bei unmittelbarer Berührung, dann aber sehr stark aufeinander einwirken. In Wirklichkeit gehen von jedem solchen Molekül Kräfte aus, welche allerdings mit der Entfernung verhältnismäßig schnell abnehmen, aber genau genommen nirgends ganz verschwinden, außer höchstens auf ausgezeichneten Flächen. Infolgedessen wirken zwei Moleküle prinzipiell immer aufeinander ein, wenn man auch praktisch bei höherer Temperatur von dieser Einwirkung absehen darf (wenn nämlich die kinetische Energie groß ist gegen die wechselseitige potentielle). Damit ist der prinzipielle Gegensatz zwischen den Atomen, die durch Kräfte zu einem Molekül verbunden sind, und den voneinander unabhängigen Molekülen geschwunden; denn auch diese sind durch Kräfte, die allerdings schwächer sind, aneinander gebunden. Demnach ist auch jetzt nicht mehr die Anwesenheit eines Moleküls in einem bestimmten Raumteil unabhängig von der Anwesenheit anderer Moleküle im selben Raum, was sich in dem abweichenden Verhalten realer Gase von der Gleichung (2), die nur für ideale gilt, äußert. Es ist der Druck nicht mehr proportional der Zahl der Moleküle. Praktisch kann man aber mit steigender Verdünnung die Verhältnisse der idealen Gase beliebig annähern¹, d. h. die Moleküle so weit voneinander entfernen, daß man ihre gegenseitige Einwirkung vernachlässigen und so noch immer die Moleküldefinition von Ziff. 1 anwenden darf. Schwieriger werden die Verhältnisse, wenn man zu Flüssigkeiten übergeht, d. h. das Gas so weit verdichtet, daß es sich kondensiert. Hier liegen nämlich diejenigen Gebilde, die wir im Gas als Moleküle bezeichnet haben, so nahe beieinander, daß sie dauernd merkliche Kräfte aufeinander ausüben; die gegenseitige potentielle Energie ist sogar größer als die kinetische, wenn auch durchaus von derselben Größenordnung. Auch die Entfernungen zwischen Atomen, die verschiedenen Molekülen angehören, ist nicht oder nicht viel größer als die Entfernung zwischen zwei Atomen desselben Moleküls. Dementsprechend wird man die Bewegung der einzelnen Moleküle in der Flüssigkeit nicht mehr als unabhängig voneinander ansehen dürfen. Trotzdem wird es im allgemeinen zweckmäßig sein, bei denjenigen Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, von der Existenz von Molekülen zu sprechen, denn im allgemeinen wird die Energie, die nötig ist, um ein solches Gebilde aus der Flüssigkeit zu entfernen, klein gegen die Energie sein, die nötig ist, um ein Atom aus dem Molekülverband zu reißen. So ist z. B. die Energie, die man braucht, um ein Molekül Benzol aus dem flüssigen Benzol zu entfernen, d. h. die Verdampfungswärme des Benzols, etwa gleich $8/N_L$ Cal, wo N_L die LOSCHMIDTSche Zahl ist, hingegen die Arbeit, die zum Losreißen eines Wasserstoffatoms aus dem Benzolmolekül nötig ist,

¹ Auch das ist nur praktisch richtig, weil bei genügend großer Verdünnung im Prinzip Dissoziation eintritt.

$87/N_L$ Cal¹. Den hier geschilderten Verhältnissen entsprechend, haben auch die Chemiker bei den im Laboratorium gebräuchlichen Flüssigkeiten stets von Molekülen gesprochen. Über die Frage aber, wieviel Atome zu einem solchen Molekül gehören, welche bei Gasen ohne weiteres mit Hilfe der Gasgleichung entschieden werden kann, läßt sich hier häufig keine eindeutige Antwort geben. Einfacher ist die Lage bei verdünnten Lösungen, in denen selbständige Teile der gelösten Substanz sich unabhängig voneinander bewegen. Diese kann man ohne weiteres als Moleküle bezeichnen, denn infolge ihrer Unabhängigkeit voneinander kann man die Überlegungen, die zur Gasgleichung führten, unverändert auf sie anwenden und so ihre Zahl bestimmen. Die Bewegung dieser Moleküle ist aber nur unabhängig von der Bewegung anderer gelöster Moleküle, nicht unabhängig von der Bewegung der Teilchen des Lösungsmittels. Dementsprechend ist es eine der umstrittensten Fragen der physikalischen Chemie, wie weit man das Lösungsmittel noch zum gelösten Molekül zu rechnen hat (s. Ziff. 111).

Endlich gibt es aber auch Flüssigkeiten, bei welchen die Verdampfungswärme in ihrer Größe mit den Wärmetönungen vergleichbar ist, welche bei chemischer Verbindung auftreten. Wie weit es zweckmäßig ist, in einem solchen Fall noch von bestimmten Molekülen in der Flüssigkeit zu reden, muß dahingestellt bleiben und wird in den nächsten Ziffern erörtert werden.

3. Moleküle in Kristallen. Gehen wir nun zum festen Zustand über, so können wir von einer unabhängigen Bewegung der Moleküle im allgemeinen überhaupt nicht mehr sprechen, denn hier ist jedes Molekül mit dem anderen so eng gekoppelt, daß die Bewegung durch den ganzen einheitlichen Kristall hindurchgeht. Im allgemeinen kann man gar nicht ohne weiteres unterscheiden, inwieweit sich das Molekül als Ganzes bewegt. Damit ist das Kriterium, von dem wir ausgegangen waren, hinfällig geworden. Trotzdem ist es in vielen Fällen, besonders bei organischen Körpern, noch zweckmäßig, von einem Molekül im Kristall insofern zu sprechen, als das Losreißen dieses Gebildes aus dem Kristall wesentlich leichter erfolgt als das Losreißen eines Atoms aus diesem Molekül, ganz analog, wie wir es bei Flüssigkeit besprochen haben; so ist z. B. die Sublimationswärme pro Molekül von kristallisiertem Benzol $10,67/N_L$ Cal. Dagegen ist besonders bei anorganischen Substanzen der am Schluß von Ziff. 2 erwähnte Fall häufig, in welchem der Molekülbegriff auch diese letzte charakteristische Eigenschaft verliert. Die Sublimationswärme von einem NaCl-Molekül aus dem Steinsalzkristall beträgt $54/N_L$ Cal, hingegen die Arbeit, die nötig ist, um das dampfförmige NaCl-Molekül in die Ionen zu zerreißen, $130/N_L$ Cal. Hier sind also die Kräfte, die die Bestandteile des Moleküls (Atome oder Ionen) zusammenhalten, nicht wesentlich größer als die Kräfte, die den Kristall zusammenhalten.

Nun zeigt die Röntgenuntersuchung tatsächlich, daß auch rein geometrisch die Molekülgrenze im Kristallverband verwischt wird. Bei den erwähnten organischen Kristallen kann man, worauf wir gleich zurückkommen, eine Gruppierung der Atome zu bestimmten Molekülen noch erkennen, wenn auch hier die Abstände zwischen Atomen verschiedener Moleküle manchmal ebenso klein sind als die zwischen Atomen desselben Moleküls (vgl. beim Naphthalin die C- und H-Atome verschiedener Moleküle). Beim Steinsalzkristall hingegen ist die Vereinigung zu Molekülen im Gitter vollkommen verschwunden. Jedes Natriumion ist von sechs ganz gleichberechtigten Chlorionen umgeben und umgekehrt. Wir können uns in Gedanken den Aufbau eines Steinsalzkristalles aus Molekülen etwa so vorstellen, daß wir von Molekülen ausgehen, die im Dampf zuerst weit voneinander

¹ Nach dem Artikel Atomchemie, Kap. 6, Ziff. 33, ist diese Zahl 103.

entfernt sind, dann ist ein bestimmtes Natriumion mit einem bestimmten ihm benachbarten Chlorion verbunden und diese beiden üben aufeinander starke Kräfte aus, viel stärkere als zwei Moleküle aufeinander. Wenn wir nun die Moleküle einander nähern, so wachsen die Kräfte zwischen den Molekülen immer mehr an, und wenn sie einen mit den zwischenatomaren Kräften vergleichbaren Betrag erreicht haben, wird ein bestimmtes Natriumion nicht nur von dem ursprünglich zu ihm gehörigen Chlorion, sondern auch von den zu anderen Molekülen gehörigen merkbar angezogen werden. Dadurch wird es aber von seinem ursprünglichen Partner weg- und zu den andern hingezogen. So wird der Zustand erreicht, in welchem die Bindung des Natriumions an das ursprünglich zu ihm gehörende Chlorion nicht mehr stärker ist als an diejenigen Chlorionen, die ursprünglich zu anderen Molekülen gehörten, und damit hört natürlich auch die geometrische Zugehörigkeit, d. h. die stärkere Annäherung an ein bestimmtes Chlorion, auf.

Rein geometrisch können wir daher bei sehr vielen Gittern, besonders salzartiger Verbindungen (Ionengitter), aber auch bei anderen (Atomgitter, z. B. AlN, SiC), im Kristallverband nicht ein bestimmtes Teilchen mit einem anderen zu einem festen Molekül verbinden, da alle gleich fest miteinander verbunden sind. Wenn wir den Molekülbegriff im vorher erwähnten Sinn hier überhaupt noch anwenden wollen, dann müssen wir das ganze Gitter als ein Molekül auffassen, denn nur das Ganze läßt sich unabhängig bewegen und ist durch wesentlich schwächere Kräfte mit seiner Umgebung verknüpft, als es die „chemischen“ Kräfte sind. In der nächsten Ziffer soll besprochen werden, wieweit sich trotzdem auch hier, wenn auch in anderem Sinn, ein Molekül definieren läßt.

4. Das Molekül als chemischer Begriff. Unabhängig von den Bewegungsverhältnissen, wie sie sich im AVOGADROSCHEN Satz ausdrücken, hat sich der Molekülbegriff in der Lehre von den chemischen Verbindungen eingebürgert. Das in Ziff. 1 erwähnte Gesetz der multiplen Proportionen läßt sich ja am leichtesten so deuten, daß beim Vorgang der chemischen Vereinigung mehrere Atome zu einem einheitlichen Gebilde, dem chemischen Molekül der Verbindung, zusammentreten. Hierbei war es nötig, den Begriff der Valenz oder Wertigkeit einzuführen, der angab, mit wie vielen Atomen niedrigster Wertigkeit (z. B. H, Cl) sich das betreffende Atom verbinden kann. Diese Tatsachen wurden durch den sog. Valenzstrich symbolisiert. Jedes Atom trägt dann je nach seiner Wertigkeit einen oder mehrere solcher Valenzstriche, die als einfachste Darstellung der gerichtet gedachten chemischen Anziehungskräfte aufzufassen sind. Bei der Verbindungsbildung greifen dann je zwei solcher Valenzstriche ineinander. Solange irgendwo noch ein freier Valenzstrich vorhanden ist, kann ein weiteres Atom angelagert werden. Nach dieser Auffassung ist ein Molekül ein Komplex von Atomen, in dem die Valenzen abgesättigt sind, so daß keine (einseitig) freien Valenzstriche nach außen stehen.

Diese Auffassung des chemischen Moleküls hat sich bis zum Beginn des 20. Jahrhunderts als durchaus ausreichend erwiesen. Man hat mit ihr die Vorstellung verbunden, daß das Molekül im wesentlichen, z. B. auch im Kristall, erhalten bleibt; das war bei der Vorstellung des Valenzstriches als gerichtete Einzelkraft auch durchaus sachgemäß. Die Kräfte hingegen, welche erfahrungsgemäß auch die so definierten Moleküle noch aufeinander ausüben und die z. B. für die Kondensation eines Gases verantwortlich sind, hat man ihrem Wesen nach von den chemischen Kräften, die sich im Valenzstrich ausdrücken, vollständig getrennt. Nun zeigte aber besonders zu Ende des 19. Jahrhunderts die rein chemische Erfahrung, daß auch Moleküle, die nach der Valenzvorstellung in sich abgeschlossen und abgesättigt sein sollten, sich untereinander zu sog. Molekülverbindungen zusammenschließen können. Dies führte zur Aufstellung

des Begriffes der Valenzzersplitterung und der Nebervalenzen (WERNER). Die Entwicklung der letzten Jahre hat dann dazu geführt, daß man die Strichvalenzauffassung nur für eine beschränkte Anzahl von Verbindungen beibehält, nämlich für diejenigen, bei denen tatsächlich der Zusammenhalt des Moleküls in sich wesentlich stärker ist als die Kräfte zwischen den Molekülen.

Die quantenmechanische Theorie der homöopolaren Bindung (s. Artikel HUND Bd. XXIV/1) erlaubt das weiter dahin zu präzisieren, daß in abgeschlossenen Molekülen die Elektronen in gewisser Weise in abgeschlossenen Gruppen zusammengefaßt sind, so daß an jedem Valenzstrich je ein Elektron verschiedener Atome, und zwar im allgemeinen mit entgegengesetztem Spin beteiligt ist. Diese Zuordnung von Elektronen erstreckt sich so von einem Atom des Moleküls zum andern, nicht aber über das Molekül hinaus, d. h. das Einzelmolekül im Kristall bildet ein abgeschlossenes System (mit ganz wenigen Ausnahmen, wie festes O_2 , wo wohl auch noch im Gitter zwischen zwei Molekülen gegenseitige Zuordnung und Kompensation auftritt).

Für Verbindungen hingegen, wie es das Steinsalz ist, haben wir durch KOSSEL¹ gelernt, daß wenigstens im Kristallverband der Begriff des unzerlegten gerichteten Valenzstriches als Einzelkraft keine Bedeutung hat.

In der Tat ist hier die Elektronenanordnung in jedem Einzelteilchen Na^+ , Cl^- in sich abgeschlossen, d. h. die Elektronen in einem Teilchen (Na^+) stehen in keiner Beziehung zu denen im anderen (Cl^-). Zwar ist diese Festsetzung nicht ganz richtig. In paramagnetischen Salzen, z. B. $Fe^{++}SO_4^-$, ist das Fe^{++} -Ion *nicht* abgeschlossen. Wohl aber ist es das diamagnetische SO_4^- . Dementsprechend bleibt es doch richtig, daß die Orientierung des Moments im Fe^{++} keine Beziehung zu der in sich abgeschlossenen Anordnung des SO_4^- hat (die Wechselwirkung der Eisenionen untereinander ist für gegenseitige Beeinflussung zu schwach), und dementsprechend haben wir im $FeSO_4$ -Kristall keine Moleküle, sondern Fe^{++} - und SO_4^- -Ionen. Wenn man dagegen ein Salz aus zwei Anteilen aufzubauen versuchte, die beide paramagnetisch sind, sollte man von Molekülen reden dürfen.

Die Tatsache, daß Natrium und Chlor einwertig sind, heißt nur, daß im Steinsalzkristall als solchem gleich viel Natrium- und Chlorionen enthalten sind, während die Kräfte, die diese beiden Bestandteile aneinanderknüpfen, mindestens Würfelsymmetrie haben und nicht etwa einseitig gerichtet sind.

Trotzdem kann man aber im Zusammenhang mit diesem chemischen Begriff des Moleküls im Kristallgitter jetzt ein solches definieren. Denn aus dem Gesetz der multiplen Proportionen folgt, daß in einem großen Kristall die Atomzahlen der verschiedenen Elemente in einfachen ganzzahligen Verhältnissen stehen. Dann ergibt sich aus dem Begriff der Homogenität des Kristalls, daß dieser sich rein geometrisch in miteinander kongruente Parallelepipede (Elementarbereiche) teilen läßt, deren jeder ein oder mehrere chemische Moleküle enthält. Hier soll unter chemischem Molekül das einfachste Gebilde verstanden werden, das sich aus den Atomen der Bestandteile in jenem Zahlenverhältnis aufbauen läßt, wie es die stöchiometrische Bildungsgleichung vorschreibt. Diesen Elementarbereich oder evtl. auch einen Teil davon kann man dann als chemisches Molekül im Kristall auffassen. Im Fall des Natriumchlorids wäre das je ein (bzw. je drei) Natrium- und Chlorion, aber diese Einteilung des Kristalls in Elementarbereiche ist nicht eindeutig. Zwar ist die Größe der Bereiche eindeutig festgelegt (und damit die Zahl der Atome, die hineinfallen), nicht aber die Zuordnung individueller Atome zum selben Bereich, wie man es gerade am Beispiel des Steinsalzes sieht.

¹ W. KOSSEL, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 229. 1916.

Dieser Mangel an Eindeutigkeit im rein Geometrischen entspricht der vorhin erwähnten Symmetrie der Kräfte. In Fällen, wo die Verdampfungswärme klein gegenüber den inneratomaren Kräften ist (kristallisierte organische Körper), liegen auch die geometrischen Verhältnisse so, daß sich die Einteilung eindeutig durchführen läßt (Molekülgitter)¹.

5. Das Molekül als starre Kugel und als Zentrum eines Kraftfeldes.

Selbst wenn wir zulassen, daß die Moleküle aufeinander schon in größerer Entfernung Anziehungskräfte ausüben, könnten wir doch noch dieselben in erster Annäherung als harte Körper im gleichen Sinne auffassen, wie wir es an großen Stücken gewöhnlicher fester Körper sehen. Dann wäre die Größe und Form eines solchen Moleküls vollkommen eindeutig bestimmt durch seine Oberfläche. Eine Reihe von Tatsachen zeigt aber, daß diese Auffassung, die in den verschiedensten Gebieten der Physik, und zwar zeitlich unabhängig voneinander als erste Annäherung zur Darstellung der Erscheinungen benutzt wurde, nicht ausreicht. Am deutlichsten sieht man dies am Falle der kristallisierten Substanzen. Diese kann man in erster Annäherung als aus festen dicht gepackten Molekülen aufgebaut darstellen; dann müßten dieselben aber unzusammendrückbar sein². Nun kann man aber erfahrungsgemäß durch gesteigerten Druck auch das Volumen der Kristalle verkleinern und muß dies dann entweder so deuten, daß man die Moleküle selbst als zusammendrückbar ansieht³ oder so, daß sie im Normalzustand einander nicht direkt berühren, sondern durch ein Feld von Abstoßungskräften wie durch ein elastisches Polster in bestimmtem Abstand voneinander gehalten werden. Diese letztere Auffassung folgte als die allein sachgemäße aus den BOHRschen Anschauungen über den Atombau. Danach ist das Gebilde, das wir als Atom bezeichnen und gegenüber normalen Einwirkungen als undurchdringlich ansehen, in Wirklichkeit nur zum kleinsten Teil von solchen Gebilden erfüllt, die wir im normalen Sprachgebrauch als Materie bezeichnen. Der Rest des Atomraumes ist leer. Es herrschen aber dort starke Kraftfelder, welche von den Kernen und Elektronen ausgehen. Diese Kraftfelder sind es, welche im allgemeinen den anderen Elektronen und Kernen, seien sie nun frei oder selbst wieder zu solchen komplizierten Gebilden (Atomen oder Molekülen) zusammengeschlossen, das Eindringen verwehren.

Die neue Quantenmechanik hat das Bild wieder mehr dem älteren Standpunkt angenähert. Nach ihr besteht eine kontinuierliche „Dichte“ der elektrischen Ladung, sei es, daß man das, wie SCHRÖDINGER es ursprünglich tat, als „Verschmierung“ der Elektronen auffaßt, sei es, daß man sie als allein feststellbare Wahrscheinlichkeit der Elektronenlagen betrachtet, wie es mit BORN-JORDAN heutzutage meist geschieht. Diese Dichtenverteilung hat keine scharfe äußere Grenze, sondern erstreckt sich mit abnehmendem Wert bis ins Unendliche. Bei Annäherung zweier Teilchen findet also tatsächlich nicht nur eine geringfügige Verdrückung, sondern sogar eine gegenseitige Durchdringung statt. (Wieweit diese Aussage auf unzweckmäßiger Darstellung beruht, insofern in Wirklichkeit für jedes Elektron drei eigene Raumdimensionen nötig sind, sei dahingestellt.) Daß man überhaupt angenähert von einer bestimmten Größe eines Teilchens sprechen kann, liegt daran, daß die Dichte für größere Entfernungen sehr stark abfällt, $\propto e^{-r/r'}$.

¹ A. REIS, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 204; Bd. 2, S. 57. 1920; ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 412. 1920; K. WEISSENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 406, 420, 433. 1925; R. O. HERZOG u. K. WEISSENBERG, Kolloid-ZS. Bd. 37, S. 23. 1925.

² T. BERGMANN, 1773; R. J. HAUY, 1783; s. P. GROTH, Naturwissensch. Bd. 13, S. 61. 1925.

³ Z. B.: TH. W. RICHARDS u. E. P. R. SAERENS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 46, S. 949. 1924.

Abb. 1 zeigt die Verteilung der elektrischen Dichte ρ/e in neutralem Helium, berechnet nach HARTREE¹, ferner die Verteilung der Größe $U = 4\pi \frac{e}{e} r^2$, das daraus berechnete elektrostatische Potential und die potentielle Energie zwischen zwei Heliumatomen nach SLATER und KIRKWOOD².

Zum Vergleich sei bemerkt, daß der erste BOHRsche Radius 0,53 Å ist, der aus der inneren Reibung berechnete Heliumradius 1,56 Å (Tab. 71, Ziff. 94).

Diesem Bild entsprechend ist das, was das Molekül als einen unter gewöhnlichen Umständen undurchdringlichen Körper anzusehen erlaubt, das Kraftfeld, welches, von den kleinen Elementarbausteinen ausgehend, auf andere, seien es einfache (Elektronen oder Kerne), seien es zusammengesetzte (Atome, Moleküle) Gebilde, Abstoßungswirkungen ausübt. So ist die Frage nach der Größe und der Form des Moleküls, die vom Standpunkt der Auffassung desselben als starrer Körper durch die Angabe einer bestimmten Oberfläche erledigt sein würde, wesentlich komplizierter geworden. Wir müssen jetzt nämlich zwei

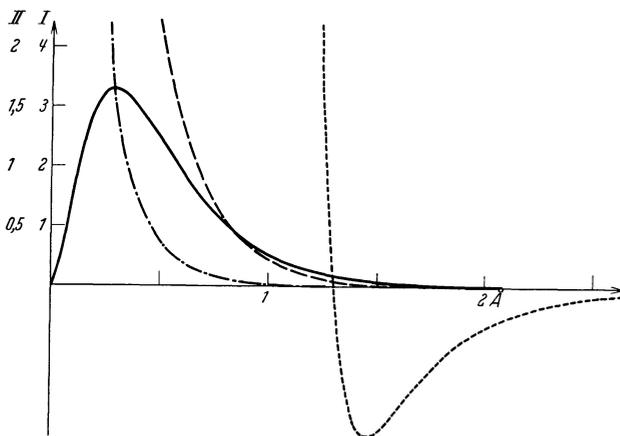


Abb. 1. — Elektronenzahl auf der Kugelschale (I); - - - - Elektronendichte (I); - · - · - elektrostatisches Potential in 10^{-10} erg (II); ······ potentielle Energie zweier He-Atome in 10^{-13} erg (II), Abszisse = Abstand vom Schwerpunkt.

Frage beantworten: Erstens müssen wir Angaben über den räumlichen Verlauf des Kraftfeldes machen; zweitens müssen wir daraus auf die Lage und Natur der Träger dieses Kraftfeldes zurückschließen und so gleichzeitig die Frage nach dem Bau der Moleküle anschnitten.

6. Allgemeines über die Natur der Abstoßungskräfte. Bei der geschilderten Sachlage würde man von vornherein erwarten, daß die Angabe einer Größe oder Form des Moleküls auch nur in erster Annäherung nicht zulässig sei. Denn die Entfernung, auf die sich irgendein fremdes Gebilde, das wir im folgenden den Probekörper nennen wollen, dem untersuchten Molekül nähern kann, ist einfach der Abstand, in welchem dieser Probekörper durch die Abstoßungskräfte zur Umkehr gezwungen wird bzw. zur Ruhe kommt. Diese Entfernung hängt aber erstens von der kinetischen Energie ab, mit der der Probekörper heranfliegt — größere Energie ergibt größere Annäherungsmöglichkeit — bzw. bei statischer Annäherung hängt sie von den wirkenden äußeren Kräften ab, mit denen der Probekörper an das untersuchte Molekül angepreßt wird. Zweitens sind die Abstoßungskräfte nicht von dem Kraftfeld des untersuchten Moleküls allein bestimmt, sondern auch von der Natur des Probekörpers, so daß man je nach der Art der Untersuchung eines Moleküls eine verschiedene „Größe“ desselben erhalten sollte. Tatsächlich sind diese Unterschiede auch vorhanden, aber in verhältnismäßig kleinem Umfang. Das hat seinen Grund darin, daß die Abstoßungskräfte bei steigender Annäherung sehr schnell zunehmen, so daß eine innerhalb der z. B. durch Temperatursteigerung erreichbaren Grenzen bleibende Änderung der kinetischen Energie für die erreichte kleinste Entfernung wenig

¹ D. R. HARTREE, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 24, S. 111. 1928.

² J. C. SLATER u. J. G. KIRKWOOD, Phys. Rev. Bd. 37, S. 682. 1931.

ausmacht, es sei denn, es handle sich um die Wirkung auf freie Elektronen (Ramsauereffekt Ziff. 102).

Man hat schon seit dem 18. Jahrhundert (z. B. BOSCOVICH 1763) daraus, daß einerseits ein fester Körper in sich zusammenhält, andererseits bei Volumverkleinerung Widerstand leistet, folgenden Schluß gezogen. Auf große Entfernungen müssen Anziehungskräfte wirksam sein, welche die Bestandteile des festen Körpers überhaupt aneinanderketten. Dann folgt eine Entfernung, wo die Kräfte Null sind und daher eine Ruhelage möglich ist, während bei weiterer Annäherung Abstoßung eintritt. BOSCOVICH¹ nimmt die Atome als ausdehnungslose Punkte an und zeichnet Abb. 2 als das Kraftfeld zwischen ihnen. Die verschiedenen Maxima sind nötig (l. c. S. 36), um verschiedene Zustände (Aggregatzustände) des Körpers zu erklären, da der Einfluß der kinetischen Energie damals

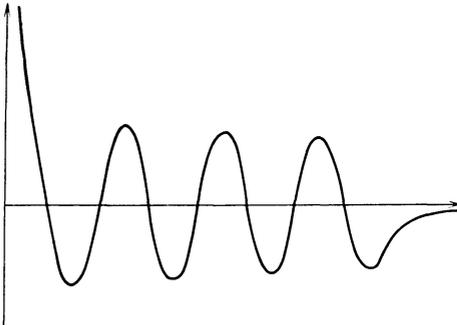


Abb. 2. Potentielle Energie nach Boscovich.

nicht bekannt war, spricht man doch noch in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts von der „elastischen Spannkraft“ der Dämpfe. Für sehr große Entfernung gilt nach BOSCOVICH das Gravitationsgesetz.

BOSCOVICH hat übrigens auch gesehen, daß bei genügend großer Geschwindigkeit Körper einander durchdringen können (l. c. S. XVIII, 164).

Wenn wir die Gesamtkraft in einen anziehenden und einen abstoßenden Anteil zerlegen, so muß der letztere mit der Entfernung schneller abnehmen als der erstere und darum bei kleineren Entfernungen überwiegen, bei großen zurücktreten. Der einfachste Ansatz, den man daher für die gegenseitige potentielle Energie machen kann, die zwei Moleküle im Abstand r besitzen, ist

$$w = -\frac{A'}{r^m} + \frac{B'}{r^n}, \quad n > m. \quad (3)$$

Der erste negative Summand bedeutet darin die potentielle Energie der Anziehung, die auf große Entfernung überwiegt, der zweite die potentielle Energie der Abstoßung. Dabei können die Konstanten A' und B' noch von der Natur der beiden Moleküle und von ihrer gegenseitigen Orientierung abhängen. Die Kraft zwischen den beiden Molekülen ist durch

$$P = -\frac{\partial w}{\partial r} = -\frac{mA'}{r^{m+1}} + \frac{nB'}{r^{n+1}} \quad (4)$$

gegeben, die Ruhelage durch das Verschwinden dieser Kraft (Maximum der potentiellen Energie)

$$0 = \left(\frac{\partial w}{\partial r}\right)_{r=r_0} = \frac{mA'}{r_0^{m+1}} - \frac{nB'}{r_0^{n+1}} = \frac{mA'}{r_0^{m+1}} \left(1 - \frac{nB'}{mA'} \frac{1}{r_0^{n-m}}\right); \quad (5)$$

$$r_0^{n-m} = \frac{nB'}{mA'}. \quad (6)$$

Den allgemeinen Verlauf einer solchen Funktion w stellt Abb. 3 dar.

Allerdings zeigt die Entwicklung der Quantenmechanik, daß in vielen Fällen die Trennung in Anziehungs- und Abstoßungskraft willkürlich ist, daß es sich einfach um zwei verschiedene Glieder einer Reihenentwicklung handelt, welche ver-

¹ ROGER J. BOSCOVICH, S. J., *Theoria philosophiae naturalis redacta ad unicum legem virium in natura existentium*. 1. Aufl. Wien 1758, 2. Aufl. Venedig 1763.

schieden ausfällt, je nach der Methode der Annäherungsrechnung, die man benützt. Natürlich ist diese Methode in vielen Fällen praktisch eindeutig vorgeschrieben dadurch, daß nur sie allein gute Annäherung gibt, und in diesem Fall ist die Trennung durch die Natur des Problems gegeben, z. B. bei typisch heteropolaren Kristallen die Abspaltung der COULOMBSchen Anziehung. In anderen Fällen dagegen mag es besser sein, mit BOSCOVICH von einer einzigen Kraft zu sprechen, die ihr Zeichen wechselt.

Unsere Aufgabe besteht nun darin, dieses Feld möglichst genau abzutasten. Wäre Kugelsymmetrie des Moleküls vorhanden, so müßte die Bestimmung der vier Konstanten A' , B' , n und m hinreichen. Im allgemeinen werden diese aber noch vom Winkel abhängen, der von der untersuchten Richtung und gewissen Hauptachsen des Moleküls eingeschlossen wird.

Was die Natur des Feldes betrifft, so kamen für die alte Quantentheorie praktisch nur elektrostatische Wirkungen in dem Sinn in Frage, daß sich das Feld aus einem Potential ableitet, welches sich additiv aus Anteilen zusammensetzen läßt, deren jeder von einer Ladung nach der Formel

$$\varphi_i = \frac{e_i}{r_i}, \quad (7)$$

wie sie dem COULOMBSchen Gesetz entspricht, herrührt. Alle anderen Wirkungen (elektromagnetische oder Gravitationswirkungen) sind zu schwach.

Von diesem Standpunkt aus blieben allerdings eine Reihe von Kraftwirkungen unerklärt, insbesondere die Abstoßungskräfte.

Nach der Quantenmechanik sind drei Änderungen anzubringen (s. Artikel HUND): Die Kräfte lassen sich nicht mehr nach der klassischen Methode aus dem elektrostatischen Feld berechnen, wenn sich auch die potentielle Energie, von der sie durch Differentiation abzuleiten sind, durch Integration über Ausdrücke (7), multipliziert mit $\psi\bar{\psi}$ berechnet. In dem Resultat der Integration sind aber oft die Änderungen in ψ , die die gegenseitige Einwirkung bedingt, wesentlich. Diese Änderungen sind aber auch durch die (im ungestörten Zustand) möglichen Übergänge, nicht nur durch den augenblicklich vorhandenen ungestörten Zustand, bedingt. Die HEISENBERGSchen Resonanzkräfte sind zweitens eine vollkommen neue Erscheinung. Drittens sind zwar die direkten magnetischen Wirkungen auch hier zu schwach; indirekt spielt aber der Elektronenspin eine wesentliche Rolle, indem das PAULISCHE Ausschließungsprinzip nur bestimmte Kombinationen der Einzel- ψ der beiden einander beeinflussenden Teilchen gestattet. Diese Ausschließung ist im wesentlichen für die Existenz der Abstoßungskräfte verantwortlich.

I. Struktur der Moleküle und innermolekulare Kräfte.

a) Röntgen- und Kathodenstrahlmethoden.

7. Allgemeines¹. Röntgen- und Kathodenstrahlen können auf Materie in Kristallform, in flüssigem Zustand oder in Gasform angewandt werden.

Bei der Anwendung auf Kristalle sind drei Stufen zu unterscheiden.

¹ Näheres s. Artikel EWALD, Bd. XXIII/2, ebenso Kap. 2, Ziff. 6, 7 u. Kap. 6.

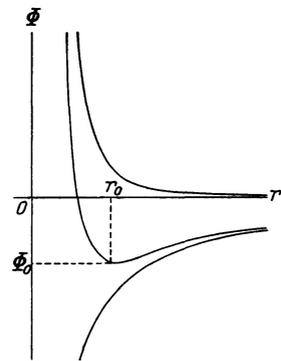


Abb. 3.
Zur Veranschaulichung der gegenseitigen Überlagerung von Anziehung und Abstoßung. $w = -\frac{e^2}{r} + \frac{\beta}{r^n}$.
(Aus BORN, Probleme der Atomdynamik.)

Die Größe und Form der Elementarzelle, aus der das Gitter aufgebaut ist, kann verhältnismäßig einfach und eindeutig etwa aus der Schichtlinienmethode erschlossen werden. Ist das geschehen und die Zahl der in der Zelle befindlichen Moleküle aus Dichte und Molekulargewicht berechnet, so läßt sich manchmal schon etwas über die Symmetrie des Moleküls schließen.

Handelt es sich nicht um einfachste Gitter — und dieser Fall ist bei echten Molekülgittern immer ausgeschlossen —, so enthält das Gitter eine Anzahl von „Parametern“, die die Lage der verschiedenen Teile der „Basis“, d. h. aller in der Elementarzelle vorkommenden Teilchen, festlegen. Diese Parameter müssen im allgemeinen bekannt sein, wenn man die Form des Moleküls, d. h. die Anordnung der Atome in ihm, aus dem Röntgenbild erschließen will.

Die Parameter gehen nun in die Formel so ein, daß aus ihnen der „Strukturfaktor“ gebildet wird. Der Strukturfaktor hat nichts mit der Lage der Interferenzen zu tun, sondern nur mit ihrer Intensität.

In einfachsten Fällen reicht die Angabe „stark, schwach, fehlt“ aus, in schwierigeren Fällen muß aber eine wirkliche Intensitätsmessung vorgenommen werden. Dann sind aber nicht nur noch andere Effekte in Betracht zu ziehen (Temperaturbewegung, Winkelbreite s. Ziff. 10), sondern auch der Übergang zur dritten Stufe.

Wir haben nämlich bisher die Atome als Punkte angesehen, die, einzeln genommen, isotrop nach allen Richtungen streuen (abgesehen von dem Polarisationsfaktor $\frac{1}{2} + \cos^2\theta/2$). Jedoch hatte schon LAUE¹ in seiner ersten Arbeit einen Atomfaktor ψ aufgenommen, der von Atom zu Atom verschieden sein und mit der Richtung variieren konnte. In der vorgenannten zweiten Stufe wird der Atomfaktor als proportional der Elektronenzahl und isotrop angesetzt.

In der dritten Stufe ist aber zu beachten, daß nicht nur das von den einzelnen Atomen derselben Zelle gestreute Licht interferiert und den Strukturfaktor gibt, der mit dem Winkel sich ändert, sondern auch das von verschiedenen Teilen (Elektronen) desselben Atoms gestreute Licht interferiert und den winkelabhängigen Atomfaktor gibt. In der Tat ist (s. Ziff. 10) eine einheitliche Behandlung möglich, die einfach von der Verteilung der streuenden Ladungen in der Zelle spricht, ohne Strukturfaktor (im früheren Sinn) und Atomfaktor zu unterscheiden.

Liegen genügend genaue Intensitätsmessungen vor und lassen sie sich in bezug auf gewisse Nebenerscheinungen korrigieren, so ist demnach eine Berechnung der Ladungsverteilung in der Zelle bzw. im Atom möglich.

Bei der Anwendung der Strahlen zu Interferenzversuchen an freien Gasmolekülen ist bisher die Genauigkeit noch verhältnismäßig so klein, daß man die Atomfaktoren aus Messungen an Kristallen, deren Struktur man kennt, entnehmen, auf das Gasmolekül übertragen, dann die Verteilung der Streuungsintensität für verschiedene angenommene Molekülstrukturen berechnen und mit dem Experiment vergleichen muß.

Bei Flüssigkeiten ist die Lage bisher noch so, daß man das Streuungsbild des einzelnen Moleküls kennen muß und dann aus der Untersuchung der Flüssigkeit Schlüsse auf das Verhalten (Anordnung usw.) in der Flüssigkeit ziehen kann, die uns aber hier nicht betreffen.

Eine vollständige Besprechung aller Kristallgitterstrukturbestimmungen 1913 bis 1928 ist eben von EWALD und HERMANN² veröffentlicht worden. Auf sie sei verwiesen. In Ziff. 8 und 9 ist aus ihr ein Auszug gemacht, soweit die

¹ M. v. LAUE, Münchener Ber. 1912, S. 363.

² P. P. EWALD u. C. HERMANN, Strukturbericht 1913—1928. Leipzig 1931. Aus ZS. f. Krist.

Bestimmungen genügend vollständig sind und sich auf Moleküle oder Radikale beziehen, die Interesse haben.

8. Anorganische Gitter. Die meisten anorganischen Gitter sind Ionen- oder Atomgitter, in denen bestimmte Moleküle nicht unterschieden werden können. Die einzigen Fälle, wo Moleküle gefunden wurden, sind: Kohlensäure CO_2 , geradlinig, C—O-Abstand 1,055¹; 1,25²; 1,05³; 1,10—1,15⁴, und Stickoxydul N_2O , geradlinig, N—O 1,15 Å² (s. auch Ziff. 55), ferner die Tetraedermoleküle CBr_4 , CJ_4 , TiBr_4 , TiJ_4 , SiJ_4 , GeJ_4 , SnJ_4 (Ziff. 64).

Dagegen sind eine große Reihe von Radikalen bestimmt:

Lineare Gruppen . . .	(FHF) ⁻ ,	Abstand FH	1,25 in NaHF_2 ⁵ ,	1,12 in KHF_2 ^{6,7}
Azid	N_3	„ N—N	1,17 in NaN_3 ⁷ ,	1,16 in KN_3 ⁷
Cyanamid	CN_2	„ C—N	1,59 in CaCN_2 ⁸ ,	
Dichlorojodid	JCl_2	„ J—Cl	2,25 in CsJCl_2 ⁹ .	

CO_3 ist ein gleichseitiges Dreieck^{10,11}, der C—O-Abstand variiert um einige Prozent zwischen 1,24 und 1,27 Å; im Aragonittyp^{10,12} ist das Dreieck nicht genau gleichseitig, ebenso in PbCO_3 .

Dagegen sind sonst ähnliche Ionen scheinbar nicht so symmetrisch. NO_3^- in den zweiwertigen Nitraten bildet¹³ eine flache symmetrische Pyramide, Abstand N—O 1,49 bis 1,51 Å, Abstand zwischen zwei O-Atomen 2,22 bis 2,24 Å, Höhe $\sim 0,08$ Å. Eine ähnliche Pyramide findet man in KBrO_3 (Abstand Br—O 1,68), während in KClO_3 das Anion möglicherweise ein ebenes gleichschenkliges Dreieck ist^{11,14}, mit zwei Cl—O-Entfernungen 1,42 und einem solchen Abstand 1,60. (Früher sind beide Gruppen als ebene, gleichseitige Dreiecke angesehen worden, mit Cl—O 1,38 Å, Br—O 1,53 Å.)

Dagegen ist $-\text{JO}_3^-$ ganz anders gebaut, eher als Ionengitter (kein JO_3^- -Radikal). Dasselbe gilt für $-\text{NbO}_3^-$, TiO_3^- usw. (Wabengitter nach GOLDSCHMIDT).

Eine Anzahl von Ionen der Formel AO_4 haben nahezu Tetraederform, doch ist diese manchmal etwas verzerrt, so daß zwei O-Atome einen anderen Abstand vom Zentralatom haben als die beiden anderen.

Für wasserfreien Kaliumaluminiumalaun haben VEGARD und MAURSTAD¹⁵ die offenbar immer vorhandene schwache Deformation des SO_4^- -Tetraeders messen können; sie finden als S—O-Abstände 1,63 und 1,64 (s. in Tab. 1 und 5!). Interessant ist, daß in Ag_3PO_4 das PO_4^{3-} -Ion im Gegensatz zum YPO_4 kein geschlossenes Radikal bildet.

¹ J. DE SMEDT u. W. H. KEESOM, Proc. Amsterdam Bd. 27, S. 839. 1924; ZS. f. Krist. Bd. 62, S. 312. 1925.

² J. C. McLENNAN u. J. O. WILHELM, Trans. Roy. Soc. Can. (3) Bd. 19, S. 51. 1925.

³ H. KRÜNER, ZS. f. Krist. Bd. 63, S. 275. 1926.

⁴ H. MARK u. E. POHLAND, ZS. f. Krist. Bd. 64, S. 113. 1926.

⁵ F. RINNE, H. HENTSCHEL u. J. LEONHARDT, ZS. f. Krist. Bd. 58, S. 629. 1923; C. ANDERSEN u. O. HASSEL, ZS. f. phys. Chem. Bd. 123, S. 151. 1926.

⁶ R. M. BOZORTH, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 45, S. 2128. 1923.

⁷ S. B. HENDRICKS u. L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 47, S. 2904. 1925.

⁸ U. DEHLINGER, ZS. f. Krist. Bd. 65, S. 286. 1927.

⁹ R. W. G. WYCKOFF, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 42, S. 1100. 1920.

¹⁰ R. W. G. WYCKOFF, Sill. Journ. Bd. 50, S. 317. 1920; EWALD-HERMANN, ebenda S. 317; W. H. BRAGG, Trans. Roy. Soc. A Bd. 215, S. 253. 1915; J. A. WASASTJERNA, Comm. Fenn. Bd. 11, S. 14. 1924; W. L. BRAGG, Proc. Roy. Soc. London Bd. 105, S. 16. 1924.

¹¹ W. H. ZACHARIASEN, Skrifter Kristiania 1928, Nr. 4.

¹² R. W. WYCKOFF, ZS. f. Krist. Bd. 61, S. 425. 1925.

¹³ L. VEGARD, ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 395. 1922.

¹⁴ N. H. KOLKMEYER, J. M. BYVOET u. A. KARSSSEN, ZS. f. Phys. Bd. 20, S. 82. 1923; Proc. Amsterdam Bd. 23, S. 644. 1920; R. G. DICKINSON u. E. A. GOODHUE, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 43, S. 2045. 1921; L. VEGARD, ZS. f. Phys. Bd. 12, S. 289. 1922; W. KIBY, ebenda Bd. 17, S. 213. 1923.

¹⁵ L. VEGARD u. H. MAURSTAD, ZS. f. Krist. Bd. 69, S. 519. 1928.

Tabelle 1. Abstand der O-Atome vom Zentralatom, angenäherte Tetraederanordnung.

Anhydrit	CaSO ₄	BaSO ₄	LiKSO ₄	ZrSiO ₄	YPO ₄	KJO ₄
1,40 ¹	1,49 ²	1,5 ³	1,5 ⁴	1,62 ⁵	1,64 ⁶	1,80 ⁷

Andere Ionen von Tetraederform sind Cd(CN)₄²⁻, Hg(CN)₄²⁻, MoO₄²⁻, während MnO₄⁻ (Permanganat), AsO₄³⁻, BeO₄^(VI), WO₄²⁻ zwar auch tetraedrisch sind, aber eine mehr offene Form haben. In PtCl₄⁻ und PdCl₄⁻ liegt das Metall im Zentrum eines Quadrats von Cl; Pt—Cl 2,32 Å, Pd—Cl 2,29 Å.

Endlich sind in den WERNERSchen Komplexen K₂PtCl₆ und ähnlichen Verbindungen die Chlor- usw. -atome als reguläres Oktaeder um das Zentralatom angeordnet.

Es ist interessant, die Abstände in verschiedenwertigen Ionen zu vergleichen (Tab. 2). Pt—Cl ist gleich für PtCl₄ und PtCl₆; Co—NH₃ ist viel größer für das zweiwertige Ion (s. auch Kap. 6, Ziff. 51).

Tabelle 2. Abstand X—Y im Ion XY₆.

Komplexes Anion	SiF ₆ ²⁻ ¹⁰	GeF ₆ ²⁻ ¹¹	SnCl ₆ ²⁻ ¹²	PbCl ₆ ²⁻ ¹³	PtCl ₆ ²⁻
Kation und Abstand	NH ₄ ⁺ 1,72	Cs ⁺ 1,8	K ⁺ 2,44 NH ₄ ⁺ 2,46	NH ₄ ⁺ 2,5	K ⁺ 2,3 ^{14,15} NH ₄ ⁺ 2,3 ¹⁶
Komplexes Anion	PdBr ₆ ²⁻ ¹⁴	Pt(SCN) ₆ ²⁻ ¹⁷	AlF ₆ ³⁻ ¹⁸	FeF ₆ ³⁻ ¹⁸	
Kation und Abstand	Rb ⁺ 2,5	K ⁺ 1,76 Rb ⁺ 1,78 NH ₄ ⁺ 1,78	NH ₄ ⁺ 1,66	NH ₄ ⁺ 1,9	
Komplexes Kation	Ni(NH ₃) ₆ ²⁺ ¹⁹	Co(NH ₃) ₆ ²⁺ ¹⁴	Co(NH ₃) ₆ ³⁺ ^{14,20}		
Anion und Abstand	Cl ⁻ 2,4 Br ⁻ 2,5 J ⁻ 2,6	Cl ⁻ 2,5 J ⁻ 2,7	J ⁻ 2,0		

¹ J. A. WASASTJERNA, Comm. Fenn. Bd. 2, S. 26. 1925; Phil. Mag. Bd. 2, S. 992. 1926.

² E. C. S. DICKSON u. W. BINKS, Phil. Mag. Bd. 2, S. 114. 1926.

³ R. W. JAMES u. A. W. WOOD, Proc. Roy. Soc. London A Bd. 109, S. 598. 1925.

⁴ A. J. BRADLEY, Phil. Mag. Bd. 49, S. 1225. 1925. Ähnlich für Kalium-, Rubidium-, Cäsium- und Ammoniumsulfat bei A. OGG, ebenda Bd. 5, S. 354. 1928.

⁵ L. VEGARD, Phil. Mag. Bd. 32, S. 65. 1916; Bd. 1, S. 1151. 1926; ZS. f. Krist. Bd. 67, S. 482. 1928; W. BINKS, Min. Mag. Bd. 21, S. 176. 1926; R. W. G. WYCKOFF u. S. B. HENDRICKS, ZS. f. Krist. Bd. 66, S. 73. 1927.

⁶ L. VEGARD, Phil. Mag. Bd. 32, S. 505. 1916; Bd. 33, S. 395. 1917; Bd. 4, S. 511. 1927.

⁷ E. HYLLERAAS, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 308. 1926.

⁸ R. G. DICKINSON, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 44, S. 774. 1922.

⁹ R. W. G. WYCKOFF, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 44, S. 1994. 1922.

¹⁰ R. M. BOZORTH, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 44, S. 1066. 1922.

¹¹ R. W. G. WYCKOFF u. J. H. MÜLLER, Sill. Journ. Bd. 13, S. 347. 1927.

¹² R. G. DICKINSON, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 44, S. 276. 1922.

¹³ R. W. G. WYCKOFF u. L. M. DENNIS, Sill. Journ. Bd. 12, S. 503. 1926.

¹⁴ P. SCHERRER u. P. STOLL, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 121, S. 319. 1922; P. STOLL, Dissert. Zürich 1926.

¹⁵ F. J. EWING u. L. PAULING, ZS. f. Krist. Bd. 68, S. 223. 1928.

¹⁶ R. W. G. WYCKOFF u. E. POSNJAK, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 43, S. 2292. 1921.

¹⁷ S. B. HENDRICKS u. H. E. MERVIN, Sill. Journ. Bd. 15, S. 487. 1928.

¹⁸ L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 46, S. 2738. 1924.

¹⁹ R. W. G. WYCKOFF, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 44, S. 1239. 1922.

²⁰ R. W. G. WYCKOFF u. T. P. MCCUTSHEON, Sill. Journ. Bd. 13, S. 223. 1927; H. HENTSCHEL u. F. RINNE, Leipziger Ber. Bd. 79, S. 219, 225. 1927; K. MEISEL u. W. TIEDJE, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 164, S. 223. 1927.

Nachtr. bei der Korr.: Ag₂SO₄ K. HERRMANN u. W. ILGE, ZS. f. Krist. Bd. 80, S. 402. 1931; Bd. 82, S. 162. 1932; W. H. ZACHARIASEN, ebenda Bd. 82, S. 161. 1932; CrO₄²⁻ W. H. ZACHARIASEN u. G. E. ZIEGLER, ebenda Bd. 80, S. 164. 1931; J. H. CLOUSE, ebenda Bd. 83, S. 161. 1932.

9. Organische Moleküle. Das Streuvermögen von H ist immer, das von C oft zu gering, um eine genaue Festlegung dieser Atome zu gestatten. Sauerstoff und besonders die Halogene geben sich viel deutlicher kund. Die Untersuchung organischer Moleküle, die besonders BRAGG und seiner Schule zu danken ist, kann nur dadurch weiter kommen, daß von der Konstanz der Entfernungen zweier bestimmter Atome (z. B. C—C) in verschiedenen Molekülen Gebrauch gemacht wird. Im „Strukturbericht“ findet sich eine vollständige Liste der Untersuchungen.

Hier wird nur ein Auszug besonders für diejenigen Moleküle gegeben, für welche Entfernungen festgelegt sind:

α) Kleine aliphatische Moleküle CBr_4 , CJ_4 : Tetraeder (s. Ziff. 8), ebenso Tetramethylmethan $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ ¹. Über die Struktur von Pentaerythrit $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ und seine Abkömmlinge s. Ziff. 36. Eine Gruppe von Ionen wird erhalten, wenn man im Ammoniumion NH_4^+ alle oder einzelne H-Atome durch organische Gruppen ersetzt. Werden alle vier Wasserstoffatome durch die gleiche Gruppe CH_3 ersetzt, so bleibt das Ion tetraedrisch.

Tabelle 3. Abstände in substituierten Ammoniumionen.

Kation	$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$				$\text{NH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5^{+2}$		$\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_5^3$	$\text{NH}_3\text{CH}_3^{+4}$
Anion	Cl^{-5}	Br^{-5}	J^{-5}	PtCl_6^{-6}	SnCl_6^{-7}	SnCl_6^{-}	SnCl_6^{-}	Cl^{-}
Abstand N—C	1,38	1,48	1,51	1,47	1,34	1,32	N— CH_3 1,55 N— CH_2 1,32	1,28
Abstand C—C						1,20	CH_2 — CH_3 1,25	

Der Abstand C—C ist merkwürdig klein. Vielleicht ist es die Projektion auf die Linie N—C.

Harnstoff^{8,9} $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$. Eben, fast gleichseitiges Dreieck von O und zwei Amingruppen, mit C in der Mitte. C—O 1,19, C—N 1,20, N—N 2,11, NO 2,06 Å.

Thioharnstoff⁹ $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$. Stumpfe Pyramide mit C im Scheitel; C—S 1,81, C—N 1,39, N—N 2,46 Å.

Äthan. C—C-Abstand¹⁰ $1,55 \pm 0,09$.

Aus Beobachtungen an $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$, basischem Berylliumazetat¹¹, folgt, daß die Azetatgruppe CH_3COO die Symmetrie C_2 hat; d. h. es ist eine zweizählige Achse vorhanden, was etwas überraschend scheint. Aus dem Zinksalz¹² $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, wird geschlossen, daß die beiden O der Azetatgruppe geometrisch gleichwertig sind.

Hexamethylentetramin¹³ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$. Die sechs Kohlenstoffatome und vier Stickstoffatome bilden so ein Molekül, daß die Verbindungslinien C—N genau Tetraederwinkel $109\frac{1}{2}^\circ$ miteinander einschließen, und zwar sowohl an C wie an N.

¹ H. MARK u. W. NOETHLING, ZS. f. Krist. Bd. 65, S. 435. 1927.

² R. W. G. WYCKOFF, ZS. f. Krist. Bd. 68, S. 231. 1928.

³ R. G. WYCKOFF u. R. B. COREY, Sill. Journ. Bd. 17, S. 239. 1929.

⁴ S. B. HENDRICKS, ZS. f. Krist. Bd. 67, S. 106. 1928.

⁵ L. VEGARD u. K. SOLLESNES, Phil. Mag. Bd. 4, S. 985. 1927; R. W. G. WYCKOFF, ZS. f. Krist. Bd. 67, S. 91. 1927; W. ZACHARIASEN, Norsk. geol. tidsskrift Bd. 10, S. 14. 1928.

⁶ M. L. HUGGINS, Phys. Rev. Bd. 27, S. 638. 1926.

⁷ Strukturbericht S. 611.

⁸ H. MARK u. K. WEISSENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 1. 1923.

⁹ S. B. HENDRICKS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 2455. 1928.

¹⁰ H. MARK u. E. POHLAND, ZS. f. Krist. Bd. 62, S. 103. 1925.

¹¹ G. T. MORGAN u. W. T. ASTBURY, Proc. Roy. Soc. Lond. A Bd. 112, S. 441. 1926.

¹² J. WYART, Bull. Soc. Franc. Min. Bd. 49. Nov. 1926.

¹³ R. G. DICKINSON u. A. L. RAYMOND, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 45, S. 22. 1923; H. W. GONELL u. H. MARK, ZS. f. phys. Chem. Bd. 107, S. 181. 1923.

Der C—N-Abstand ist 1,48 Å, der Abstand zweier Kohlenstoffatome im selben Molekül 2,58 Å.

Weinsäure¹, optisch aktiv und racemisch,



Die vier Kohlenstoffatome besetzen jede zweite Ecke eines rhombischen Parallelepipeds, gegenseitiger Abstand 1,54. Die einzelnen Moleküle sind durch ihre OH-Gruppen aneinander gebunden. In der racemischen Säure liegen abwechselnd Paare von links- und rechtsdrehenden Molekülen. Der Molekülabstand ist in der aktiven Säure etwas größer als in der inaktiven.

β) Ringmoleküle. Hexamethylbenzol² C₆(CH₃)₆ (s. Ziff. 65). Der Benzolring ergibt sich als eben, mit einem Abstand der Kohlenstoffatome voneinander und vom Zentrum gleich 1,42 ± 0,03. Die sechs CH₃ bilden ebenfalls ein Sechseck in der gleichen Ebene, Abstand des Kohlenstoffs der Methylgruppe vom Kohlenstoff des Ringes 1,54 ± 0,12.

Diphenyl C₆H₅—H₅C₆. Die beiden Ringe liegen in derselben Ebene³ (Symmetriezentrum). Das gleiche gilt³ für Dibenzyl C₆H₅—CH₂—CH₂—C₆H₅.

Naphthalin  und Anthrazen ⁴. Die Kristalle dieser Substanzen

sind bekanntlich dünne Platten. Es zeigt sich, daß man auch die Moleküle dieser Stoffe als dünne Platten ansehen kann, wie es auch der chemischen Formel entspricht. Doch liegen die Moleküle nicht in der Ebene der Schuppen, sondern nahezu senkrecht dazu, wenn auch etwas geneigt. Der Abstand aufeinanderfolgender Gitterebenen wächst beim Anthrazen um 2,5 Å gegenüber Naphthalin, d. h. um etwa so viel, als der Größe eines Sechseringes im Graphit entspricht. Die Ringe scheinen gewellt zu sein, Abstand C—C 1,60 bzw. zu weiter entfernten C-Atomen 1,9 und 2,56 Å.

Benzolhexachlorid und -bromid⁵ (Zyklohexanabkömmlinge) C₆H₆Cl₆ und C₆H₆Br₆ (s. Ziff. 28). Die Symmetrie der β- (cis-) Form ist C_{3i}, d. h. sie hat eine sechszählige Drehspiegelachse mit Symmetriezentrum. Im Bromid ist der Abstand C—Br 1,94 Å, der Abstand benachbarter Br-Atome 3,40 Å.

10. Lange Ketten. Eine Gruppe von Verbindungen mit langen Ketten, die zuerst teilweise in ihrem Verhalten als dünne Schichten auf Wasser untersucht wurden (Ziff. 14f.), ergeben wichtige Aufschlüsse in der Röntgenuntersuchung. Die Verbindungen sind entweder Paraffine CH₃(CH₂)_nCH₃, Fettsäuren CH₃(CH₂)_nCOOH, deren Abkömmlinge, nämlich neutrale Salze, CH₃(CH₂)_nCOOK, saure Salze [CH₃(CH₂)_nCOO]₂HK, Amide, Ester u. dgl.

Das wesentliche Resultat ist, daß innerhalb derselben Reihe zwei Dimensionen der Elementarzelle von der Zahl der CH₂-Gruppen unabhängig sind, während die dritte, *c*, linear ansteigt. Das kann man nur so deuten, daß es sich um lange Ketten handelt, deren Stellung in der Zelle konstant bleibt, während die Länge mit jedem CH₂ um die gleiche Größe steigt. Bei den Paraffinen ist der Querschnitt 18,5 Å². Den Abstand benachbarter CH₂-Gruppen derselben Kette findet

¹ W. T. ASTBURY, Proc. Roy. Soc. London Bd. 102, S. 506. 1923; A. REIS u. W. SCHNEIDER, ZS. f. Krist. Bd. 69, S. 62. 1928; A. GERSTÄCKER, H. MÖLLER u. A. REIS, ebenda Bd. 66, S. 421. 1927.

² K. LONSDALE-YARDLEY, Proc. Roy. Soc. London Bd. 123, S. 494. 1929.

³ J. HENGSTENBERG u. H. MARK, ZS. f. Krist. Bd. 70, S. 283. 1929.

⁴ W. H. BRAGG, Proc. Roy. Soc. London Bd. 34, S. 33. 1921; Bd. 35, S. 167. 1922; W. T. ASTBURY, ebenda A Bd. 112, S. 456. 1926; J. M. ROBERTSON, ebenda A Bd. 125, S. 542. 1929.

⁵ S. B. HENDRICKS u. C. BILICKE, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 48, S. 3007. 1926; R. G. DICKINSON u. C. BILICKE, ebenda Bd. 50, S. 764. 1928.

MÜLLER¹ zu 1,8 bis 2 Å, und berechnet daraus und aus der Zunahme der Kettenlänge (2,537 Å für 2 CH₂) den Winkel zwischen zwei C—C-Bindungen zu 76 bis 92°. HENGSTENBERG² berechnet als Abstand benachbarter C-Atome 1,52 Å (nahe wie bei Diamant) und als Winkel 114° (nahe dem Tetraederwinkel). Bei den Säuren ist der Längenzuwachs in der Zelle pro CH₂ etwa doppelt so groß, was sich damit erklärt, daß zwei Säuremoleküle, mit ihren Karbonylenden gegeneinandergekehrt, in der Zelle liegen. Bei sauren Salzen ist die Zunahme pro CH₂ 1,275 Å, nahe gleich dem Wert, den Tetraederwinkel und ein C—C-Abstand von 1,54 Å ergibt, woraus man auf eine Kettenlage senkrecht auf die Netzebene schließen kann, während bei Neutralsalzen dieser Abstand 1,03 Å ist und zu einer Neigung der Ketten um ~55° führt³.

Bei den Dikarbonsäuren CH₃(CH₂)_nHC(COOH)₂ ist der Unterschied in der Länge für je zwei CH₂-Gruppen wieder 2,1 Å, jedoch fällt davon 1,7 bis 2,1 Å auf ein gerades, 0,6 bis 0,05 Å auf ein ungerades C-Atom⁴. Die Länge für zwei CH₂-Gruppen wird genauer als 2,5₃ ± 0,05 angegeben (sehr nahe dem theoretischen Wert⁵). Der Querschnitt der Fettsäuren läßt sich im allgemeinen nicht angeben, da die den kurzen Entfernungen entsprechenden Interferenzen nicht sicher indiziert sind. Nur für Stearinsäure gibt MÜLLER¹ als Zellendimensionen: $a = 5,546$, $b = 7,381$ Å, $\beta = 63^\circ 38'$. Daraus folgt als Zellenquerschnitt 36,5 Å², und wenn man das für zwei Moleküle rechnet (4 pro Zelle, da die Länge die doppelte Moleküllänge ist), pro Molekül 18,25 Å² wie bei den Paraffinen. Die anderen Zahlen, die unter Querschnitt (Röntgenstrahlen) sich bei den Fettsäuren in Tabelle 4 finden, sind durch Division des Molekularvolumens in flüssigem Zustand durch $6,06 \cdot 10^{23} \cdot c/2 \cdot 10^{-8}$ gewonnen.

Es ist bemerkenswert, daß zwar die kurzen Ketten alle einen verhältnismäßig großen Querschnitt geben, daß aber von $n = 7$ an der Querschnitt sehr konstant und nahe gleich Querschnitt II (vorletzte Spalte) ist. Die eingeklammerten Zahlen der c -Achse von Paraffinen beziehen sich auf eine zweite Modifikation. Die beiden Formeln unter $c/2$ ber. für Fettsäuren sind für n ungerade oder gerade. Formeln mit verschiedenen Koeffizienten sind natürlich unerwartet. Die letzten drei Spalten werden in Ziff. 16 erklärt. Weitere Literatur ist unten⁶ gegeben.

BÜHL und RUPP⁷ haben mittels Elektronenstrahlinterferenzen die Beschaffenheit der obersten Molekülschichten in Ölen untersucht. Infolge der stärkeren Beeinflussung der Elektronen und ihrer geringeren Durchdringungsfähigkeit ist

¹ A. MÜLLER, Nature Bd. 116, S. 45. 1925; Bd. 117, S. 721. 1926; Proc. Roy. Soc. London A Bd. 114, S. 542. 1927; Bd. 120, S. 437. 1928; Bd. 124, S. 317. 1929; Journ. chem. soc. London Bd. 123, S. 2043. 1923.

² J. HENGSTENBERG, ZS. f. Krist. Bd. 67, S. 583. 1928.

³ S. H. PIPER u. E. GRINDLEY, Proc. Phys. Soc. London Bd. 35, S. 269. 1923; S. H. PIPER, Journ. chem. soc. London Bd. 132, S. 234. 1929.

⁴ A. R. NORMAND, J. M. D. ROSS u. E. HENDERSON, Journ. chem. soc. London Bd. 129, S. 2632. 1926; E. HENDERSON, Proc. Roy. Soc. Edinburgh Bd. 48, S. 20. 1928.

⁵ W. A. CASPARI, Journ. chem. soc. London Bd. 131, S. 3235. 1928.

⁶ S. D. PIPER, D. BROWN u. S. DYMENT, Journ. chem. soc. London Bd. 127, S. 2194. 1925; R. W. G. WYCKOFF, F. L. HUNT u. H. E. MERWIN, ZS. f. Krist. Bd. 62, S. 553. 1925; Science Bd. 61, S. 613. 1925; R. THORAEUS, Phil. Mag. Bd. 1, S. 312. 1926; J. A. PRINS u. D. COSTER, Nature Bd. 118, S. 83. 1926; Physica Bd. 6, S. 305. 1926; G. M. DE BOER, Nature Bd. 119, S. 50, 635. 1927; R. BRILL u. K. H. MEYER, ZS. f. Krist. Bd. 67, S. 570. 1928; A. L. PATTERSON, Phil. Mag. Bd. 3, S. 1252. 1927; R. ROBINSON, Nature Bd. 116, S. 45. 1925; G. SHEARER, Journ. chem. soc. London Bd. 123, S. 3152. 1923; Proc. Roy. Soc. London Bd. 108, S. 655. 1925; W. B. SAVILLE u. G. SHEARER, Journ. chem. soc. London Bd. 127, S. 591. 1925; M. DE BROGLIE u. E. FRIEDEL, C. R. Bd. 176, S. 738. 1923; G. L. CLARK, Nature Bd. 120, S. 124. 1927.

⁷ A. BÜHL u. E. RUPP, ZS. f. Phys. Bd. 67, S. 572. 1931.

Nachtr. bei der Korr.: J. GARRIDO u. J. HENGSTENBERG, ZS. f. Krist. Bd. 82, S. 477. 1932. Untersuchung von Paraffinen mit Elektronenstrahlen.

Tabelle 4. Kohlenwasserstoffzellen.

n	Paraffine C _n H _{2n+2}		Fettsäuren C _{n-1} H _{2n-1} COOH					Dünne Schichten		
	Querschnitt Å ³	lange Achse c Å	c _{ger} = 5,0 + (n-1)1,23	Name	Röntgenstrahlen		Querschnitt aus c/2 u. Dichte	Querschnitt I	Querschnitt II	Längsschnitt
					c/2 ungerade	c/2 gerade				
1				Ameisen	2,59 ¹	3,33 ¹	2,00	24,0		
2				Essig			3,07	28,4		
3				Propion	3,37 ¹		4,34	36,5		
4				Butter		4,82 ¹	5,21	31,4		
5		10,3 ² ; (8,7 ²)	9,9	Valerian	5,05 ¹		6,68	35,3		
6		11,6 ² ; (10,4 ²)	11,2	Hexyl		7,3 ¹	7,35	28,3		
7				Heptyl	8,2 ¹		9,02	28,4		
8		15,0 ² ; (12,5 ²)	13,5	Oktyl		9,5 ¹ ; 9,6 ³	9,49	27,6		
9				Nonyl	11,45 ^{1,3}		11,36	25,2		
10				Caprin		11,6 ^{1,3,4}	11,6	27,4		
11				Undekyl	12,9 ⁵		13,7	—		
12				Laurin		13,5 ⁴ ; 13,6 ³	13,8	27,6		
14				Myristin		16,1 ⁴ ; 15,57 ³	15,9	27,2		
15				Pentadekyl	18,1 ^{3,5}		18,4	—	21,0 ⁶	21,1 ⁶
16				Palmitin		17,35 ⁴ ; 17,6 ³	18,1	28,7	21,0 ⁶	22,4 ⁶
17	20 ⁸	24,3 ⁸	24,7	Margarin	19,6 ⁵ ; 20,7 ³		20,7	26,7	21 ⁶ , 22 ⁷	26,2 ⁶ , 25 ⁷
18	19,3 ⁸	25,9 ⁸ ; (23,9 ⁸)	25,9	Stearin		19,35 ⁴ ; 19,55 ³	20,2	28,6		
19		26,9 ⁸	27,1							
20		28,0 ⁸ ; (26,2 ⁸)	28,4							
21	18,85 ⁸	29,45 ⁸	29,6	Behen		23,9 ^{3,4}	24,5	25,1 ⁶	21 ⁶	31,4 ⁶
22				Arachidin	27,5 ³		27,7			
23		32,2	32,1							
24	19 ⁸	33,05 ⁸ ; 33,4 ⁹	33,3	Neozerotin	31,5 ³		30,1		25 ⁷ ?	31 ⁷
25							28,8			
26	19 ⁸	37,1 ⁸	37	Zerotin	32,7 ³		32,4			
27	18,5 ⁸	38,6 ⁴	39,4							
29		40,7 ⁹	40,7							
30										
31	18,6 ⁸	43 ⁸ ; 41,2 ⁴	41,9	Melissin	36,7 ³		37,1			
32				Lacceroin		37 ³	35,2			
35	18,5 ⁸	47,7 ⁸	46,8							
60		78,2 ¹⁰	77,6							

Die Dichten stammen aus Int. Crit. Tables, Bd. I, S. 176ff. c/2 ist berechnet mit 2,0 + (n-1) 1,17 für ungerade n, mit 2,0 + (n-1) 1,07 für gerade.

¹ R. E. GIBBS, Journ. chem. soc. London Bd. 125, S. 2622. 1924. ² J. C. McLENNAN u. W. S. PLUMMER, Trans. Roy. Soc. Can. (3) Bd. 21, S. 99. 1926. ³ J. J. TRILLAT, C. R. Bd. 180, S. 280, 1329, 1838. 1925; Ann. d. phys. Bd. 6, S. 5. 1926; L. DE BROGLIE u. J. J. TRILLAT, C. R. Bd. 180, S. 1485. 1925. ⁴ Siehe Fußnote 1, S. 15. ⁵ A. MÜLLER u. G. SHEARER, Journ. chem. soc. London Bd. 123, S. 3156. 1923. ⁶ N. K. ADAM, Proc. Roy. Soc. London A Bd. 101, S. 452. 1922. ⁷ I. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 39, S. 1848. 1917. ⁸ A. MÜLLER u. W. B. SAVILLE, Journ. chem. soc. London Bd. 127, S. 599. 1925. ⁹ S. H. PIPER, T. MALKIN u. H. E. AUSTIN, Journ. chem. soc. London Bd. 129, S. 2310. 1926. ¹⁰ Siehe Fußnote 2, S. 15.

bei Elektronen der Oberflächeneffekt, verglichen mit dem Volumeffekt relativ viel stärker als bei Röntgenstrahlen. In der äußersten Molekülschicht in Ölsäuren sollen nach LANGMUIR die Ketten senkrecht auf die Oberfläche stehen (Ziff. 16).

Die Autoren finden bei Triolein einen Netzebenenabstand von $12,32 \pm 0,1 \text{ \AA}$, bei Ölsäure (?) 12 \AA . Sie untersuchten auch technische Öle.

11. Atomfaktoren^{1,2}. Wenn man bei einer Laue- oder Bragg- bzw. Debye-aufnahme die gesamte Intensität messen will, die sich innerhalb eines Interferenzflecks oder einer Spektrallinie findet, so muß man entweder (bei Ionisationsmessung) den Kristall über einen kleinen Bereich schwenken oder photographisch über den Fleck integrieren. Ist der Winkel zwischen gebeugtem Strahl und Primärstrahl 2ϑ , die Gesamtzahl der Elementarzellen in 1 cm^3 N' , so ist die so gemessene Intensität dividiert durch die einfallende bei einem Pulver im Abstand R gegeben durch

$$\frac{1}{R^2} \frac{e^4}{m^2 c^4} F'^2 \frac{\lambda^3 N'^2}{\sin 2\vartheta} \Delta V \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\vartheta). \quad (8)$$

Hier ist ΔV die Größe des Kristalls, $\frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\vartheta)$ der THOMSONSche, die Polarisation berücksichtigende Faktor. F' ist der „Strukturfaktor“ der gesamten Elektronenverteilung in der Zelle³. Diesen kann man in der folgenden Form darstellen, wenn mehrere Atomgattungen in derselben Zelle sind:

$$F' = \sum F_i e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} (\beta - \beta_0) \cdot r_i}, \quad (9)$$

wo β , β_0 Einheitsvektoren resp. in der Richtung des gebeugten und des Primärstrahles sind, r_i der Radiusvektor von einem beliebigen Punkt der Zelle zum i ten Atom, F_i der Atomfaktor des i ten Atoms. Setzt man die F_i winkelunabhängig an, so geht F' in den üblichen Strukturfaktor über.

In der Formel (8) sind folgende Annahmen gemacht. Die Frequenz der Röntgenstrahlen soll so hoch sein, daß man alle Elektronen als frei betrachten kann. Es soll sich entweder um ein Kristallpulver handeln, oder der Kristall soll aus kleinen, leicht gegeneinander verdrehten Mosaikbausteinen bestehen. Wäre das nämlich nicht der Fall, so würde die Bildung der kohärenten Interferenzstrahlen, deren Intensität mit dem Quadrat der mitwirkenden Atome wächst, dem Primärstrahl beträchtliche Energie entziehen (primäre Extinktion) und die Intensitätsformel wäre eine andere, durch die EWALDSche dynamische Theorie^{4,5} gegebene. Doch sind Kristalle von solcher Güte, wie sie dort vorausgesetzt sind, noch nicht mit Sicherheit gefunden worden, und die Formeln der obigen von DARWIN⁶ ausgearbeiteten Theorie sind anzuwenden, nachdem man Korrekturen für wahre Absorption und „sekundäre Extinktion“ (an den einzelnen Mosaikbausteinen) angebracht hat.

In dieser Formel ist nach LORENTZ⁷ über einen Winkelbereich integriert, wobei das endliche Auflösungsvermögen des Gitters und die unvollkommene Monochromasie der Röntgenlinien berücksichtigt sind.

¹ Nach dem zusammenfassenden Bericht W. EHRENBERG u. K. SCHÄFER, Phys. ZS. Bd. 33, S. 97, 132. 1932. Nachtrag S. 575; s. auch Kap. 2, Ziff. 4.

² Vom Standpunkt der BOHRschen Theorie sind solche Rechnungen schon von K. W. F. KOHLRAUSCH, Wiener Ber. Bd. 128, S. 853. 1919; Phys. ZS. Bd. 21, S. 193. 1920 (γ -Strahlen); R. GLOCKER u. M. KAUPP, Ann. d. Phys. Bd. 64, S. 541. 1921; R. GLOCKER, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 54, 389. 1921, vorgenommen worden.

³ Siehe z. B. M. v. LAUE, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. Bd. X, S. 133. Berlin 1931.

⁴ P. P. EWALD, Ann. d. Phys. Bd. 54, S. 519. 1917.

⁵ C. G. DARWIN, Phil. Mag. Bd. 27, S. 315, 675. 1914.

⁶ C. G. DARWIN, Phil. Mag. Bd. 43, S. 800. 1922.

⁷ Veröffentlicht nach brieflicher Mitteilung; P. DEBYE, Ann. d. Phys. Bd. 43, S. 49. 1914.

Die Teilchen im Kristall sind dauernd in Bewegung (Nullpunktsenergie und Temperaturbewegung). Die in (8), (9) auftretende Größe F' , F_i ist der Atomfaktor, der durch die tatsächliche Ladungsverteilung bedingt ist. Die Ladung erstreckt sich aber durch die Bewegung des Atommittelpunktes im Mittel über einen größeren Raum, als wenn das Atom in Ruhe wäre.

Die meisten Untersuchungen, die in Ziff. 12 besprochen werden, geben diese tatsächliche Ladungsverteilung. Zur Reduktion auf Ruhe dient ein Faktor, der von DEBYE, WALLER, FAXÉN, LAUE, JAMES¹ in stufenweiser Verfeinerung bestimmt worden ist.

An Stelle von F_i in (9) tritt $F_i^0 e^{-M}$ mit

$$M = 8\pi^2 \left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda} \right)^2 \times (\text{mittleres Verschiebungsquadrat in der Richtung } \vartheta).$$

Aus den Experimenten erhält man nun F_i für einzelne Winkelwerte (nämlich dort, wo der betreffende Kristall für die benützte Wellenlänge Interferenzmaxima gibt). Man zieht dann durch diese einzelnen Beobachtungspunkte eine glatte Kurve $F(\vartheta)$. Je mehr Punkte beobachtet sind, desto besser.

Statt Versuche an einem Kristall zu machen, kann man auch ein einatomiges Gas untersuchen, wobei alle die genannten Schwierigkeiten wegfallen und man zudem eine kontinuierliche F -Kurve erhält. Es ist² nämlich bei Gasen in der Entfernung R das Verhältnis der gestreuten zur primären Intensität (bei N Atomen im cm^3)

$$\frac{1}{R^2} \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2} ZN [1 + (Z-1)F^2] \quad (10)$$

(Z = Zahl der Elektronen). Allerdings ist von der gesamten gemessenen Strahlung noch die inkohärente Comptonstrahlung abzuziehen, was nach einer Formel von HEISENBERG³ geschehen kann.

Ist in einem Atom die Ladung, die in der Kugelschale zwischen r und $r + dr$ liegt, gleich $e \cdot U(r) dr$, so ergibt sich infolge von Interferenz zwischen den verschiedenen Teilen der Ladung der Atomfaktor als⁴

$$F = \int_0^\infty U(r) \frac{\sin \Phi r}{\Phi r} dr \quad (11)$$

mit

$$\Phi = \frac{4\pi \sin \vartheta}{\lambda}. \quad (12)$$

(11) ist ein Fourierintegral über r und läßt sich daher nach dem FOURIERSchen Theorem umkehren:

$$U(r) = \frac{2}{\pi} r \int_0^\infty \Phi F(\Phi) \sin(\Phi r) d\Phi. \quad (13)$$

Bei Kristallinterferenzen gibt der Interferenzfleck, der dem Primärstrahl am nächsten liegt, den Wert von F für den kleinsten Winkel ϑ (und den kleinsten

¹ P. DEBYE, Ann. d. Phys. Bd. 43, S. 49. 1914; H. FAXÉN, ebenda Bd. 54, S. 615. 1917; ZS. f. Phys. Bd. 17, S. 266. 1923; M. v. LAUE, Ann. d. Phys. Bd. 81, S. 877. 1926; I. WALLER, Uppsala Univ. Årsskr. 1925; I. WALLER u. R. W. JAMES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 117, S. 214. 1927.

² A. H. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 35, S. 925. 1930.

³ W. HEISENBERG, Phys. ZS. Bd. 32, S. 737. 1931; L. BEWILGUA, ebenda S. 740. Für eine ältere, weniger genaue Theorie s. A. H. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 35, S. 925. 1930; Y. H. WOO, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 16, S. 814. 1930; J. JAUNCEY, Phys. Rev. Bd. 37, S. 1193. 1931.

⁴ A. H. COMPTON, X-Rays and Electrons. London 1928; Phys. Rev. Bd. 35, S. 925. 1930; G. E. M. JAUNCEY u. W. D. CLAUS, ebenda Bd. 32, S. 12. 1928.

Wert der Größe Φ), für den F noch sicher bekannt ist. Für kleinere Φ muß man extrapolieren. Die kleinen Werte von Φ sind aber in (3) entscheidend für die Berechnung von U für große Werte von r . Nach EHRENBERG und SCHÄFER ist demnach die Verteilung der äußeren Elektronen und die Gesamtelektronenzahl aus Messungen am Kristall nicht mit Sicherheit zu erschließen.

Älter als diese Methode, die die Elektronenverteilung für die einzelnen Atome gibt, ist eine andere, die die Verteilung in der Elementarzelle liefert¹. Wir beschränken uns auf ein kubisches Gitter, Gitterkonstante r_0 . Dann liegt eine periodische Anordnung vor, an Stelle der Fourierintegrale (11) (13) tritt eine Fourierreihe. Die Untersuchung erfolgt in zwei Stufen.

Die erste fragt nach der Anzahl Elektronen $u(z')dz'$ in einer Schicht zwischen z' und $z' + dz'$ oberhalb einer beliebigen Atomschicht mit der Normalen z' . Sei die Indizierung dieser Schicht h_1, h_2, h_3 , der Abstand zwischen den periodisch wiederkehrenden Schichten also

$$a = \frac{r_0}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}. \quad (14)$$

Sei F_n der Strukturfaktor, der sich in n ter Ordnung bei einer Reflexion von dieser Schicht findet, d. h. bei einer Interferenz

$$2\pi \frac{\sin \vartheta}{\lambda} = 2\pi \frac{n}{a} = 2\pi \frac{n}{r_0} \sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}. \quad (14')$$

Dann ergibt sich

$$u_{h_1 h_2 h_3}(z') = \frac{Z}{a} + \frac{2}{a} \sum_1^{\infty} F_n \cos 2\pi \frac{nz'}{a}, \quad (15)$$

wo Z die Gesamtelektronenzahl im Elementarwürfel ist.

Die Elektronendichte an irgendeiner Stelle x, y, z des Würfels ergibt sich aus der dreifachen Fourierreihe

$$\text{Elektronendichte } \rho = \frac{Z}{r_0^3} + \frac{8}{r_0^3} \sum_{h_1} \sum_{h_2} \sum_{h_3} F_{h_1 h_2 h_3} \cos 2\pi h_1' \frac{x}{r_0} \cos 2\pi h_2' \frac{y}{r_0} \cos 2\pi h_3' \frac{z}{r_0}. \quad (16)$$

Hier sind h_1', h_2', h_3' einfach die Indizes der Reflektion, zu der F gehört.

Natürlich folgt (15) aus (16) durch geeignete Integration, z. B. wenn $z' = z$ ist, durch Integration von 0 bis r_0 über x und y .

Eine Tabelle der Atomfaktoren für 47 Atome und Ionen, berechnet nach der THOMAS-FERMISCHEN oder HARTREESCHEN Verteilung, ist von JAMES und BRINDLEY gegeben².

Benutzt man als Sonden zur Erforschung des Atombaues nicht Röntgenstrahlen, sondern Elektronen³, d. h. de Broglie-Wellen, so tritt ein wesentlicher Unterschied dadurch ein, daß die Röntgenstrahlen die Ladungen in Bewegung setzen müssen, um Streustrahlung zu erzeugen. An festgehaltenen Ladungen gehen elektromagnetische Strahlen infolge des Superpositionsprinzips für das Feld ungestört vorbei. De Broglie-Wellen aber werden an Stellen veränderten Potentials abgelenkt. Dementsprechend spielen die Kerne in der Röntgenstrahl-

¹ W. H. BRAGG, Trans. Roy. Soc. Bd. 215, S. 253. 1915; W. DUANE, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 489. 1925; R. J. HAVIGHURST, ebenda Bd. 11, S. 502. 1925; hier nach COMPTON, l. c. S. 151 f.

² R. W. JAMES u. G. W. BRINDLEY, Phil. Mag. Bd. 12, S. 81. 1931; s. auch W. L. BRAGG u. J. WEST, ZS. f. Krist. Bd. 69, S. 118. 1929.

³ Zusammenfassend H. MARK u. R. WIERL, Die experimentellen und theoretischen Grundlagen der Elektronenbeugung, Fortschr. der Chemie, Phys. u. phys. Chem. Bd. 21 B, Heft 4. 1931.

streuung wegen ihrer großen Masse keine Rolle, in der Elektronenstreuung infolge ihrer hohen Ladung die Hauptrolle, die Elektronenhülle tritt im wesentlichen durch die Abschirmung des Kernfeldes in Erscheinung. Ist V die Potentialdifferenz, die die Geschwindigkeit der Elektronen im Strahl bestimmt, so ist für eine bestimmte Richtung ϑ der Atomformfaktor $\frac{e^2}{mc^2} F_R$ (10) für Röntgenstrahlen hier zu ersetzen durch¹

$$F_{el} = \frac{e}{4V} (Z - F_R) \frac{1}{\sin^2 \vartheta}.$$

Z ist die Ordnungszahl des Kernes. F_R ist natürlich für Röntgenstrahlen der gleichen Wellenlänge zu nehmen. Der THOMSONSche Polarisationsfaktor fällt weg.

12. Resultate für die Elektronenverteilung in Atomen und Ionen. Für Helium ist die Rechnung zuerst von COMPTON² nach Messungen von BARRETT³ ausgeführt worden. Die Abb. 4 stammt von WOLLAN^{4,5}, nach dessen experimentellen Resultaten⁶ die ausgezogene Linie folgt, während die gestrichelte Linie dem HARTREESchen Modell⁷ entspricht. Ebenso findet man in Abb. 5 die WOLLANSche Kurve^{4,6} für Neon, verglichen mit der nach der Wellenmechanik von JAMES WALLER und HARTREE für Na^+ berechneten⁸.

Die nächste Abbildung zeigt die experimentelle Elektronenverteilung für Argon nach WOLLAN^{4,6}, verglichen mit einer theoretischen Kurve, die als Mittelwert zwischen den wellenmechanischen Modellen⁹ von K^+ und Cl^- berechnet ist, die ja beide Argonstruktur haben.

Man kann auch noch die experimentelle Argonkurve mit experimentellen Chlorionkurven vergleichen; das ist nach WOLLAN in Abb. 7 geschehen. Es sind zwei Chlorionkurven eingetragen, eine experimentell von JAMES und FIRTH¹⁰ bei 90° absolut gefundene, die infolge der Temperaturbewegung stark verbreitert ist, und eine daraus von WOLLAN mittels des DEBYE-WALLERSchen Temperaturfaktors für den absoluten Nullpunkt berechnete. Auch HERZOG^{5,11} findet genügende Übereinstimmung zwischen den nach WALLER-HARTREE berechneten Atomfaktoren und den experimentellen; die Berechnung der Elektronenverteilung aus den Atomfaktoren ist nicht sehr scharf.

Die Kurven Abb. 8 und 9 für Magnesium und Sauerstoff sind von WOLLAN¹² und schließen den Temperatureinfluß ein. Die Gesamtelektronenzahl ist für Mg 11,50, wenn man als Gitterkonstante $2,5 \text{ \AA}$ einsetzt, 11,04, wenn man $2,424 \text{ \AA}$ benutzt, für O ist die Zahl 8,7. Nach FROMAN¹³ hängen die Werte von der Extra-

¹ H. BETHE, Ann. d. Phys. Bd. 5, S. 325. 1930; N. F. MOTT, Nature Bd. 123, S. 717. 1929; Bd. 124, S. 986. 1929; Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 25, S. 304. 1929; Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 124, S. 425. 1929; Bd. 127, S. 658. 1930; H. S. W. MASSEY u. C. E. BULLARD, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 26, S. 556. 1930; F. L. ARNOT, ebenda Bd. 27, S. 73. 1931; P. M. S. BLACKETT, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 23, S. 698. 1927; SAN-ISHIRO-MIZUSHIMA, Phys. ZS. Bd. 32, S. 798. 1931.

² A. H. COMPTON, Phys. Rev. Bd. 35, S. 925. 1930.

³ C. S. BARRETT, Phys. Rev. Bd. 32, S. 22. 1928.

⁴ E. O. WOLLAN, Phys. Rev. Bd. 38, S. 15. 1931.

⁵ Andere experimentelle Arbeiten C. S. BARRETT, Phys. Rev. Bd. 32, S. 22. 1928; Y. H. WOO, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 16, S. 814. 1930.

⁶ E. O. WOLLAN, Phys. Rev. Bd. 37, S. 862. 1931; s. auch L. BEWILOGUA, Phys. ZS. Bd. 32, S. 740. 1931.

⁷ D. R. HARTREE, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 24, S. 89. 1929.

⁸ R. W. JAMES, J. WALLER u. D. R. HARTREE, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 118, S. 334. 1928.

⁹ R. W. JAMES u. G. W. BRINDLEY, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 121, S. 155. 1928.

¹⁰ R. W. JAMES u. E. M. FIRTH, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 117, S. 62. 1927.

¹¹ G. HERZOG, ZS. f. Phys. Bd. 69, S. 207. 1931; Bd. 70, S. 583, 590. 1931.

¹² E. O. WOLLAN, Phys. Rev. Bd. 35, S. 1019. 1930.

¹³ D. K. FROMAN, Phys. Rev. Bd. 36, S. 1330. 1930.

polation des Formfaktors zum Winkel 0 ab, seine Kurven sind von den WOLLANschen etwas verschieden, insbesondere erstrecken sich die Ladungen weiter hinaus, bis etwa $1,45 \text{ \AA}$ in O (Gesamtzahl 9,30) und 3 \AA in Mg (Gesamtzahl 10,32). Die Kurve Abb. 10 für Mg—O gibt nach WOLLAN die Elektronendichten in parallelen Ebenen [Formel (15), Ziff. 11].

BEARDENS¹ Resultate für Natrium- und Chlorion, berechnet aus Natriumchlorid, sind in Abb. 12 und 13 enthalten. Der Unterschied zwischen der ausgezogenen und gestrichelten Kurve Abb. 13 beruht auf einer verschiedenen Extrapolation der experimentellen F -Kurve. Nach einer mündlichen Mitteilung sind die Kurven nur etwa bis 1 \AA für Na^+ und $1,5 \text{ \AA}$ für Chlor verlässlich. In guter Übereinstimmung mit BEARDENS Zahlen sind ältere von BRAGG, JAMES und ihren Mitarbeitern², HAVIGHURST³ und anderen⁴. Die Elektronendichte im Kristallgitter [(16), Ziff. 11] längs der Würfelkante $x=y=0$ ist nach HAVIGHURST³ in Abb. 14 wiedergegeben. Der Unterschied zwischen dieser Abbildung und Abb. 12, 13 liegt teilweise darin, daß in letzterer es sich um die Dichte in einer Ebene $\perp z$ handelt, in ersterer um die auf einer

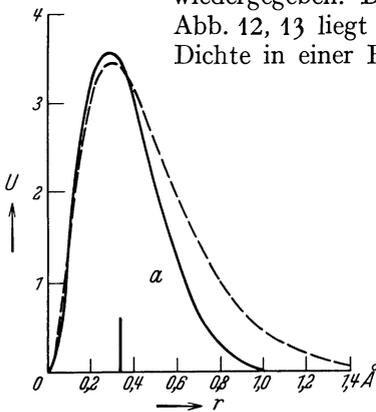


Abb. 4. Elektronenverteilung in Helium.
— experimentell; --- wellenmechanisch.
(E. O. WOLLAN, Phys. Rev. Bd. 38.)

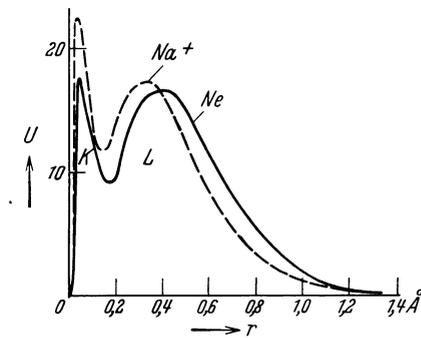


Abb. 5. Elektronenverteilung in Neon.
— experimentell; --- wellenmechanisch für Na^+ .
K- und L-Schale. (E. O. WOLLAN, Phys. Rev. Bd. 38.)

Linie. Infolge des Unterschiedes in der Größe der abwechselnd nebeneinander liegenden Ionen schneidet daher eine Ebene, die so gelegt ist, daß sie in der Verbindung Na—Cl keine Ladung schneidet, eine solche in der nächsten Kante Cl—Na. Außerdem sind HAVIGHURSTS Kurven auf Ruhe mittels des Temperaturfaktors reduziert, BEARDENS nicht.

Kaliumchlorid ist von JAMES und BRINDLEY (l. c.) und FROMAN (l. c.) untersucht. Die Wirkung von K^+ und Cl^- kann nicht getrennt werden. Die erstgenannten Autoren haben auf Temperaturbewegung korrigiert und die so erhaltenen Kurven mit den HARTREESchen in guter Übereinstimmung gefunden. FROMAN zeichnet eine Ladungsverteilungskurve ohne Temperaturkorrektion, die mit der von BEARDEN für Cl^- in Steinsalz gefundenen recht gut übereinstimmt, nur liegt das zweite Maximum bei $0,5 \text{ \AA}$ und ist höher (etwa 20), während U von $0,6$ bis 1 \AA sehr klein ist. Für NH_4Cl haben WYCKOFF und ARMSTRONG⁵ die Verteilung im Chlor gleich der im NaCl gefunden, während die Ammoniumkurve

¹ J. A. BEARDEN, Phys. Rev. Bd. 27, S. 796. 1926; Bd. 29, S. 20. 1927.

² I. WALLER u. R. W. JAMES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 117, S. 214. 1927; R. W. JAMES, I. WALLER u. D. R. HARTREE, ebenda Bd. 118, S. 334. 1928; R. W. JAMES u. E. M. FIRTH, ebenda Bd. 117, S. 62. 1927; W. L. BRAGG, R. W. JAMES u. C. H. BOSANQUET, Phil. Mag. Bd. 41, S. 309. 1921; Bd. 42, S. 1. 1921.

³ R. J. HAVIGHURST, Phys. Rev. Bd. 28, S. 869. 1926; Bd. 29, S. 1. 1927.

⁴ L. HARRIS, S. J. BATES u. D. A. MCINNES, Phys. Rev. Bd. 28, S. 235. 1926.

⁵ R. W. G. WYCKOFF u. A. ARMSTRONG, ZS. f. Krist. Bd. 72, S. 319. 1929.

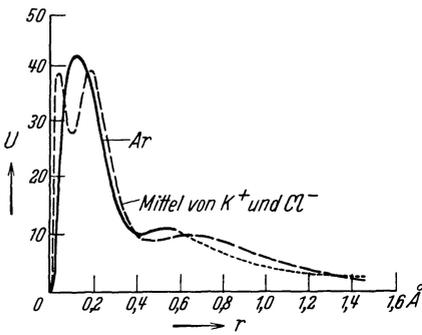


Abb. 6. Elektronenverteilung in Argon. — experimentell; - - - wellenmechanisch für das Mittel von K^+ und Cl^- . (E. O. WOLLAN, Phys. Rev. Bd. 38.)

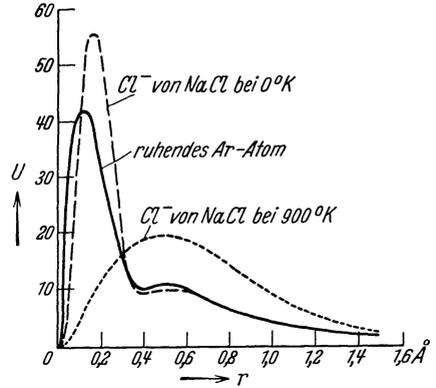


Abb. 7. Elektronenverteilung für Argon. — experimentell; - - - für Cl^- in NaCl beim absoluten Nullpunkt; für Cl^- in NaCl bei $900^\circ K$ gemessen. (E. O. WOLLAN, Phys. Rev. Bd. 38.)

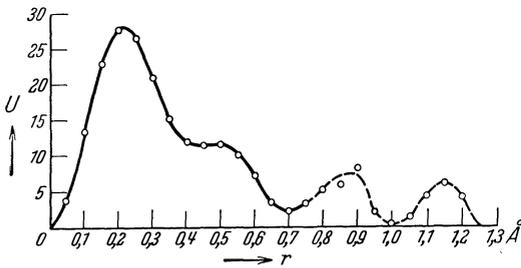


Abb. 8. Elektronenverteilung in Magnesium. (E. O. WOLLAN, Phys. Rev. Bd. 35.)

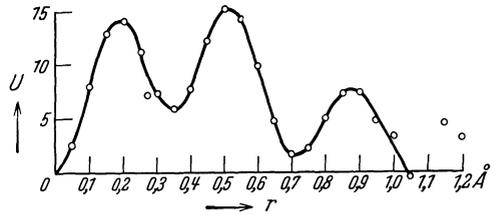


Abb. 9. Elektronenverteilung im Sauerstoff in MgO. (E. O. WOLLAN, Phys. Rev. Bd. 35.)

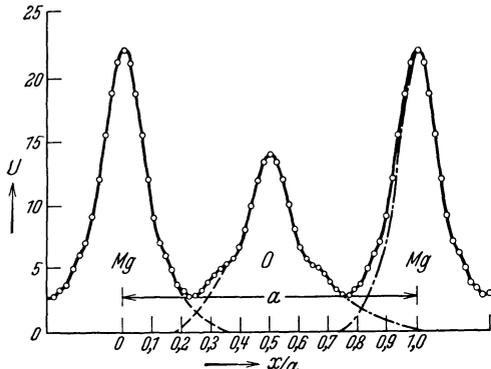


Abb. 10. Elektronendichte in MgO. Die gestrichelten Kurven zeigen eine mögliche Trennung der Beiträge von Mg und O. (E. O. WOLLAN, Phys. Rev. Bd. 35.)

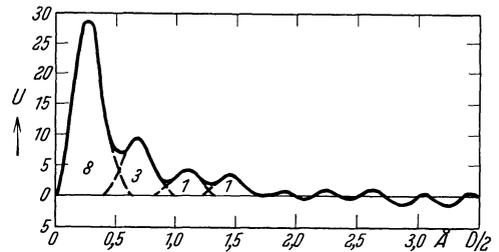


Abb. 11. Elektronenverteilung in Al-Metall. (Nach BEARDEN, Phys. Rev. Bd. 29.)

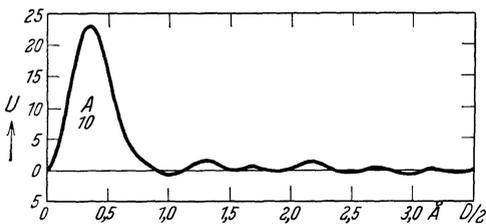


Abb. 12. Elektronenverteilung in Na^+ (NaCl) (Nach BEARDEN, Phys. Rev. Bd. 29.)

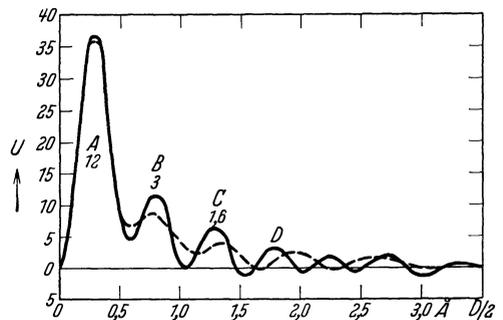


Abb. 13. Elektronenverteilung in Cl^- (NaCl). (Nach BEARDEN, Phys. Rev. Bd. 29.)

etwas breiter und niedriger als die Cl^- -Kurve erscheint. NaF ist von HAVIGHURST (l. c.) und WYCKOFF und ARMSTRONG¹ untersucht; ebenso LiF und Ca_2F (Flußspat) von HAVIGHURST. Das letztere ist auch von JAMES und RANDALL² gemessen. Sowohl für NaF wie CaF_2 stimmen die Resultate der anderen Autoren mit denen von HAVIGHURST gut überein. HAVIGHURST berechnet für CaF_2 erstens die Ladungsverteilung auf der Würfelkante wie bei NaCl (Abb. 14, 15). Danach findet er die Ladungsverteilungen im Ca^{++} -Ion (Abb. 16) und im F^- -Ion (Abb. 17); die letztere stimmt für verschiedene Salze genügend gut überein. Endlich zeigt Abb. 18 das Li^+ -Ion; das Natriumion haben wir schon in Abb. 12 nach BEARDEN wiedergegeben. HAVIGHURST'S Kurven sind im ganzen ähnlich, doch findet er einen merklichen Unterschied für Na^+ mit Cl^- und F^- , indem sich beim Chlorid ein merklicher Absatz bei etwa $0,85 \text{ \AA}$ zeigt (bei BEARDEN, Abb. 13, nicht!).

An Metallen ist untersucht: Aluminium (Abb. 11) von BEARDEN. Auch JAMES, BRINDLEY und WOOD haben Al genau untersucht³. Ihre Resultate stimmen mit BEARDEN gut überein. Nach Berücksichtigung des Debye-faktors fallen die Meßpunkte auf die HARTREESCHE Kurve. Der äußere Teil der Kurve (jenseits $1,5 \text{ \AA}$) ist wieder nicht verläßlich. Ferner ist eine Anzahl von Metallen gemessen, in denen nicht die Elektronenverteilung berechnet, sondern aus der theoretischen

¹ Siehe Fußnote 5, S. 21.

² R. W. JAMES u. J. T. RANDALL, Phil. Mag. Bd. 1, S. 1202. 1926; s. auch Messungen von D. A. MAC INNES u. TH. SHEDLOVSKY, Phys. Rev. Bd. 27, S. 130. 1926.

³ R. W. JAMES, G. W. BRINDLEY u. R. G. WOOD, Proc. Roy. Soc. London A Bd. 125, S. 401. 1929.

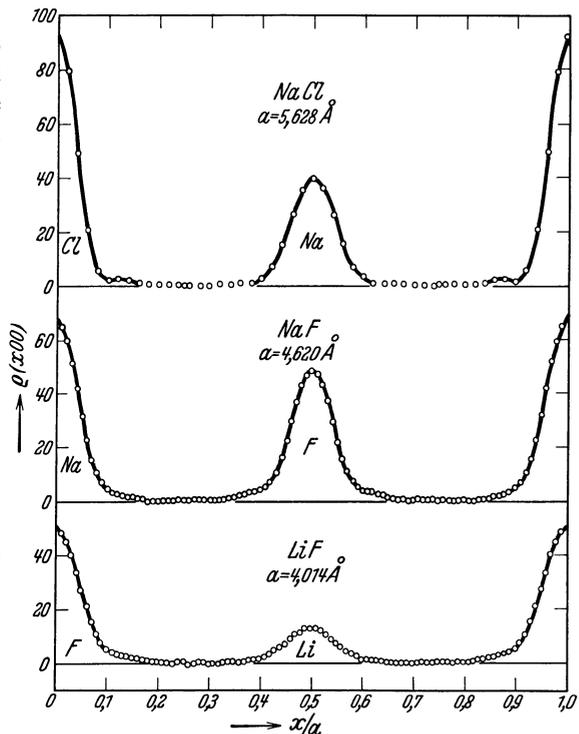


Abb. 14. Elektronendichte längs der Würfelkante in NaCl, NaF, LiF (HAVIGHURST, Phys. Rev. Bd. 29.)

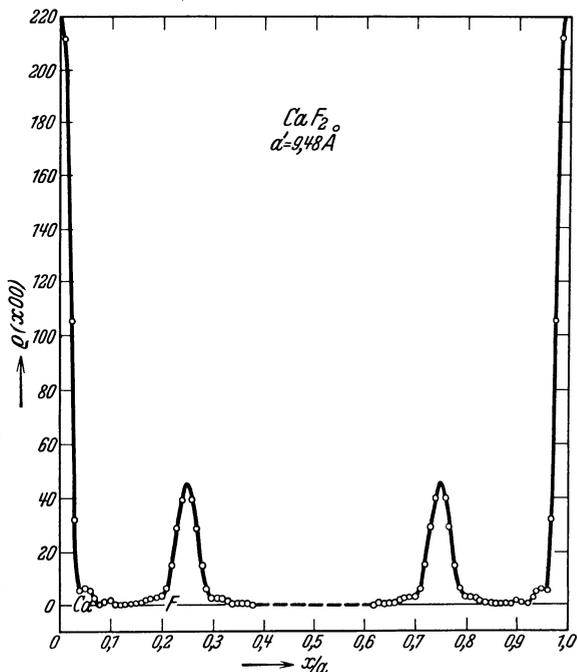


Abb. 15. Elektronendichte längs der Würfelkante in Flußspat. (HAVIGHURST, Phys. Rev. Bd. 29.)

Verteilung die Kurve für den Atomfaktor erhalten und mit der experimentellen verglichen ist. Bei Lithium¹ stimmt² einer von sechs Punkten nicht mit der Rechnung. Bei Gold, Silber und Aluminium findet BRENTANO³ große Abweichungen von der Theorie, doch ist nach RUSTERHOLZ⁴ die Übereinstimmung der experimentellen Kurven mit den nach FERMI-THOMAS berechneten für Silber (und Platin) gut,

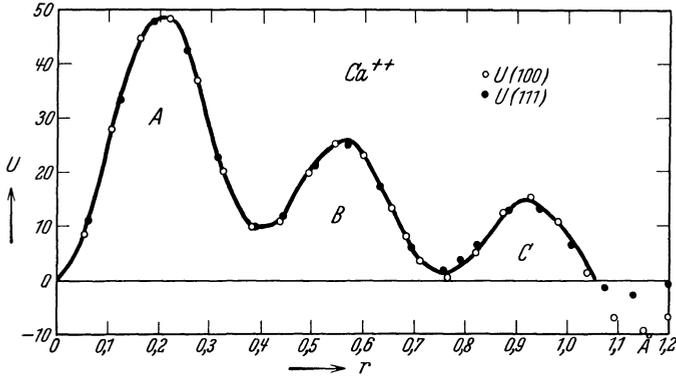


Abb. 16. Elektronenverteilung im Ca^{++} -Ion. (HAVIGHURST, Phys. Rev. Bd. 29.)

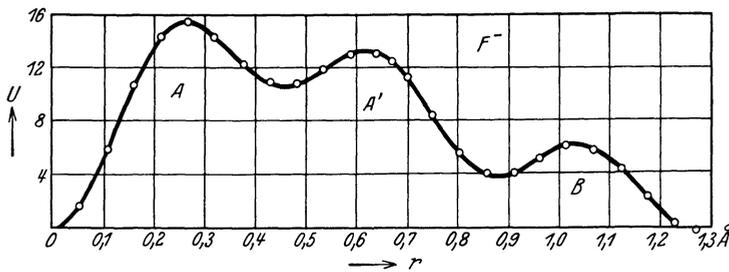


Abb. 17. Elektronenverteilung im Fluorion. (HAVIGHURST, Phys. Rev. Bd. 29.)

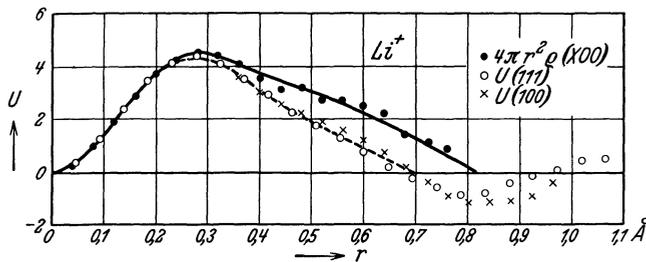


Abb. 18. Elektronenverteilung im Lithiumion. (HAVIGHURST, Phys. Rev. Bd. 29.)

während Gold und Kupfer niedriger liegen. Ebenso finden SCHERRER und STÄGER⁵ bei Quecksilber gute Übereinstimmung mit der THOMAS-FERMISCHEN Rechnung.

MISS ARMSTRONG⁶ hat Diamant einer Untersuchung unterzogen. Der wesentliche Teil der Ladungsdichte scheint innerhalb einer Kugel von etwa 0,3 Å Radius zu liegen.

¹ Siehe Fußnote 3, S. 23.

² B. ARAKATSU u. P. SCHERRER, Helv. Phys. Acta Bd. 3, S. 428. 1930.

³ J. BRENTANO, Phil. Mag. Bd. 6, S. 178. 1928.

⁴ A. RUSTERHOLZ, ZS. f. Phys. Bd. 65, S. 226. 1930; Helv. Phys. Acta Bd. IV, S. 68. 1931.

⁵ P. SCHERRER u. A. STÄGER, Helv. Phys. Acta Bd. 1, S. 518. 1928.

⁶ A. H. ARMSTRONG, Phys. Rev. Bd. 34, S. 1115. 1929; s. auch M. PONTE, Phil. Mag. Bd. 3, S. 195. 1927.

Messungen der Stärke von Interferenzflecken für Elektronenstrahlen sind zuerst von THOMSON¹ für Gold vorgenommen worden, doch hat er sie nicht ausgewertet. MARK und WIERL² haben dann metallisches Aluminium, Silber und Gold untersucht und die gefundenen F -Kurven mit theoretischen verglichen, die für Silber und Gold aus der Thomas-Fermi-Verteilung, für Aluminium aus den von JAMES, BRINDLEY und WOOD mit Röntgenstrahlen erhaltenen F_R -Werten nach Ziff. 11 erhalten wurden. Die Übereinstimmung ist gut. An Gasen liegen Messungen für Argon³ und Quecksilber⁴ vor, die Maxima und Minima zeigen, doch sind diese Messungen nicht ausgewertet.

Ferner hat HARNWELL⁵ die Streuung von Elektronen durch einatomigen Wasserstoff untersucht und die Resultate in guter Übereinstimmung mit der Theorie gefunden.

RAMSAUER⁶ hat die Streuung ganz langsamer Elektronen (1 bis 25 Volt, de Broglie-Wellenlänge 13 – 2,5 Å) an He, Ne, Ar, Kr, X, H₂, CO, CO₂ bestimmt. Seine Resultate sind nicht gedeutet.

GERTHSEN⁷ hat das innere Atomfeld mit Protonen abzutasten versucht.

13. Untersuchung von einzelnen Gasmolekülen. *a) Mit Röntgenstrahlen.* Ebenso wie im Kristall die einzelnen Atome Interferenzen miteinander geben und zwar auch, wenn es sich um unregelmäßig orientierte Kristalltrümmer handelt (DEBYE-SCHERRER-HULL), so geben auch die Atome eines einzelnen gasförmigen Moleküls Interferenzringe um den Primärstrahl, obwohl alle Orientierungen des Moleküls auftreten⁸. Genauere Rechnungen⁹ zeigen aber, daß der Intensitätsabfall wesentlich durch die Ladungsverteilung in den Atomen, die das Molekül zusammensetzen, mitbedingt ist. Sei der Abstand zwischen dem i ten und dem j ten Atom l_{ij} , deren Atomfaktor für die Richtung 2ϑ F_i bzw. F_j , so ist die Streuintensität

$$J = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2R^2} \frac{e^4}{m^2 c^4} \sum_i \sum_j F_i F_j \frac{\sin\left(\frac{4\pi l_{ij}}{\lambda} \sin\vartheta\right)}{\frac{4\pi l_{ij}}{\lambda} \sin\vartheta}. \quad (17)$$

Die Diskussion ergibt, daß, je größer die Atome im Vergleich zum gegenseitigen Abstand sind, desto mehr die durch diesen Abstand, d. h. die Molekülstruktur bedingten Maxima und Minima abgeflacht werden. Der einfachste Fall ist ein zweiatomiges Molekül. Die Ladungsverteilung im Einzelatom ist als kugelsymmetrisch angesetzt. Untersucht sind O₂, N₂ durch GAJEWSKI¹⁰.

Die Theorie ergibt, daß das erste Maximum verschwindet, wenn etwa $r_0 \approx 0,25 l$ ist. Hier ist r_0 eine Länge, die den Radius des Atoms mißt, wenn man als Ladungsverteilung ansetzt

$$U(r) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} Z \frac{r^2}{r_0^3} e^{-\frac{r^2}{r_0^2}}.$$

¹ G. P. THOMSON, Proc. Roy. Soc. London A Bd. 125, S. 352. 1929.

² H. MARK u. R. WIERL, ZS. f. Phys. Bd. 60, S. 741. 1930.

³ E. C. BULLARD u. H. S. W. MASSEY, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 130, S. 579. 1931.

⁴ F. L. ARNOT, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 130, S. 655. 1931.

⁵ G. P. HARNWELL, Phys. Rev. Bd. 33, S. 559. 1929; Bd. 34, S. 162, 661. 1929.

⁶ C. RAMSAUER u. R. KOLLATH, Ann. d. Phys. Bd. 9, S. 756. 1931; Bd. 10, S. 143. 1931; Bd. 12, S. 529, 837. 1931.

⁷ C. GERTHSEN, Ann. d. Phys. Bd. 3, S. 373. 1929; Bd. 5, S. 657. 1930.

⁸ P. DEBYE, Ann. d. Phys. Bd. 46, S. 809. 1915; P. EHRENFEST, Amst. Akad. Bd. 23, S. 1132. 1915.

⁹ P. DEBYE, ZS. f. Elektrochem. Bd. 36, S. 612. 1930; Phys. ZS. Bd. 31, S. 419. 1930.

¹⁰ H. GAJEWSKI, Phys. ZS. Bd. 32, S. 219. 1931; Bd. 33, S. 122. 1932; Leipziger Dissert. 1932.

Für genauere Rechnungen wird die FERMI-THOMASSche Verteilung benutzt, in welche eine absolute Länge

$$r_0 = \frac{0,47}{Z^{\frac{1}{3}}} \text{ \AA}$$

eingeht.

Es ergibt sich nach GAJEWSKI volle Übereinstimmung der Streustrahlung mit der Theorie, wenn man für N_2 $l=1,1 \text{ \AA}$, $r_0=0,246 \text{ \AA}$ setzt, für O_2 $l=1,2 \text{ \AA}$, $r_0=0,235 \text{ \AA}$. Auch für CO_2 und CS_2 kann man in erster Näherung die gleichen Formeln der zweiatomigen Moleküle anwenden:

$$\text{Streustrahlung} \sim 1 + \frac{\sin\left(4\pi \frac{l}{\lambda} \sin\vartheta\right)}{4\pi \frac{l}{\lambda} \sin\vartheta},$$

wenn man die Streuung des Kohlenstoffes vernachlässigt. Da bei gleichem r_0 der Abstand l größer ist, kommt das Maximum stärker heraus (Abstand O—O $2,20 \pm 0,15$ in CO_2 ; S—S $3,05 \pm 0,10$ in CS_2). In all diesen Untersuchungen ist es wesentlich, die COMPTONSche inkohärente Streuung nach HEISENBERG und BEWILOGUA¹ zu berücksichtigen.

Ebenso hat WOLLAN² die Streuung an H_2 , N_2 und O_2 durchgemessen. Die Messungen für Stickstoff und Sauerstoff sind von WOO³ mit Hilfe der JAUNCEYschen⁴ Streuungsformel und der von JAMES und BRINDLEY⁵ berechneten Ladungsverteilung mit der Theorie verglichen worden. Die experimentellen Punkte liegen recht gut auf der theoretischen Kurve. Eine genaue Theorie für H_2 hat MASSEY⁶ gegeben.

Außer diesen einfachen Gasen sind noch gemessen: von GAJEWSKI Ammoniak und Wasserdampf, ferner die folgenden Stoffe, die ausführlich in anderem Zusammenhang besprochen werden: CCl_4 (tetraedrisch), $CHCl_3$, CH_2Cl_2 (Spreizung des Valenzwinkels) CH_3Cl (Ziff. 26)⁷ sowie⁸ die beiden Isomeren von Dichloräthylen $(CHCl)_2$ und Dichloräthan $(CH_2Cl)_2$ (s. Ziff. 31), endlich CBr_4 und C_6H_6 ⁹.

b) *Mit Elektronen.* HARNWELL¹⁰ hat die Streuung von Elektronen an molekularem Wasserstoff beobachtet und findet wenig Unterschied gegenüber atomarem (Ziff. 12).

Alle anderen Resultate auf diesem Gebiete stammen von WIERL¹¹. Hier ist nur eine kurze Aufzählung gegeben, eine genauere Besprechung der Zahlen erfolgt an anderen Stellen:

Br_2 , Kernabstand $2,28 \pm 0,04$; CO_2 , CS_2 , N_2O (Ziff. 54, 55) geradlinig.

SO_2 , Form nicht zu erschließen, S—O $1,37 \pm 0,04$ (Ziff. 61).

CCl_4 , $SiCl_4$, $GeCl_4$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, CBr_4 tetraedrisch (Ziff. 24, 64).

$CHCl_3$, CH_2Cl_2 , Valenzwinkel gespreizt (Ziff. 26), Abstand C—Cl konstant.

¹ W. HEISENBERG, Phys. ZS. Bd. 32, S. 737. 1931; L. BEWILOGUA, ebenda Bd. 32, S. 740. 1931.

² E. O. WOLLAN, Phys. Rev. Bd. 37, S. 862. 1931.

³ Y. H. WOO, Phys. Rev. Bd. 39, S. 555. 1932; J. JAUNCEY, ebenda Bd. 39, S. 561. 1932.

⁴ J. JAUNCEY, Phys. Rev. Bd. 37, S. 1193. 1931.

⁵ R. W. JAMES u. G. W. BRINDLEY, Phil. Mag. Bd. 12, S. 81. 1931.

⁶ H. S. W. MASSEY, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 27, S. 77. 1931.

⁷ L. BEWILOGUA, Dissert. Leipzig 1931; Phys. ZS. Bd. 32, S. 265. 1931; P. DEBYE, ebenda Bd. 31, S. 348. 1930.

⁸ P. DEBYE, L. BEWILOGUA u. F. ERHARDT, Phys. ZS. Bd. 31, S. 142. 1930.

⁹ E. RUMPF, Ann. d. Phys. Bd. 9, S. 704. 1931.

¹⁰ G. P. HARNWELL, Phys. Rev. Bd. 34, S. 661. 1929.

¹¹ H. MARK u. R. WIERL, Naturwissensch. Bd. 18, S. 205. 1930; R. WIERL, in „Elektroneninterferenzen“, Leipziger Vorträge 1930, S. 13; Phys. ZS. Bd. 31, S. 1028. 1930; R. WIERL, Ann. d. Phys. Bd. 8, S. 521. 1931.

PCl_3 , Abstand $\text{Cl}-\text{Cl}$ $3,18 \pm 0,03$, $\text{P}-\text{Cl}$ $2,04$, also Pyramide (Ziff. 26, 63).
 BCl_3 , Abstand $\text{Cl}-\text{Cl}$ $3,03$; Form unbestimmt, da das Bor wegen ungenügender Streuung nicht zu erfassen ist (s. auch Ziff. 26).

Benzol: Ebenes Modell, $\text{C}-\text{C}$ -Abstand $1,39 \pm 0,03 \text{ \AA}$ (s. Ziff. 28ff., 60).

Cyklohexan: C_6H_{12} gewellt; gerechnet als Gemisch von „Sessel-“ und „Wannenform“. Abstand $\text{C}-\text{C}$ $1,51 \pm 0,03 \text{ \AA}$ (s. Ziff. 36).

Cyklopentan C_5H_{10} , $\text{C}-\text{C}$ -Abstand $1,52 \pm 0,03$.

Untersuchung¹ des Unterschiedes zwischen cis- und trans-Dichloräthylen in Übereinstimmung mit den Röntgenmethoden sowie Untersuchung von 1,2-Dichloräthan $\text{H}_2\text{ClC}-\text{CClH}_2$, 1,1-Dichloräthan und Oxalychlorid, $\text{ClOC}-\text{COCl}$, mit dem Ergebnis, daß wahrscheinlich die freie Drehbarkeit behindert ist (Ziff. 33, 34).

Untersuchung von Ketten: 1,5-Dichlorpentan, $\text{H}_2\text{ClC}-(\text{CH}_2)_3-\text{CClH}_2$, sollte unter Annahme einer starren Kette und des Tetraederwinkels einen größten $\text{Cl}-\text{Cl}$ -Abstand von 5 bis 7 \AA geben. Damit ist die Messung unvereinbar, was wohl durch freie Drehbarkeit zu erklären ist.

Pentan $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ und Hexan $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$ zeigen das gleiche Bild, zwei Ringe, die den Perioden 1,5 \AA und 2,5 \AA entsprechen. Der erste Abstand entspricht genau dem üblichen $\text{C}-\text{C}$ -Abstand, der zweite dem Abstand zum übernächsten C-Atom beim Auftreten des Tetraederwinkels. Diese beiden Abstände sind unabhängig von freier Drehbarkeit.

Ein Vergleich der beiden hier besprochenen Methoden wird von BEWILOGUA² durchgeführt. Die Intensität der gebeugten Strahlung ist bei Elektronen viel größer, so daß die Expositionszeit nur nach Sekunden gegenüber mehreren Stunden für Röntgenstrahlen zählt. Was die Empfindlichkeit betrifft, so ist die größere Schärfe der Elektronenmaxima physiologisch vorgetäuscht. Die Streuamplitude geht für äquivalente Punkte der Streukurve für Röntgenstrahlen mit Z , für Elektronen mit $Z^{\frac{1}{2}}$. Wenn man nur die Lage schwerer Atome haben will, sind daher die ersteren günstiger, wenn man auch leichtere daneben nachweisen will (z. B. C neben Cl), sind Elektronen vorzuziehen.

b) Dünne Schichten³.

14. Allgemeine Übersicht und experimentelle Anordnung. Die Untersuchung dünnster Schichten ist schon früh unternommen worden, da man hieraus auf die Teilbarkeitsgrenze der Materie zu schließen hoffte. Hierbei ist die Dicke dieser Schichten entweder durch direkte optische Bestimmung (Messung von Interferenzstreifenverschiebungen) oder dadurch bestimmt worden, daß man das Gewicht einer solchen dünnsten Schicht pro Flächeneinheit gemessen und dann daraus deren Dicke unter der Annahme berechnet hat, daß die Dichte der Schicht die gleiche ist wie die des massiven Materials. Beträgt das Gewicht von 1 cm^2 G , die Dichte ρ , so ist die Dicke $\delta = G/\rho$. Diese Untersuchungen haben an Interesse verloren, seit wir viel genauere Methoden zur Bestimmung der LOSCHMIDT'schen Zahl kennen. Für die Literatur, die sich mit der Untersuchung von Oberflächenhäuten auf Flüssigkeiten beschäftigt sei auf die Arbeit von K. T. FISCHER⁴

¹ R. WIERL, Phys. ZS. Bd. 31, S. 366. 1930.

² L. F. BEWILOGUA, Phys. ZS. Bd. 32, S. 114. 1931.

Nachtrag bei der Korr.: Temperatureinfluß R. W. JAMES, Phys. ZS. Bd. 33, S. 737. 1932; Allgemeine Theorie L. BEWILOGUA, Phys. ZS. Bd. 33, S. 688. 1932; $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ F. EHRHARDT, Phys. ZS. Bd. 33, S. 605. 1932; R. WIERL, Ann. d. Phys. Bd. 13, S. 453. 1932; H. RICHTER, Phys. ZS. Bd. 33, S. 587. 1932 (Cl_2).

³ Zusammenfassend: N. K. ADAM, The Physics and Chemistry of surfaces. Oxford 1930; H. FREUNDLICH, Kapillarchemie. Leipzig 1930.

⁴ K. T. FISCHER, Wied. Ann. Bd. 68, S. 414. 1899.

hingewiesen. Die festen Schichten (z. B. von Metallen) haben Interesse für die Frage, ob sich ein Material in zusammenhängender Schicht oder in einzelnen Kristallen abscheidet. Diese Frage gehört aber nicht hierher, es sei nur erwähnt, daß man z. B. eine 1 Molekül dicke Schicht von Oxyden auf Metall optisch noch nachweisen kann^{1,2}.

A. POCKELS³ und RAYLEIGH⁴ haben zuerst gezeigt, daß eine bestimmte Menge Fett die Oberflächenspannung vom Wasser nur dann beeinflußt, wenn die eingenommene Fläche nicht zu groß ist. RAYLEIGH hat dies so erklärt, daß bei zu großer Oberfläche nur einzelne Schollen der fremden Substanz auf dem Wasser schwimmen, erst bei einer bestimmten Minimalfläche sind diese Schollen zu einer zusammenhängenden Schicht zusammengeschoben. Die Untersuchung in dieser Richtung ist dann von besonders MARCELIN⁵, DEVAUX⁶, LABROUSTE⁷ weitergeführt worden. Das Verständnis der Resultate verdankt man im wesentlichen den Untersuchungen von LANGMUIR⁸, HARKINS⁹ und ADAM¹⁰.

Als Versuchsgefäß dient eine flache Schale, die sehr sauber gereinigt sein muß. Diese füllt man mit Wasser. Die Oberfläche des Wassers reinigt man durch Abstreifen, indem man die Schmutzschicht auf einer Seite sammelt und dann entweder entfernt oder durch einen in das Wasser gesenkten Glasstreifen abschließt. Auch bei mehrmaligem Abstreifen gelingt es nicht, die Oberfläche vollkommen sauber zu bekommen. Die zurückbleibende Schicht nimmt stets bei neuerlichem Zusammenschieben wieder einige Prozent der Oberfläche ein. Wenn man das Wasser einige Zeit stehen läßt, so sammelt sich aus der Luft sehr bald wieder eine neue Schicht an. Zur Abgrenzung bestimmter Teile der Oberfläche dienen Streifen aus Glas oder Metall, die, mit ihren Rändern auf dem Trog aufliegend, in das Wasser gesenkt werden. Dieselben müssen evtl. mit Paraffin überzogen werden, da Wasser das Metall benetzen und an ihm aufsteigen würde. Die Streifen schließen nicht direkt an die Trogwand an, sondern man läßt, um sie leicht beweglich zu machen, einen Zwischenraum von etwa 2 mm. Den Durchtritt der Oberflächenhaut durch diesen Zwischenraum nach außen verhindert man dadurch, daß man durch eine spitz ausgezogene Röhre einen schwachen Luftstrom gegen die Oberfläche bläst. Auf die freigemachte Oberfläche bringt man nun die zu untersuchende Substanz, und zwar am zweckmäßigsten so, daß man sich eine Lösung der Substanz in einem leicht verdampfenden Lösungsmittel (z. B. Benzin) von bekannter Konzentration (z. B. 1 : 1000) herstellt, eine bestimmte Menge (z. B. durch Auszählen der Tropfenzahl aus einer Kapillarpipette) auf die Oberfläche bringt und nun wartet, bis das Lösungsmittel verdampft ist.

Eine einfache qualitative Untersuchung kann man nach DEVAUX und MARCELIN so vornehmen, daß man das aufgebrauchte Fett durch Blasen an einer

¹ J. KÖNIGSBERGER u. W. J. MÜLLER, Phys. ZS. Bd. 6, S. 847, 849. 1905; O. WIENER, Wied. Ann. Bd. 31, S. 629. 1887; I. ESTERMANN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 106, S. 403. 1923.

² Siehe auch J. H. FRAZER, Phys. Rev. Bd. 33, S. 99. 1929; Bd. 34, S. 644. 1929; S. SILVERMAN, Phys. Rev. Bd. 36, S. 311. 1930.

³ A. POCKELS, Nature Bd. 43, S. 437. 1891.

⁴ Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (5) Bd. 48, S. 321. 1899.

⁵ A. MARCELIN, Ann. d. phys. Bd. 1, S. 19. 1914; C. R. Bd. 173, S. 38. 1921.

⁶ H. DEVAUX, Journ. des phys. et le Radium (4) Bd. 3, S. 450. 1904; (7) Bd. 2, S. 237. 1931.

⁷ H. LABROUSTE, Ann. d. phys. Bd. 14, S. 164. 1920.

⁸ I. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 39, S. 1848. 1917.

⁹ W. D. HARKINS, F. E. BROWN u. E. C. H. DAVIES, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 39, S. 354. 1917; W. D. HARKINS, E. C. H. DAVIES u. G. L. CLARK, ebenda Bd. 39, S. 541. 1917; W. D. HARKINS u. H. H. KING, ebenda Bd. 41, S. 970. 1919; W. D. HARKINS, G. L. CLARK u. L. E. ROBERTS, ebenda Bd. 42, S. 700. 1920; W. D. HARKINS u. Y. C. CHENG, ebenda Bd. 43, S. 35. 1921; W. D. HARKINS u. L. E. ROBERTS, ebenda Bd. 44, S. 653. 1922.

¹⁰ Siehe Fußnote 3, S. 27.

Seite des Troges zusammenreibt und auf den reinen Teil der Wasseroberfläche dann etwas Talk streut. Durch Blasen wird derselbe auf dem Wasser vorwärts getrieben, macht aber an der sonst unsichtbaren Grenze der Fettschicht halt und gestattet so deren Ausmessung. Quantitative Messungen kann man nach LANGMUIR so anstellen, daß man als einen Begrenzungsstreifen der reinen Oberfläche einen paraffinierten Papierstreifen nimmt, der an einem Wagebalken befestigt ist. Die Fettschicht befindet sich dann zwischen diesem Streifen und einem zweiten, der mit der Hand verschoben wird. Schiebt man mit dem letzteren die Fettschicht auf den Wagenstreifen zu, so wirkt auf die Wage keine Kraft, solange auf dem Wasser unzusammenhängende Inseln schwimmen. Sobald aber die Fläche so klein geworden ist, daß eine einheitliche Schicht dieselbe bedeckt, so erfährt der Streifen eine Kraft, die man durch Auflegen von Gewichten auf die am andern Ende des Wagebalkens hängende Schale messen kann. Die so gemessene Kraft ist gleich der Differenz der Oberflächenspannung von reinem Wasser gegenüber der Oberflächenspannung einer mit dem Fett bedeckten Wasseroberfläche.

15. Die experimentellen Resultate über die Größe der Schicht und ihre Deutung. Wie schon erwähnt, hatte RAYLEIGH bei einer bestimmten Flächengröße das erste Auftreten von Widerstand gegen weiteres Zusammenschieben gefunden. Die Berechnung der Dicke dieser Oberfläche hatte ihn zu dem Schluß geführt, daß es sich hier um monomolekulare Schichten handelt. Versucht man die Oberfläche weiter zu verkleinern, so steigt der Widerstand und somit die aufzuwendende Kraft stark an; bei noch weiterer Verkleinerung verhalten sich die verschiedenen Substanzen verschieden. Bei den von RAYLEIGH und MARCELIN untersuchten öligen Stoffen (Olivenöl, Ölsäure) wird bei der halben Größe der erstgenannten Oberfläche der Widerstand wieder konstant, in anderen Fällen erfolgt dies schon wesentlich früher. Die Autoren hatten gemeint, daß es sich hier um bimolekulare Schichten handle, doch ist die richtige Deutung wahrscheinlich eine andere, wie ADAM¹ gezeigt hat. Die Schichten können entweder fest oder flüssig sein. Man kann das daran unterscheiden, daß auf flüssigen Schichten von außen aufgebrauchte Staub- oder Talkteilchen leicht beweglich sind, während auf festen Schichten diese unbeweglich liegen. Wenn man feste Schichten genügend stark zusammendrückt, so weit, daß, wie vorhin erwähnt, die Kraft konstant wird, so erfolgt offenbar ein Bruch derselben, und es schieben sich mehrere Schichten wie Packeis übereinander. Es werden dann auf den Schichten die Bruchlinien sichtbar. Die Kraft, bei der dieser Bruch eintritt, ist nicht genau definiert, hängt nach ADAM vielleicht von zufällig vorhandenen Verunreinigungen ab, an denen der Bruch erfolgt. Bei flüssigen Schichten treten dagegen bei weiterer Kompression kleine Tröpfchen auf, die man nach DEVAUX bei indirekter Beleuchtung funkeln sieht und die bei weiterem Zusammenschieben in ihrer Größe wachsen, während die eigentliche Schichtdicke unverändert bleibt.

Ob die Schicht flüssig oder fest ist, hängt nach LABROUSTE im wesentlichen von der Temperatur ab. Das Schmelzen findet unterhalb des Schmelzpunktes der massiven Substanz statt, hierbei wächst die eingenommene Fläche. Bei der von ADAM untersuchten Palmitinsäure $C_{15}H_{31}COOH$ hängt der Schmelzpunkt von dem Säuregrad des Wassers ab. Ist die Konzentration der Wasserstoffionen 10^{-3} , so schmilzt die Schicht bei 25° , ist sie 10^{-8} , so schmilzt sie bei 50° .

Nach LANGMUIR kann es auch vorkommen, daß eine anfangs flüssige Schicht bei genügender Kompression fest wird. Die Kurve, welche die Abhängigkeit der Kraft (Oberflächenspannung pro cm^2) von der Flächengröße darstellt, ist für den

¹ N. K. ADAM, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 99, S. 336. 1921.

flüssigen Zustand weniger steil als für den festen, d. h. die Kompressibilität ist im festen Zustand kleiner. Berechnet man nach ADAM die Kompressibilität als die relative Flächenverkleinerung der Schicht für die Einheit des Druckes, wobei dieser Druck durch die von außen ausgeübte Kraft dividiert durch den vertikalen Querschnitt der Schicht gegeben ist und dieser vertikale Querschnitt aus der Dicke der Schicht bestimmt werden muß (s. Ziff. 17), so findet man bei Palmitinsäure die Kompressibilität etwas höher als die derjenigen der massiven Substanz.

Genauere Messung hat gezeigt, daß auch bei wesentlich geringerer Flächen-dichte, als hier erwähnt, schon ein gewisser Druck auf die Begrenzung ausgeübt wird. In diesem Fall verhält sich die absorbierte Schicht wie ein „zweidimensionales Gas“ (Ziff. 77).

Endlich existiert noch der „ausgedehnte“ (extended) Zustand, über den in Ziff. 17 gesprochen wird¹.

16. Die Überlegungen von LANGMUIR und HARKINS über die Bedingungen für die Bildung von Oberflächenhäuten. LANGMUIR sowohl wie HARKINS gehen etwa von folgender Überlegung aus. Für die Löslichkeit einer Substanz ist im wesentlichen die Lösungswärme maßgebend, die von den Anziehungskräften zwischen den Molekülen bedingt ist. Ist die Lösungswärme groß und positiv, so wird im allgemeinen auch die Löslichkeit groß sein. Die Arbeit, die bei der Auflösung eines Moleküls *B* in einem Lösungsmittel *A* geleistet werden kann, setzt sich aus folgenden drei Bestandteilen zusammen: Erstens müssen die Moleküle von *A* auseinandergedrängt werden, um Platz für das Molekül *B* zu schaffen. Zweitens muß das Molekül *B* von den umgebenden Molekülen *B* losgerissen werden, drittens wird die Energie frei, die von der Anziehung der Moleküle *A* auf das Molekül *B* herrührt. Damit die Lösungswärme positiv ist, muß der letztgenannte Anteil die beiden ersten überwiegen. Nun zeigt es sich, daß einfache Kohlenwasserstoffe, z. B. Hexan C_6H_{14} , in Wasser nicht merklich lösbar sind. Hier ist also die Kraft, die das Hexanmolekül an die Wassermoleküle kettet, zu klein, um die Widerstände zu überwinden. Hierbei kommt es hauptsächlich auf die Trennung der Wassermoleküle voneinander an, nicht so sehr auf die Trennung der Hexanmoleküle voneinander, denn auch das gasförmige Methan CH_4 , bei dem diese letzteren Kräfte wegfallen, ist in Wasser nur sehr wenig löslich. Sobald man aber in einen Kohlenwasserstoff mit nicht zu langer Kette eine Hydroxylgruppe einführt, ist der dann entstehende Alkohol in Wasser leicht löslich, d. h. die Anziehungskräfte zwischen der OH-Gruppe und dem Wasser reichen aus, um die Wassermoleküle genügend auseinander zu schieben, damit auch der Kohlenwasserstoffrest in das Wasser eintreten kann. Verlängert man aber nun die Kette durch Anhängen weiterer CH_2 -Gruppen, d. h. geht man zu höheren homologen Alkoholen über, so nimmt die Löslichkeit ab und hört allmählich ganz auf. Die durch die Anziehungskräfte frei gewordene Energie reicht nicht mehr aus, um so viele Wassermoleküle voneinander zu trennen, daß die langen Kohlenstoffketten noch im Wasser Platz finden. Dasselbe, was wir hier für die Hydroxylgruppe und die Alkohole ausgeführt haben, gilt auch für andere „aktive“ Gruppen, so vor allem für die charakteristische Karboxylgruppe $COOH$ der Säuren und viele andere.

Bringt man nun solche nicht mehr merklich lösliche Alkohole oder Säuren auf das Wasser, dann wird man erwarten müssen, daß zwar ihre aktive Gruppe vom Wasser scharf angezogen wird, daß aber diese Wirkung eben nicht mehr hinreicht, um das ganze Molekül hinter dieser Gruppe her ins Wasser zu ziehen.

¹ *Nachtrag bei der Korr.:* Adsorption von Säuren an Oxyden W. D. HARKINS u. D. M. GANS, Journ. phys. chem. Bd. 36, S. 86. 1932; E. K. FISCHER u. W. D. HARKINS, ebenda S. 98.

Es wird also nur die aktive Gruppe und evtl. ein kurzer Teil der anhängenden Kette in das Wasser gezogen werden, während die restliche Kette von der Oberfläche wegsteht. Das heißt, man wird erwarten, daß diese Stoffe, auf Wasser aufgebracht, eine monomolekulare Schicht bilden, aber keine dickere, denn bei der kurzen Reichweite der Molekularkräfte würde das Wasser auf die Hydroxylgruppen der zweiten Schicht nicht mehr wirken, dieselben würden nur von den nach außen stehenden Kohlenwasserstoffresten der ersten Schicht beeinflusst werden, und zwar mit ebenso starken Kräften, wie sie innerhalb einer größeren Menge des reinen aufgetragenen Stoffes wirken. Diese Kräfte sind aber schwach gegenüber den vom Wasser bei unmittelbarer Nachbarschaft ausgehenden; wenn daher die freie Wasserfläche genügend groß ist, würde sich eine künstlich hergestellte dickere Schicht so lange vergrößern, bis sie monomolekular geworden ist.

Tatsächlich gehören die in den früheren Ziffern genannten Stoffe, mit denen RAYLEIGH, DEVAUX, MARCELIN usw. gearbeitet haben, zu den hier genannten, z. B. Ölsäure mit ihrer Doppelbindung neben der OH-Gruppe. Hingegen würde ein gesättigter Kohlenwasserstoff wie Paraffin, der keine aktive Gruppe enthält, sich auf Wasser nicht ausbreiten, sondern als Tropfen liegen bleiben. Ganz kurze Kohlenwasserstoffe bilden allerdings auch Häutchen.

17. Anordnung der Moleküle in dünnen Häuten, erschlossen aus der Größe zusammenhängender Schichten. LANGMUIR hat die in der vorhergehenden Ziffer dargestellten Überlegungen durch die Berechnung der Fläche wesentlich gestützt, welche ein Molekül in einer zusammenhängenden dünnen Schicht einnimmt. Das experimentelle Verfahren ist das in Ziff. 14 beschriebene. Die von einem Molekül eingenommene Fläche O berechnet sich aus derjenigen Fläche o , bei welcher zuerst merkbarer Widerstand gegen weiteres Zusammenschieben eintritt, nach der Formel:

$$O = \frac{oM}{GN_L},$$

wobei G das Gewicht der Schicht, M das Molekulargewicht bedeutet.

Die Dicke der Schicht läßt sich dann hieraus unter der Annahme berechnen, daß die Dichte gleich ist der Dichte der massiven Substanz. Die Resultate finden sich in folgender Tabelle 5, in welcher die erste Spalte den Namen der Substanz, die zweite die chemische Formel, die dritte den Querschnitt eines Moleküls, die vierte die Wurzel daraus, welche ein Maß für die Querdimensionen des Moleküls ist, enthält. Die fünfte Spalte gibt die Dicke der Schicht, d. h. wenn die Deutung stimmt, die Länge der senkrecht auf der Wasseroberfläche stehenden Kohlenstoffkette, die sechste diese Länge dividiert durch die Anzahl der Kohlenstoffatome; die letzte Spalte endlich gibt denjenigen Querschnitt eines Moleküls, der sich bei würfelförmiger Gestalt der Moleküle aus dem Molekularvolumen nach der Formel $\sqrt[3]{\frac{M}{\rho N_L}}$ ergeben würde.

Nach Tabelle 5 zeigen zuerst die einfachen Säuren und Alkohole den gleichen Querschnitt von $23 \cdot 10^{-16}$ cm² pro Molekül, unabhängig von der Anzahl der Kohlenstoffatome. Das läßt sich nur so deuten, daß es sich hier in Übereinstimmung mit den Vorstellungen der organischen Chemie um ein langgestrecktes Molekül handelt, dessen Länge beim weiteren Anhängen von CH₂-Gruppen wächst, ohne daß sich der Querschnitt verändert. Diese Moleküle müssen dann parallel zueinander und von der Wasseroberfläche weggehend die Oberflächenhaut bilden. Wäre das Molekül kompakt gebaut oder lägen die Moleküle in allen möglichen Richtungen, so müßte die eingenommene Fläche mit der Kohlenstoffanzahl wachsen, wie es die letzte Spalte lehrt. Man wird daher die Größe $23 \cdot 10^{-16}$ als den Querschnitt der Wirkungssphäre einer CH₂-Gruppe anzusehen haben

Tabelle 5. Dünne Schichten auf Wasser nach LANGMUIR¹.

Substanz	Chemische Formel	O in 10^{-18} cm ²	\sqrt{O} in 10^{-8} cm	Länge in 10^{-8} cm	Länge pro C- Atom	O bei Wür- feln
Palmitinsäure .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	21	4,6	24,0	1,5	7,91
Stearinsäure . .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	22	4,7	25	1,39	7,93
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	25	5,0	31	1,20	
Cetylpalmitat .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$	23	4,8	41	2,56	
Cetylalkohol . .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}-\text{OH}$	21				
Myrzylalkohol.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{29}-\text{OH}$	27	5,2	41,0	1,37	
Tristearin . . .	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2$	66	8,1	25,0	1,32	11,90
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}$					
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2$					
Erucasäure . . .	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_{11}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	44				
Ölsäure	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	46	6,8	11,2	0,62	8,0
Triolein	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2$	126	11,2	13,0	0,69	11,66
	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}-\text{H}$					
	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2$					

(evtl. auch als den Querschnitt der OH-Gruppe). Sehr gut paßt dazu, daß der Querschnitt des Tristearins, bei welchem drei solcher Ketten vorhanden sind, den dreifachen Wert hat, während die Länge der Ketten genau den gleichen Wert hat wie bei der einfachen Stearinsäure. Das an der anderen Seite der aktiven -COO-Gruppen sitzende Radikal C_3H_5 ist so klein, daß es offenbar mit ins Wasser hineingezogen wird. Was die Absolutwerte der Kettenlänge betrifft, so ist der Vertikalabstand zweier Kohlenstoffatome kleiner als der kürzeste Abstand zweier C-Atome im Diamant, der $1,54 \cdot 10^{-8}$ cm beträgt. LANGMUIR schließt daraus, daß die Kette nicht gerade, sondern zickzackförmig entsprechend den tetraedrisch angeordneten Valenzen ist, so daß der wahre Abstand demjenigen im Diamant gleich ist. Dafür spricht wohl auch die von FAJANS² nachgewiesene

¹ I. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 39, S. 1848. 1917.

² K. FAJANS, Chem. Ber. Bd. 53, S. 643. 1920; Bd. 55, S. 2826. 1922. Vgl. Kap. 6, Ziff. 33.

Gleichheit der Bindungsenergien zwischen zwei Kohlenstoffatomen im Diamant und in aliphatischen Molekülen. Bemerkenswert ist, daß das Cetylpalmitat, trotzdem seine aktive Gruppe in der Mitte zwischen zwei langen Kohlenstoffketten liegt, doch nur denselben Querschnitt hat wie die einfachen Säuren. LANGMUIR deutete das so, daß er annimmt, die beiden Ketten lägen parallel nebeneinander, seien aber im Vergleich mit einer einzelnen zusammengedrückt und verlängert.

Eine genauere Untersuchung ergibt, daß für einen schmalen Temperaturbereich ein Zwischenzustand zwischen dem gasförmigen und kondensierten (flüssigen oder festen) existiert. In ihm steigt der Druck, von einer bestimmten Besetzungsdichte beginnend, an, vergleichbar in der Größenordnung mit dem Druck im kondensierten Zustand, aber der Anstieg ist nicht so steil. Der Druck bei bestimmter Dichte sowie der Ort des Anstieges hängen von der Temperatur ab.

LANGMUIR hat zuerst gemeint, daß dieser „ausgedehnte Zustand“ (extended state) so zu erklären ist, daß bei kleinerer Dichte die Moleküle mit mindestens zwei Stellen das Wasser berühren und sich dann allmählich aufrichten. ADAM hat gezeigt, daß das unmöglich ist.

Eine genauere Untersuchung hat ADAM¹ zu einer anderen Deutung geführt. Die Fettsäuren auf destilliertem Wasser haben einen sehr niedrigen Druck bis zu einer Dichte, bei der 1 Molekül auf 20,5 Å² kommt, dann steigt die Druckkurve steil an. Dies deutet ADAM in Übereinstimmung mit dem Obigen als dichte Packung der Ketten. Dagegen zeigen sie auf verdünntem HCl den ersten Druckanstieg bei 25 Å² mit folgender mäßiger Zusammendrückbarkeit, während bei 20,5 Å² ein weiterer Knick eintritt, gefolgt von einem Anstieg, der ebenso steil ist wie im Fall der erstgenannten Schichten. ADAM deutet die Größe 25 Å² als den Querschnitt der aktiven Gruppen. Bei genügend hohem Druck werden diese teilweise in verschiedene Wassertiefen gedrückt, so daß sich die Moleküle auf eine Entfernung nähern können, die durch den Kettenquerschnitt gegeben ist. Wenn das wahr ist, müssen auch im Kristall (Ziff. 10) die Köpfe so gelagert sein, daß sie sich nicht stören. Die ADAM'Schen Zahlen sind als Querschnitt I und II in Tabelle 4 (Ziff. 10) gegeben. LYONS und RIDEAL² dagegen erklären die Erscheinung durch verschiedene Neigung der Ketten in den beiden Fällen. Betrachtet man Zickzackketten, so erhält man dichte Packung, wenn die Ecke einer Kette in das Knie der benachbarten eingreift. Greift die n te Ecke in das $n + 1$ te Knie, so ergibt das eine Neigung von 26,5°; das entspricht genau dem Winkel, bei dem ein wahrer Kettenquerschnitt von 18,5 Å² (Ziff. 10) eine Fläche von 20,5 Å² einnehmen würde. Dem zweiten Querschnitt von 25 Å² würde dann das Zusammenfallen von n ter Ecke und $n + 2$ tem Knie entsprechen.

Für andere Verbindungen ist die Fläche beim Beginn der Kompression von 25 Å² verschieden.

Eine andere Erklärung für diesen Zustand hat neuerdings LANGMUIR³ gegeben. Er nimmt an, daß die Köpfe sich ihrer Natur nach abstoßen, die Kohlenwasserstoffenden aber zusammenhalten, so daß der ins Wasser ragende Teil sich wie ein mäßig komprimiertes Gas, der herausragende Teil wie eine flüssige (kondensierte, d. h. von selbst zusammenhängende) Schicht verhält.

Er stellt folgende Rechnung an (s. auch Ziff. 77). Es entspreche die Gesamtheit der zusammenhaltenden Kräfte einer Oberflächenspannung σ' ; die Eigen-

¹ N. K. ADAM, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 99, S. 336. 1921; Bd. 101, S. 452, 516. 1922; N. K. ADAM u. J. W. W. DYER, ebenda Bd. 106, S. 694. 1924.

² C. G. LYONS u. E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 124, S. 333. 1929.

³ I. LANGMUIR, Coll. Sympos. Bd. III, S. 48. 1925.

fläche der Moleküle pro Molekül sei b' . Dann gilt für den pro Längeneinheit ausgeübten „Druck“ p'

$$(p' + \sigma') \left(\frac{1}{n'} - b' \right) = kT, \quad (18)$$

wo n' die Zahl der Moleküle der Schicht auf 1 cm^2 ist.

Er zeigt, daß sich die ADAMSchen Messungen an Myristinsäure gut durch

$$(p' + 13) \left(\frac{1}{n'} - 18 \right) = kT \quad (19)$$

wiedergeben lassen. Zugleich ergibt die Gleichung (18) eine Minimalzahl für den „ausgedehnten“ Zustand, d. h. eine Maximalfläche pro Molekül, von

$$\frac{1}{n'} = b' + \frac{kT}{\sigma'} \quad (p = 0), \quad (20)$$

was für die obigen Zahlen etwa 50 \AA^2 ergibt und als Querschnitt I zu deuten wäre.

Die hier besprochenen Substanzen haben so lange Ketten, daß sie nicht mehr in Wasser löslich sind. Die Anfangsglieder der Alkohol- und Säurereihe sind leicht löslich, werden aber merkbar in der Oberfläche adsorbiert. Man kann schon bei nicht sehr hohen Konzentrationen der Lösung Sättigung der adsorbierten Menge erzielen. Nimmt man an, daß hierbei eine einzige Molekülschicht in der Oberfläche liegt, so läßt sich die vom Molekül eingenommene Fläche berechnen. Man findet so z. B. (HARKINS und KING, LANGMUIR):

	0	$\sqrt{0}$	Dicke
Buttersäure $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$35,9 \cdot 10^{-16}$	$6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$	—
Phenol 	$34,0 \cdot 10^{-16}$	—	$4,3 \cdot 10^{-8}$
Anilin 	$37,0 \cdot 10^{-16}$	—	$4 \cdot 10^{-8}$

Die beiden letzteren liegen also flach.

Neuere Messungen haben für Buttersäure¹ 31 bis 35 Å^2 , für Phenol² 23,8 Å^2 gegeben, ebenso sind Mono-, Di-, Triäthylamin untersucht³.

Es scheint, daß für Phenol 37 Å^2 der „gedehnten“ Schicht entspricht. ADAM und seine Mitarbeiter⁴ haben fast dieselbe Größe für Nonyl- und Dodekylphenol gefunden ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ und $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$). Bei tiefer Temperatur und Druck dagegen, im „kondensierten“ festen Zustand, ist die Fläche hier, ebenso wie bei noch längeren Phenolketten, 24,5 Å^2 ; das entspricht dem Querschnitt im Kristall senkrecht zur Ringebene, mit der Hydroxylgruppe ins Wasser hineinragend. Dieselbe Zahl erhält man für Aniline und Methyläther der Phenole.

ADAM gibt im obengenannten Buch eine Tabelle für eine Anzahl anderer Verbindungsgruppen. Eine Reihe komplizierter Verbindungen sind untersucht, so Zellulosederivate⁵, Proteine⁶, von denen Oxyhämoglobin, wohl flach liegend, 1600—3200 Å^2 einnimmt, auf Quecksilber⁷, Rohrzucker, Proteine, Kautschuk, Fettsäuren.

¹ C. R. BURY, Phil. Mag. Bd. 4, S. 980. 1927.

² A. K. GOARD u. E. K. RIDEAL, Journ. chem. soc. London Bd. 127, S. 1668. 1925.

³ A. R. SCHNELL, ZS. f. phys. Chem. Bd. 127, S. 121. 1927; J. L. R. MORGAN u. G. EGLOFF, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 38, S. 844. 1916.

⁴ N. K. ADAM, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 103, S. 676. 1923; N. K. ADAM, W. A. BERRY u. H. A. TURNER, ebenda Bd. 117, S. 532. 1928.

⁵ J. R. KATZ u. P. J. P. SAMWELL, Lieb. Ann. Bd. 472, S. 241. 1929.

⁶ E. GORTER u. F. GRENDL, Trans. Faraday Soc. Bd. 22, S. 477, 491. 1926; Proc. Amsterdam Bd. 29, S. 371, 1262. 1926; A. H. HUGHES u. E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 137, S. 62. 1932.

⁷ A. H. NIETZ, S. E. SHEPPARD u. R. L. KEENAN, Ind. Eng. Chem. Bd. 21, S. 126. 1929.

18. Schlüsse aus der Änderung der Oberflächenspannung. HARKINS hat mit seinen Mitarbeitern Schlüsse der gleichen Art aus der Änderung der Oberflächenspannung von Wasser durch fremde Substanzen gezogen. Hierbei kann er auch diejenigen Stoffe mit einschließen, die noch merkbar löslich in Wasser sind. Er mißt die Oberflächenspannung zwischen den gegenseitig gesättigten Lösungen, z. B. eines höheren Alkohols in Wasser und von Wasser in diesem höheren Alkohol. Hierbei ergibt sich ebenfalls die starke Wirkung der aktiven Gruppen auf das Wasser ziemlich, wenn auch nicht ganz unabhängig von der Länge der daranhängenden Kohlenstoffkette. Für die Oberflächenspannung ist nämlich auch die gegenseitige Einwirkung der Kohlenstoffketten von (schwachem) Einfluß. Mit dieser Oberflächenspannung der Substanz gegen Wasser vergleicht er nun die Oberflächenspannung der reinen Substanz. In der reinen organischen Flüssigkeit wird man annehmen, daß die aktiven Gruppen im wesentlichen nach innen gezogen sind, daß demnach die Oberfläche der Flüssigkeit gegen ihren Dampf hauptsächlich durch die inaktiven CH_2 -Gruppen gebildet und daher für die verschiedenen Flüssigkeiten nicht sehr verschieden ist. Seine Resultate zeigt Tabelle 6. Die darin eingetragenen Zahlen bedeuten die Größe: $S = \text{Oberflächenspannung Wasser gegen Luft} + \text{Oberflächenspannung Stoff gegen Luft} - \text{Oberflächenspannung Wasser gegen Stoff}$.

Tabelle 6. Oberflächenspannung, bedingt durch aktive Gruppen, bei 20° .

	Stoff und chemische Formel	S	
Gesättigte Kohlenwasserstoffe	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$ Isopentan	36,88	
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Hexan	39,98	
	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ Zylohexan	38,46	
	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \end{array}$		
	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$ Oktan	43,76	
Doppelbindung Oktylen	$\text{CH}_3-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	72,9	
Chloride	unpolar Tetrachlorkohlenstoff CCl_4	56,15	
	polar Chloroform HCCl_3	67,30	
Alkohole	Methylalkohol CH_3OH	} löslich, $>95,2$	
	Äthylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		
	Isobutylalkohol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$		93,8
	Isoamylalkohol $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$		92,5
Säuren	Ameisensäure HCOOH	110,1	
	Essigsäure CH_3COOH	100,4	
	Isovaleriansäure $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	94,55	
	Kaprylsäure $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$	93,7	

Ferner sei noch kurz erwähnt, daß LANGMUIR aus der Zahl der Moleküle, die bei gelösten Alkoholen in der Oberfläche adsorbiert werden, den Schluß zieht, daß die Adsorptionswärme pro CH_2 -Gruppe um etwa 625 cal pro Mol wächst.

19. Oberflächenpotentiale. Wenn auf zwei parallelen Platten mit dem Abstand l' eine elektrische Flächendichte σ vorhanden ist, so besteht eine Potentialdifferenz $4\pi\sigma l'$ zwischen diesen Platten. Hat man N' Dipole der Länge l , Moment p pro Flächeneinheit, parallel zueinander und um den Winkel ϑ gegen eine Oberfläche geneigt, so ist $\sigma = N'e$, $l' = l \cos \vartheta$, die Potentialdifferenz also $4\pi N' p \cos \vartheta$.

Wenn man demnach eine Dipolsubstanz auf einer Wasseroberfläche adsorbiert hat, so ändert sich die (Volta-)Potentialdifferenz zwischen dem Wasser und einer oberhalb desselben befindlichen Elektrode um den oben berechneten Betrag.

Macht man den Versuch^{1,2}, so steigt zuerst die Potentialdifferenz proportional zur Konzentration, aber wenig, an, weil die Moleküle im wesentlichen flach liegen ($\vartheta \sim 90^\circ$). Dann folgt ein steiler, nach unten konvexer Anstieg, weil nicht nur die Zahl der Moleküle steigt, sondern sie sich auch aufrichten. Zuletzt folgt wieder ein linearer Anstieg ($\vartheta = 0$, Anstieg mit N^2); endlich, wenn die ganze Oberfläche bedeckt ist, wird das Potential konstant, weil weitere aufgebrauchte Moleküle flach in zweiter Schicht liegen. Man kann so erstens das Moment berechnen (bei Trilaurin $0,88 \cdot 10^{-18}$ est. E. entsprechend dem dielektrischen Verhalten, bei Trimyristin $0,82 \cdot 10^{-18}$, kleiner). Zweitens läßt sich bestimmen, wann die Oberfläche voll bedeckt ist (Potential konstant). So ergibt sich für Trimyristin $50 \cdot 10^{-16} \text{ \AA}^2$.

Nach SCHULMAN und RIDEAL³ liegen allerdings die Verhältnisse wesentlich komplizierter. Nach ihnen bezieht sich das konstante Potential bei GUYOT auf einen „gedehnten“ Zustand, der den Übergang zum idealen Gaszustand bildet. Allerdings ist in diesem Zustand das Dipolmoment senkrecht auf die Wasseroberfläche. Es ist aber zu beachten, daß die Dipolachse nicht mit der Achse der Kohlenstoffkette zusammenfällt. Preßt man die Schicht weiter zusammen, so gelangt man in den kondensierten (festen oder flüssigen) Zustand. Dabei nimmt $p \cos \vartheta$ wieder ab, weil nun die Ketten weiter zusammengedrückt werden, sich aufrichten und damit die Dipolrichtung gegen die Wasseroberfläche neigen. Dabei nimmt der mittlere Querschnitt von etwa 50 \AA^2 gegen 20 \AA^2 zu ab. Als Beispiel diene Myristinsäure bei 15 bis 17° C .

Zustand	Gas	„Gedehnt“ und Übergänge			Flüssig kond.
Querschnitt \AA^2	95	88—53,5	53,5—39,5	39,5—25	25—20,6
$p \cos \vartheta \cdot 10^{18}$	1,0	2,23—3,6	2,29—2,23	2,29—1,47	1,56

FRUMKIN und seine Mitarbeiter⁴ haben auch leicht lösliche Substanzen untersucht.

20. Flüssige Kristalle⁵. Die genauere Untersuchung der flüssigen Kristalle hat gezeigt, daß in ihnen die Moleküle mit einer ausgezeichneten Achse einander parallel gerichtet sind, während die Orientierung der anderen Achsen frei steht, d. h. die Molekülanordnung hat „Faserstruktur“ (ds. Handb. Bd. XXIII). An der Oberfläche dieser flüssigen Kristalle wird den Molekülen durch die Umgebung, sei diese nun eine isotrope Flüssigkeit oder eine Glasunterlage oder feste Kristalle, eine bestimmte Anordnung aufgezwungen, die von der im Innern abweicht und so in den flüssigen Kristallen einen gewissen Spannungszustand hervorruft⁶. Die Erscheinungen in den flüssigen Kristallen, besonders an ihren Oberflächen, treten daher in nahe Analogie zu den in den vorigen Ziffern besprochenen Orientierungen langgestreckter Moleküle mit aktiven Gruppen (z. B. Fettsäuren, Estern usw.) auf Wasseroberflächen. Daß für die flüssigen Kristalle im wesentlichen geometrische Verhältnisse am Molekül maßgebend sind, sieht man auch daraus, daß eine einheitliche kristallinische Flüssigkeit beim Strömen durch Kapil-

¹ M. J. GUYOT, Ann. de phys. (10) Bd. 2, S. 506, bes. 589. 1924.

² A. FRUMKIN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 111, S. 190. 1924; Bd. 116, S. 485. 1925.

³ J. H. SCHULMAN u. E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 130, S. 259, 270, 284. 1931. Nach diesen Autoren liegen bei GUYOT auch numerische Irrtümer vor.

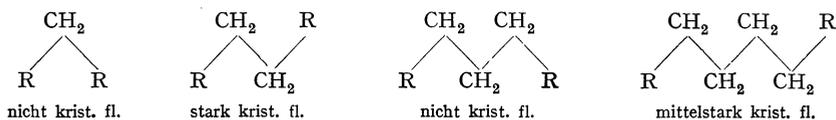
Ergänzung bei der Korrr.: N. K. ADAM u. J. B. HARDING, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 137, S. 411. 1932; J. H. SCHULMAN u. A. H. HUGHES, ebenda S. 430.

⁴ A. FRUMKIN, A. DONDE u. R. KULVARSKAJA, ZS. f. phys. Chem. Bd. 123, S. 321. 1926.

⁵ Zusammenfassend s. ZS. f. Krist. Bd. 79, S. 1—347. 1931; Nature Bd. 132, S. 86. 1933.

⁶ Siehe z. B. C. W. OSEEN, Kungl. Svensk. Vet. Akad. Handl. Bd. 61, Nr. 16. 1921; Bd. 63, Nr. 1. 1921; Bd. 63, Nr. 12. 1922; Ark. f. Mat., Astron. och Fys. Bd. 18, Nr. 4. 1923; s. auch L. S. ORNSTEIN, ZS. f. Krist. Bd. 79, S. 90. 1931; C. W. OSEEN, ebenda S. 173.

larrohre mit ihrer optischen Achsen senkrecht zur Strömungsrichtung orientiert wird¹. Während LEHMANN², der die Ansicht, daß es auf die Orientierung der Moleküle ankäme, zuerst vertreten hatte, der Meinung war, die Moleküle in den flüssigen Kristallen hätten Blättchenform und seien so angeordnet, daß die Hauptachse senkrecht auf der Blättchenebene stehe, hat sich jetzt, besonders gestützt auf die Untersuchungen von VORLÄNDER³, die Auffassung durchgesetzt, daß die Moleküle möglichst langgestreckt sein müßten; dafür sprechen auch die Oberflächenerscheinungen. Häufig sind es ja dieselben Substanzgruppen, welche beide Erscheinungen hervorrufen. VORLÄNDER hat durch systematische Untersuchung von mehr als 2000 Substanzen gezeigt, daß möglichst geradlinig gestaltete Moleküle günstig sind. Jede Verzweigung in einer langen Kohlenstoffkette schwächt die Fähigkeit zur Bildung kristallinisch flüssiger Phasen, fördert aber die Bildung von Harzen. Die Forderung der Geradlinigkeit geht so weit, daß sie sich in einer Verschiedenheit dieser Fähigkeit für Ketten mit einer geraden oder einer ungeraden Zahl von Kohlenstoffatomen äußert. Faßt man nämlich die Valenzen als tetraedrisch am Kohlenstoffatom angeordnet auf, so muß man (s. Ziff. 10, 16) eine Kohlenstoffkette als zickzackförmig gebaut ansehen. Bei einer ungeraden Zahl Kohlenstoffatome ist nun die Kette eher als winkelförmig, bei einer geraden Anzahl als geradlinig aufzufassen.



Hier bedeutet R die Gruppe Aryl—CH=N—C₆H₄—. Besonders günstig sind Ketten von Benzolringen.

Neben diesen rein geometrischen Verhältnissen spielen auch energetische (aktive Gruppen) eine Rolle. So sind besonders Salze (Dipolcharakter!) sehr zur Bildung flüssiger Kristalle befähigt, stärker als Säuren, und diese wieder stärker als Ester. Bei langen Ketten muß aber nicht die ganze Kette als Dipol wirken, es können z. B. zwei entgegengesetzt liegende Dipolgruppen, die sich nach außen kompensieren, symmetrisch eingebaut sein, ohne daß die Wirkung vermindert wird. Offenbar legen sich die benachbarten Moleküle so eng aneinander, daß die Kompensation eines Dipols durch den weiter entfernten entgegengesetzt liegenden nicht stört. Nach VORLÄNDER kann die Fähigkeit, kristallinisch flüssige Phasen zu bilden (gemessen z. B. durch das Temperaturintervall, in dem diese letzteren beständig sind), direkt als Anzeichen für die mehr oder weniger gestreckte Form, für die Abwesenheit von Seitenketten u. dgl. angesehen werden.

FRIEDEL⁴ unterscheidet zwei Arten flüssiger Kristalle (mesomorpher Zustände):

a) den smektischen. Er nimmt an, daß in ihm die Endatome der langen Molekülketten in Schichten angeordnet sind und die Ketten mit ihrer Längsachse senkrecht auf der Schicht stehen, während die Anordnung in der Schicht unregelmäßig sein kann;

¹ O. LEHMANN, Ann. d. Phys. Bd. 19, S. 408. 1906; Bd. 44, S. 117. 1914; Bd. 56, S. 328. 1918.

² O. LEHMANN, Ann. d. Phys. Bd. 2, S. 668. 1900; Bd. 20, S. 65. 1906; dagegen Bd. 12, S. 319. 1903.

³ D. VORLÄNDER, zusammengefaßt in „Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten“. Leipzig 1924; ZS. f. phys. Chem. Bd. 129, S. 472. 1927; ZS. f. Krist. Bd. 79, S. 61. 1931.

⁴ G. FRIEDEL, Ann. de phys. Bd. 18, S. 273. 1922; G. u. E. FRIEDEL, ZS. f. Krist. Bd. 79, S. 1. 1931.

b) den nematischen, in dem die Parallelität der Längsachsen beibehalten ist, aber auch die Höhenlage unregelmäßig ist (d. h. keine Ebenen gezogen werden können, die nur Molekülköpfe enthalten).

Gegen diese Einteilung und die ausschließliche Existenz von nur zwei kristallin-flüssigen Phasen sprechen die Untersuchungen VORLÄNDERS über die Polymorphie einiger Stoffe mit *drei* und *vier* kristallin-flüssigen Formen.

C. HERMANN¹ hat eine statistische Theorie eines Gitters mit unregelmäßigen Lücken als provisorisches Modell für flüssige Kristalle entwickelt. Die Röntgenuntersuchungen ergeben im allgemeinen, daß die stäbchenförmigen Moleküle in flüssigen Kristallen der Theorie VORLÄNDERS entsprechend zueinander parallel geordnet sind².

c) Die dielektrischen Eigenschaften von Dipolsubstanzen³.

21. Theorie der Stoffe mit sehr hoher Dielektrizitätskonstante. Eine Reihe von Stoffen, wie z. B. Wasser, Alkohol, Glycerin, haben eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante (50 bis 100), dagegen Lichtwellen gegenüber nur einen mäßigen Brechungsindex (Wasser z. B. 1,33). Das muß darauf zurückzuführen sein, daß die statische Dielektrizitätskonstante durch solche Polarisierungseffekte bedingt ist, die den schnellen Lichtschwingungen nicht nachkommen können. Dieselbe Gruppe von Stoffen zeigt noch andere Anomalien. Während bei allen anderen Stoffen die Molekularrefraktion $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}$ und die ihr entsprechende statische Größe, die Molekularpolarisation⁴ $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho}$, fast temperaturunabhängig ist, weil dies für die Polarisierung des einzelnen Teilchens gilt und der Einfluß der Dichte eliminiert ist, nimmt bei der eben genannten Stoffgruppe die Molekularpolarisation mit steigender Temperatur stark ab. Ferner zeigen diese Stoffe häufig starke Assoziation.

DEBYE⁵ hat alle diese Eigentümlichkeiten folgendermaßen erklärt. Während bei den „normalen“ Stoffen die Polarisierung des Moleküls in einem elektrischen Feld durch innere Verschiebungen von Ladungen allein hervorgerufen wird und demnach temperaturunabhängig ist, sollen die obengenannten Stoffe auch ohne Feld ein festes elektrisches Dipolmoment p haben. Dieses kommt in Abwesenheit eines Feldes nach außen nicht zur Wirkung, weil die Dipolachsen infolge der Wärmebewegung nach allen Richtungen gleichmäßig verteilt sind. Sobald man aber ein elektrisches Feld einschaltet, hängt die potentielle Energie von dem Winkel zwischen Feld und Dipolachse ab; infolgedessen nehmen nach dem BOLTZMANNschen Prinzip die Moleküle häufiger solche Lagen ein, in welchen die

¹ C. HERMANN, ZS. f. Krist. Bd. 79, S. 186. 1931.

² ST. V. D. LINGEN, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 913. 1913; E. HÜCKEL, Phys. ZS. Bd. 22, S. 561. 1921; M. DE BROGLIE u. E. FRIEDEL, C. R. Bd. 176, S. 738. 1923; E. FRIEDEL, ebenda Bd. 180, S. 269. 1925; G. FRIEDEL, ebenda Bd. 182, S. 425. 1926; W. KAST, Ann. d. Phys. Bd. 83, S. 418. 1927; P. W. GLAMANN, K. HERRMANN u. A. H. KRUMMACHER, ZS. f. Krist. Bd. 74, S. 73. 1930; K. HERRMANN u. A. H. KRUMMACHER, ebenda Bd. 79, S. 134. 1931.

³ Für Kritik dieses Abschnitts bin ich Dr. H. M. SMALLWOOD, Harvard University, Cambridge Mass. zu Dank verpflichtet.

⁴ L. EBERT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 113, S. 1. 1924.

⁵ P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 13, S. 97. 1912; s. auch P. DEBYE, in Handb. der Radiologie Bd. VI. Leipzig 1925; Polare Moleküle Leipzig 1929, zwei Nachträge 1930 u. 1931; englisch: Polar Molecules. New York 1929; Dipolmoment und Chemische Struktur. Leipziger Vorträge, herausgegeben von P. DEBYE. Leipzig 1929; J. ERRERA, Polarisation diélectrique. Paris 1928; J. ESTERMANN u. H. SACK, in Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. Bd. VIII, S. 258, 307. Berlin 1929; J. W. WILLIAMS, Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chem. Bd. 20, Nr. 5; C. P. SMYTH, Dielectric Constant and Molecular Structure. New York 1931.

potentielle Energie möglichst klein ist, d. h. diejenigen, in die das elektrische Feld sie zu drehen bestrebt ist. Diese Gleichrichtung erfolgt in desto höherem Maß, je kleiner die kinetische Energie der Rotation ist, welche eine gleichmäßige Verteilung zu bewirken sucht, d. h. je tiefer die Temperatur ist (s. Ziff. 43, 84). Bei normalen elektrischen Feldern ist der Mittelwert von $\cos \vartheta$ sehr klein, d. h. die Polarisierung ist sehr weit von der bei vollständiger Parallelrichtung eintretenden Sättigung entfernt. Wenn man nicht sehr hohe Feldstärken anwendet, ist die Polarisierung proportional der Feldstärke. Die Rechnung erfolgt ganz so wie im entsprechenden paramagnetischen Fall; man erhält für den Anteil der Molekularpolarisation, der von der Richtung herrührt,

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_L \frac{1}{3} \frac{p^2}{RT}. \quad (21)$$

Dasselbe Resultat gilt nach der neuen Quantentheorie¹.

Die Gesamtpolarisation setzt sich aus dem Anteil zusammen, der von der Parallelrichtung der festen Dipole herrührt, und aus dem Anteil, der von der Verschiebung der Ladungen im Inneren des Moleküls stammt, ganz ähnlich, wie die VAN DER WAALSSchen Kräfte teilweise durch den Richteffect (der proportional $1/T$ ist) und teilweise durch den Induktionseffekt (temperaturunabhängig) bedingt sind:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_L \left\{ \alpha + \frac{1}{3} \frac{N_1}{N_L} \frac{p^2}{kT} \right\}. \quad (22)$$

Hierbei muß die Zahl der Dipole N_1 nicht gleich der Zahl der Moleküle N_L sein (Assoziation).

Die Verschiebungspolarisation α (Dimension: cm^3) setzt sich im allgemeinen aus zwei Teilen zusammen, die als Atomanteil α_A und Elektronenanteil α_E bezeichnet werden. Gewöhnlich schreibt man $\frac{4\pi}{3} N_L \alpha = P$ und spricht von den entsprechenden Größen als Atom- und Elektronenpolarisation.

Ihre Bedeutung ist folgende: Nach der Dispersionstheorie ist die Polarisierbarkeit vollständig durch die Lage und Stärke aller Absorptionslinien bestimmt. Eine schematische Darstellung der Dispersionskurve ist in Abb. 19 gegeben. Die Absorptionsgebiete können im allgemeinen in drei Gruppen getrennt werden (von denen die ersten zwei auch fehlen können): Fernes Ultrarot, nahes Ultrarot, sichtbares und Ultraviolett.

Zwischen den Absorptionsgebieten ist die Kurve fast horizontal, aber jedes solche Stück liegt niedriger als das links vorhergehende. Die Höhendifferenz (P_A z. B.) ist vollständig durch Stärke und Lage der trennenden Absorptionslinie bestimmt. Wenn man an einer bestimmten Stelle (z. B. $\nu = b$) nach links extrapoliert, so ist der betreffende Wert $\left(\frac{4\pi}{3} N_L \alpha_{\infty}^{\infty}\right)$ der Beitrag, den die rechts von b liegenden Absorptionslinien zur „Refraktion“ $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho}$ liefern, und die Differenz gegen den statisch gemessenen Wert ist der Beitrag der zwischen $\nu = 0$ und $\nu = b$ liegenden Absorptionslinien.

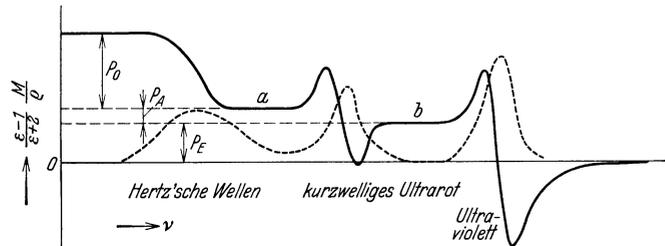


Abb. 19. — Refraktion und Absorption einer Dipolflüssigkeit in schematischer Darstellung.

¹ Siehe J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. Bd. 29, S. 727. 1927; Bd. 30, S. 31. 1927; The Theory of dielectric and magnetic susceptibilities, Oxford 1932.

Im allgemeinen sind nun die drei Absorptionsgebiete folgendermaßen zu deuten: Ultraviolette und sichtbare Absorptionslinien sind stets durch Elektronenübergänge bestimmt (zwar gibt es nach MECKE Oberschwingungen von Ultrarotbanden, die bis ins Sichtbare reichen, diese sind aber zu schwach, um in Betracht zu kommen). Es ist

$$\alpha_E = \frac{e^2}{4\pi^2 m_E} \sum_l \frac{f_l}{\nu_l^2 - \nu^2}, \quad (23)$$

wo m_E die Elektronenmasse, f_l die „Elektronenzahl“ ist, die die Linienstärke mißt (s. ds. Handb. Bd. XX), und die Summation über alle Linien zu erstrecken ist.

Die Banden im nahen Ultrarot sind, wie DRUDE¹ zuerst erkannt hat, durch die Schwingungen von solchen Ladungen bedingt, die mit Massen von der Größenordnung der Atommasse verbunden sind, also mit Atom- und Ionenschwingungen. Dementsprechend ist

$$\alpha_A = \frac{e^2}{4\pi^2} \sum_l \frac{f'_l}{m'_l} \frac{1}{\nu'^2_l - \nu^2},$$

wo die f'_l , ν'_l die gleiche Bedeutung für die ultraroten Banden haben, wie f_l , ν_l für die Elektronenbanden, und m'_l die der betreffenden Schwingung entsprechende „effektive“ Masse ist (s. Abschn. e).

Die Absorption im fernen Ultrarot ($\lambda \geq 100 \mu$) kann bei Ionenkristallen durch Schwingungen schwerer Ionen oder Radikale bedingt sein, ist aber bei Gasen und den meisten Flüssigkeiten (Ausnahmen: geschmolzene Salze) durch die permanenten Dipole verursacht, die bei Gasen das Rotationsbandenspektrum geben (Ziff. 45), bei Flüssigkeiten aber das in der Abbildung dargestellte breite Absorptionsmaximum. Der Anteil, den diese Absorptionsstelle in $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ hervorruft, ist die gesuchte Größe, da sich aus ihm auf die Stärke der Absorption und damit auf die Dipolstärke zurückschließen läßt.

GANS² hat versucht, die Überlegung noch folgendermaßen zu verbessern: In der „erregenden Kraft“, die auf ein Teilchen wirkt, ist außer der äußeren Feldstärke noch die *mittlere Wirkung* der umgebenden Teilchen berücksichtigt, die im Mittel eine Polarisierung $4\pi \mathfrak{P}$ geben und daher im Mittel eine LORENTZsche Zusatzkraft $\frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}$ verursachen. In jedem Augenblick aber wird ein schnell nach Größe und Richtung wechselndes Feld vorhanden sein, dessen Stärke wesentlich höher ist als die des Dauerfeldes. Ist das wechselnde Feld so schwach, daß man noch weit von der Sättigung bleibt, d. h. daß seine Polarisationswirkung proportional der Feldstärke ist, so hebt sich diese Polarisationswirkung im Mittel fort, da auch der Mittelwert der Wechselfeldstärke Null ist. Das ist bei genügend hoher Temperatur der Fall. Bei tieferer Temperatur aber wird die Sättigung schon bei kleineren Feldern erreicht, so daß sich die vom wechselnden Feld erzeugte Polarisierung nicht einfach additiv über die vom konstanten Feld erzeugte lagert und bei der Mittelbildung ihr Anteil nicht verschwindet.

GANS findet

$$\left. \begin{aligned} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} &= \frac{4\pi}{3} N_L \left\{ \frac{e^2}{4\pi^2 \nu_0^2 \bar{m}} + \frac{N_1}{3N_L} \frac{p^2}{kT} \cdot \Phi(\tau) \right\}, \\ \tau &= \frac{3kT}{4N_1 p^2} \sqrt{\frac{\bar{a}^3 M N_1}{\pi \rho}} \sqrt{1 - \frac{N_1 e^4 \rho}{6\pi^3 \nu_0^4 \bar{m}^2 \bar{a}^3 M}}, \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

wo Φ eine Funktion ist, die für große τ

$$\Phi \approx 1 - \frac{1}{6\tau^2} \dots, \quad \text{für kleine } \tau \quad \Phi \approx \frac{4\tau}{\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{\tau\sqrt{\pi}}{2} + \frac{1}{60} \pi^4 \tau^4 \dots \right)$$

¹ P. DRUDE, Ann. d. Phys. Bd. 14, S. 674. 1904.

² R. GANS, Ann. d. Phys. Bd. 50, S. 163. 1916; Bd. 64, S. 481. 1921.

wird. Gegen die Art, wie GANS die Funktion ableitet, sind von DEBYE¹ Einwände erhoben worden, die aber GANS² nur für mittlere, nicht für tiefe Temperaturen als berechtigt anerkennt.

22. Bestimmung des Dipolmomentes. *a) Bei Gasen.* Um das Dipolmoment bei Gasen zu bestimmen, muß man demnach die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante untersuchen. Trägt man diese letztere³ gegen $1/T$ auf, so muß sich eine gerade Linie ergeben. Man kann nämlich hier, wo $\epsilon - 1$ gegen 1 klein ist, die Molekularpolarisation durch $\frac{\epsilon - 1}{3} \frac{M}{\rho}$ ersetzen. Den Anteil der Ladungsverschieblichkeit findet man gleich dem auf der Ordinate abgeschnittenen Stück, das Dipolmoment aus der Neigung $\operatorname{tg} \varphi$ der Geraden $\epsilon - 1$ gegen $1/T$ zu

$$|\rho| = \sqrt{\left(\operatorname{tg} \varphi \cdot \frac{M}{\rho} \frac{3k}{4\pi N_1} \right)^2}$$

In manchen Fällen kommt es vor, daß die Kurve bei tiefen Temperaturen umbiegt. Das ist dann auf eine Verminderung der Zahl der Dipole zurückzuführen, welche auf Assoziation beruht, d. h. darauf, daß sich mehrere Dipole, sei es zu astatischen Gebilden vereinigen (z. B. dadurch, daß sich je zwei Dipole in entgegengesetzter Richtung oder je drei Dipole zu einem Dreieck aneinanderlagern), sei es zu Gebilden, deren Dipolmoment größer ist als das ihrer Bestandteile und die demnach die Polarisation steigern. Ein solcher Effekt ist z. B. beim Wasserdampf⁴ gefunden worden, wo er sich ganz gut durch die Annahme einer Vereinigung von zwei Wassermolekülen zu einem Gebilde mit zwei parallel und gleich gerichteten Dipolen darstellen läßt. Eine andere Erklärung geänderter Temperaturabhängigkeit kann in teilweiser Drehbarkeit von Molekülteilen liegen (s. Ziff. 31). Die übrigen Methoden sind die gleichen wie bei Flüssigkeiten und werden daher dort besprochen.

b) Bestimmung von Dipolmomenten in Flüssigkeiten. Bei Flüssigkeiten läßt sich im allgemeinen die Trennung mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit nicht durchführen, weil hier gerade infolge der starken und weitreichenden Dipolkräfte die Assoziationen sehr groß sind und auch stark von der Temperatur abhängen, so daß die Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation auch wesentlich durch die Temperaturabhängigkeit von N_1 (22) bedingt ist. Wie einflußreich die Assoziationen sind, kann man aus folgendem ersehen:

Versucht man, die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Wassers aus dem Induktionsanteil und demjenigen Dipolmoment, welches die Untersuchung des Wasserdampfes ergeben hat, zu berechnen, so gelangt man dann zum richtigen Resultat, wenn man annimmt, daß etwa $7/10$ aller Moleküle ihre Dipolmomente gegenseitig kompensieren und nur $3/10$ aller Dipolmomente übrigbleiben.

Man muß daher hier versuchen, andere Methoden aufzufinden.

Eine solche Methode zur Trennung von Dipolglied und Induktionsglied ist die Untersuchung mit sehr hohen Feldstärken, wobei sich eine Abnahme der Dielektrizitätskonstante infolge Annäherung an die Sättigung ergeben muß. Aus dieser Abnahme läßt sich dann ρ bestimmen, wenn man annimmt, daß der Induktionseffekt auch dann genau proportional der Feldstärke bleibt, d. h. die Kräfte innerhalb des Moleküls genau quasielastisch sind. Doch ist die Messung hier sehr schwierig, hauptsächlich stört Eigenleitfähigkeit. In dem Fall, in

¹ P. DEBYE, Handb. d. Radiologie Bd. VI, S. 623.

² R. GANS, ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 168, Anm. 1922.

³ Bei konstanter Dichte.

⁴ M. JONA, Phys. ZS. Bd. 20, S. 14. 1919.

welchem sie zuerst HERWEG¹ gelungen ist (flüssiger Äthyläther), scheint sie in guter Übereinstimmung mit der Theorie zu stehen.

Diese Messungen sind von KAUTZSCH² auf Chloroform, Chlorbenzol, Bromoform, Brombenzol, Methylenechlorid, Hexan und Schwefelkohlenstoff ausgedehnt und für Äthyläther wiederholt worden. Für letzteren stimmen seine Werte mit denen HERWEGS gut überein; für Hexan und Schwefelkohlenstoff ergibt sich keine Feldabhängigkeit, da diese Stoffe dipolfrei sind. Für Cl_3CH und ClC_6H_5 ergibt die Feldabhängigkeit von ϵ Werte von ϕ , die mit den auf andere Weise bestimmten gut zusammenpassen, während bei den restlichen drei Stoffen die Leitfähigkeit Messungen unmöglich macht. MALSCH³ hat bei Wasser, Äthylalkohol, Nitrobenzol für den Effekt zu kleine Werte gefunden, was er auf Assoziation zurückführt.

Endlich kann man sehr verdünnte Lösungen von Dipolflüssigkeiten in dipollosen auf die Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation untersuchen⁴, da in solchen Lösungen die Assoziation verschwinden wird. Diese Methode wird neuerdings sehr zahlreich angewandt. Doch ist es nötig, sich zu überzeugen, ob die Verdünnung wirklich groß genug ist, indem man untersucht, ob bei geänderter Verdünnung der Dipolanteil proportional der Anzahl der Dipolmoleküle ist. Nach EBERT⁵ kann man ferner die Molekularpolarisation des kristallisierten Stoffes mit der der Flüssigkeit vergleichen. Im Kristall sind nach EBERT die Moleküle nicht drehbar, dagegen kann man die Verschieblichkeit der Ladungen als unverändert annehmen. Wenn man also die Molekularpolarisation des Kristalls von der der Flüssigkeit abzieht, bleibt nur der Anteil des Richteffektes übrig. So ist⁵ bei flüssigem Wasser die Molekularpolarisation 17,5, bei Eis 9,5. Leider sind die Molekularpolarisationen fester Stoffe nur in geringer Zahl gemessen.

Allerdings hat sich herausgestellt, daß auch diese Methode mit Vorsicht zu gebrauchen ist. ERRERA⁶ hat nämlich gefunden, daß auch Eis und mehrere andere Stoffe im festen Zustand nahe dem Schmelzpunkt in dem Gebiet langer Wellen Dispersion zeigen (Näheres s. Ziff. 35).

Der Wert von ϵ ist in diesen Fällen nahe dem in der Flüssigkeit für sehr lange Wellen und nimmt für kurze Wellen gegen den optischen Wert zu ab. Bei tieferen Temperaturen rückt die Kurve zu längeren Wellen und erreicht nicht so hohe Werte für $\lambda = \infty$. Die Verrückung zu längeren Wellen erfolgt in gleicher Weise in Flüssigkeiten und ist nach der DEBYESchen Theorie im wesentlichen auf die Zunahme der Reibung zurückzuführen.

ERRERA hat außer Wasser Dimethylsulfat $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, Nitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, Essigsäure CH_3COOH , tertiären Butylalkohol $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COH}$, Äthylbromid $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}$ und Benzoylchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ mit positivem Erfolg untersucht.

¹ J. HERWEG u. W. PÖTZSCH, ZS. f. Phys. Bd. 8, S. 1. 1922.

² F. KAUTZSCH, Phys. ZS. Bd. 29, S. 105. 1928.

³ J. MALSCH, Phys. ZS. Bd. 29, S. 770. 1928; Bd. 30, S. 837. 1929.

⁴ P. DEBYE, l. c.; L. LANGE, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 169. 1925; H. SACK, l. c.; J. W. WILLIAMS, Chem. Rev. Bd. 6, S. 589. 1929; J. D. STRANATHAN, Phys. Rev. Bd. 31, S. 653. 1928; C. P. SMYTH u. S. O. MORGAN, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 1547. 1928; C. P. SMYTH u. W. N. STOOPS, ebenda Bd. 51, S. 3312, 3330. 1929; C. P. SMYTH u. H. E. ROGERS, ebenda Bd. 52, S. 2227. 1930 und viele der im folgenden zitierten Arbeiten: C. P. SMYTH, S. O. MORGAN u. J. C. BOYCE, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 1536. 1928.

⁵ L. EBERT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 113, S. 1. 1924; Bd. 114, S. 430. 1925.

⁶ J. ERRERA, C. R. Bd. 179, S. 155. 1924; Journ. de phys. (6) Bd. 5, S. 304. 1924; J. GRANIER, C. R. Bd. 179, S. 1313. 1924. Frühere Messungen hatten schon Anomalien angedeutet, doch schien die Sicherheit des Resultats ungewiß.

Die Resultate für Wasser und Benzoylchlorid sind von WINTSCH¹ und KAMERLING² bestätigt worden. All diese Moleküle haben eine kompakte Form. PAULING³ hat unabhängig von diesen Resultaten theoretische Gründe für die Möglichkeit der Rotation kleiner Moleküle im Kristallgitter entwickelt. Dagegen zeigen lange Moleküle wie Hydrochinondimethyläther $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ und Anisol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ nach KAMERLING² in festen Zustand keine Dispersion, ebenso wie die von ERRERA untersuchten dipollosen Stoffe Benzol und Cyklohexan.

Will man demnach diese Methode des Vergleichs zwischen Kristall und Flüssigkeit anwenden, so muß man (bei kleinen Molekülen) die ϵ -Messung am Kristall bei tiefen Temperaturen und großem λ vornehmen.

Man kann ferner versuchen, den Anteil an der statischen Polarisation, der von solchen Vorgängen herrührt, die bei schnellen Wechselfeldern sich nicht mehr dem Feld anpassen können, dadurch zu bestimmen, daß man von der Gesamtpolarisation den Elektronenanteil abzieht, wie dies zuerst SMYTH in mehreren Arbeiten durchgeführt hat⁴. Diesen letzteren findet man durch Extrapolation der optisch bestimmten Molekularrefraktion auf unendlich lange Wellen, denn diese stammt fast ausschließlich von Elektronen her. Aber die so erhaltene Restpolarisation rührt nach EBERT nicht allein von der Drehung fester Dipole her, sondern auch von der Verschiebung schwerer, als Ganzes geladener Komplexe, seien dies nun Kerne, Ionen oder „Radikale“.

Zwar hat VAN VLECK⁵ aus den Messungen von BOURGIN⁶ und Rechnungen von DENNISON⁷ Angaben von f_i entnommen und daraus nach (23) die Atompolarisation $\frac{4N_L e^2}{3\pi m'} \frac{f'}{v_i^2}$ für HCl, HBr, CO, CO₂, NH₃, CH₄ berechnet. Er findet sie 0,01, was neben den Elektronenpolarisationen von einigen cm³ vernachlässigbar wäre. Experimentell ist aber z. B. der Unterschied zwischen dem Orientierungsanteil der Polarisation, der aus dem im Gas bestimmten Dipol berechnet wird, und dem optisch bestimmten Elektronenanteil der Polarisation 1,2 cm³, wengleich die Ungenauigkeit wohl etwa 2 cm³ ist. Vielleicht ist die aus der Stärke von Absorptionslinien geschätzte Ladungsgröße f aus experimentellen Gründen zu klein. In der Tat hat FUCHS⁸ aus der Messung des Brechungsindex von Kohlensäure im Ultrarot viel größere Werte von f berechnet, die eine Atompolarisation von 0,66 ergeben. Dieser Anteil ist auch in festem Zustand vorhanden und nimmt bei steigender Atomzahl im Molekül zu. Bei Rohrzucker⁹ beträgt die Molekularpolarisation in festem Kristall 93,8, der Elektronenanteil 69; demnach ist bei diesem großen Molekül der Verschiebungsanteil der schweren Bestandteile schon beinahe 25; im Gegensatz dazu ist er bei Methan CH₄ 0,8. Für größere Dipolmoleküle ist also der Verschiebungsanteil von derselben Größenordnung wie der Anteil des Richteffektes. Aus diesem Grunde werden die ins einzelne gehenden Schlüsse, welche SMYTH¹⁰ anfangs auf den inneren Bau der

¹ H. WINTSCH, Helv. Phys. Acta Bd. 5, S. 126. 1932.

² S. E. KAMERLING, nach SMYTHS Buch. S. a. C. P. SMYTH u. C. S. HITCHCOCK, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 54, S. 4631. 1932; S. E. KAMERLING u. C. P. SMYTH, ebenda Bd. 55, S. 462. 1933.

³ L. PAULING, Phys. Rev. Bd. 36, S. 430. 1930.

⁴ C. P. SMYTH, Phil. Mag. (6) Bd. 45, S. 849. 1923; Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 46, S. 2152. 1924.

⁵ J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. Bd. 30, S. 31. 1927.

⁶ D. G. BOURGIN, Phys. Rev. Bd. 29, S. 794. 1927.

⁷ D. M. DENNISON, Phil. Mag. Bd. 1, S. 195. 1926.

⁸ O. FUCHS, ZS. f. Phys. Bd. 46, S. 519. 1927.

⁹ L. EBERT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 114, S. 430. 1925.

¹⁰ C. P. SMYTH, Phil. Mag. (6) Bd. 45, S. 849. 1923; Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 46, S. 2151. 1924.

Moleküle ohne die Trennung der beiden Anteile zog, also indem er den ganzen Beitrag langsam beweglicher Ladungen als Richteffekt deutet, heute von ihm selbst abgelehnt.

Die beste Methode ist natürlich die wirkliche Messung der Dispersionskurve (23). Alles, was nötig ist, ist die Messung des Unterschiedes zwischen dem Wert der Molekularpolarisation für sehr lange Wellen, welcher den Dipolanteil einschließt, und dem Wert in der Gegend des horizontalen Stückes a , der ihn nicht mit einbegreift. Diese Messung kann, von der kurzwelligen Seite her kommend, das rechte Ende von a erfassen. Das ist von FUCHS für CO_2 geschehen; aus der Übereinstimmung dieses Wertes mit dem statischen schließt er auf die Dipollosigkeit von CO_2 (s. Ziff. 53). Oder man kann, von der langwelligen Seite kommend, das Gebiet der Dipolabsorption einschließen. In diesem Fall kann man sogar noch die für die Reibung maßgebende Molekülgröße r aus der Lage des Abfalls erschließen. Es ist nämlich nach DEBYE¹, wenn λ_1 die Mitte des Abfalles, λ_2 die Stelle maximaler Absorption in cm und η die innere Reibung der Flüssigkeit ist,

$$\frac{\eta r^3}{kT} = \frac{\lambda_2}{8\pi^2 c} \frac{\epsilon_0 + 2}{\epsilon_1 + 2} \sqrt{\frac{3\epsilon_1 + \epsilon_0}{\epsilon_1 + 3\epsilon_0}} = \frac{\lambda_1}{8\pi^2 c} \frac{\epsilon_0 + 2}{\epsilon_1 + 1} \sqrt{\frac{1}{2} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\epsilon_1 + \epsilon_0} + \sqrt{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\epsilon_1 + \epsilon_0}\right)^2}}. \quad (25)$$

$\frac{kT}{8\pi^2 c} = 0,017 \cdot 10^{-24} \frac{T}{300}$. Hier ist ϵ_1 die Dielektrizitätskonstante für $\lambda = \infty$, ϵ_0 ihr Wert nach dem Abfall. Solche Messungen sind von MIZUSHIMA² für Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol sowie Glyzerin ausgeführt worden. Für n-Propylalkohol $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ berechnet DEBYE einen Radius $\sim 2,2 \text{ \AA}$ (MIZUSHIMA gibt andere Zahlen). MALSCH³ hat die Absorptionsmessungen wiederholt und die folgenden Radien berechnet:

Tabelle 7. Molekülradien aus Absorption von elektrischen Wellen.

Alkohol . . .	Methyl CH_3OH	Äthyl $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$	n-Propyl $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$	n-Butyl $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Molekülradius .	1,8	1,8	2,2	2,6 Å

Zur Berechnung der Dipole sind die Messungen noch nicht benutzt worden. Da es sich um reine Flüssigkeiten handelt, würde Assoziation stören.

Eine weitere Methode besteht in der Untersuchung der Ablenkung eines Molekularstrahles nach der STERN-GERLACHSchen Methode. Es gibt allerdings bei der Ablenkung von rotierenden Molekülen im inhomogenen elektrischen Feld keine scharfe Richtungsquantelung wie bei der Ablenkung von Atomen im inhomogenen magnetischen, man kann aber doch Dipolmoleküle von dipollosen an der beiderseitigen Verbreiterung des Auftreffleckes bei den ersteren erkennen und die Dipolstärke abschätzen⁴.

¹ P. DEBYE, z. B. Polare Moleküle, Kap. V.

² S. MIZUSHIMA, Bull. Chem. Soc. Jap. Bd. 1, S. 47, 83, 115, 143, 163. 1926; Phys. ZS. Bd. 28, S. 418. 1927.

³ J. MALSCH, Phys. ZS. Bd. 33, S. 19. 1932.

⁴ H. KALLMANN u. F. REICHE, ZS. f. Phys. Bd. 6, S. 352. 1921; O. STERN, Phys. ZS. Bd. 23, S. 476. 1922; ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 761. 1926; E. WREDE, ebenda Bd. 44, S. 261. 1927; J. ESTERMANN, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 1, S. 161. 1928; Bd. 2, S. 287. 1929; Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. Bd. 8, S. 258. 1929; Leipziger Vortr. 1929, S. 17.

Nachtrag bei der Korrv.: Dispersionsmessungen an Butylalkohol R. GOLDAMMER, Phys. ZS. Bd. 33, S. 361. 1932.

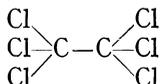
23. Atompolarisation. SMYTH¹ hat eine Tabelle der Atompolarisationen zusammengestellt. In der Diskussion dieser Tabelle ist nötig im Auge zu behalten, daß die Atompolarisation durch die aktiven ultraroten Schwingungen bestimmt ist. Dementsprechend haben die Elemente N₂, O₂, die keine ultrarote Absorption haben (Ziff. 45), $P_A = 0$. Die normalen Kohlenwasserstoffe haben alle eine sehr kleine Atompolarisation (CH₄ 0,8, n-C₁₂H₂₆ 1,14), was wohl darauf zurückzuführen ist, daß die aktiven Schwingungen schwache Intensität haben bzw. sehr kurzweilig sind (C—H-Schwingung bei 3 μ). Halogenide haben beträchtlich höhere Werte von P_A (CH₃Cl \approx 4, CH₃J \approx 25), wohl im wesentlichen wegen der viel kleineren Frequenz und größeren Stärke der Absorption (stärkerer schwingender Dipol)². Ob nicht ein Teil des sehr hohen Wertes von festem Rohrzucker (S. 43) auf Drehschwingungen des ganzen Moleküls im Gitter zurückzuführen ist, also in Lösung nicht auftreten würde, ist eine Frage. In diesem Fall wäre die Methode, die Polarisation des festen Zustandes von der im flüssigen oder gasförmigen abzuziehen, um den Dipolanteil zu erhalten, fehlerhaft (Ziff. 22).

24. Dipollose Moleküle. Erstens sind die Edelgase dipollos (Ar untersucht), wie es nach der Theorie selbstverständlich ist.

Zweitens sind es alle untersuchten Elementarmoleküle (H₂, N₂, O₂, Cl₂, Br₂³, I₂³), was sich auch aus dem ultraroten Spektrum ergibt (s. Ziff. 45) und beweist, daß die beiden chemisch gleichen Atome sich auch elektrisch gleichverhalten.

Ferner sollten alle symmetrisch gebauten Moleküle (d. h. solche, die ein Symmetriezentrum haben) dipollos sein; umgekehrt beweist die Dipollosigkeit im allgemeinen (d. h. wenn nicht zufällige Kompensationen durch die Verschieblichkeit der Elektronenhüllen gegenüber den Kernen vorliegen) diese Symmetrie.

So⁴ sind CO₂ und CS₂ dipollos und daher geradlinig (für N₂O, s. Ziff. 55), CH₄, CCl₄, SnJ₄, Methylorthocarbonat⁵ C(OCH₃)₄ sind infolge ihrer Momentenfreiheit als tetraedrisch anzusehen⁶.

Ebenso ist Hexachloräthan  nach seiner chemischen Struktur

als dipollos zu erwarten und auch so bestätigt⁷.

Ferner sind praktisch alle gemessenen aliphatischen Kohlenwasserstoffe dipollos. Unter den aliphatischen sind das sowohl die gesättigten [Äthan⁸ H₃C—CH₃, n-Pentan⁹ CH₃—CH₂—CH₂—CH₂—CH₃], n-Hexan^{10,11} CH₃—(CH₂)₄—CH₃, n-Heptan¹² CH₃—(CH₂)₅—CH₃ und acht andere Isomere, ein Oktan¹² C₈H₁₈, n-Nonan⁹, n-Dekan⁹, n-Undekan und n-Dodekan⁹ CH₃—(CH₂)₁₀—CH₃] als die ungesättigten (Äthylen⁸ H₂C=CH₂, Azetylen⁸ HC≡CH) und die zum Ring

¹ C. P. SMYTH, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 51, S. 2051. 1929; Buch l. c. S. 164.

² S. auch H. M. SMALLWOOD, Phys. Rev. Bd. 41, S. 164, 1932.

³ H. SACK u. H. MÜLLER, Phys. ZS. Bd. 31, S. 815. 1930. Besonders bei Br₂ liegen dagegen mehrere Messungen vor, die ein positives Resultat ergeben.

⁴ Nähere Diskussion und Literatur in Ziff. 54.

⁵ O. FUCHS, ZS. f. Phys. Bd. 63, S. 824. 1930.

⁶ *Ergänzung bei der Korr.*: H. ULRICH, E. HERTEL u. W. NESPITAL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 17, S. 369. 1932.

⁷ H. SACK u. H. MÜLLER, unveröffentlicht, nach SMYTH, l. c. S. 201.

⁸ C. P. SMYTH u. C. T. ZAHN, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 47, S. 2501. 1925.

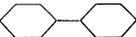
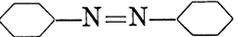
⁹ R. W. DORNT, unveröffentlicht nach SMYTH, l. c. S. 194.

¹⁰ C. P. SMYTH u. O. S. MORGAN, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 1547. 1928.

¹¹ J. W. WILLIAMS, Phys. ZS. Bd. 29, S. 174. 1928.

¹² C. P. SMYTH u. W. N. STOOBS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 1883. 1928.

geschlossenen [Cyclohexan¹ (CH₂)₆]. Hieran ändert auch die Einführung einer Methylgruppe —CH₃ statt eines H nichts [Methylcyclohexan² (CH₂)₅CHCH₃]. Eine Ausnahme scheint α -Butylen C₂H₅CH=CH₂ zu bilden³.

Von aromatischen Verbindungen gehört das Benzol^{4,5,6} selbst hierher, ebenso die Verbindung zweier Benzolringe, entweder unmittelbar als Naphthalin⁴, C₁₀H₈ , oder durch einen Valenzstrich getrennt als Diphenyl^{6,7,8}, (C₆H₅)₂  oder selbst durch Stickstoff verbunden⁷, als Azobenzol (C₆H₅N)₂ . Die drei letzten Verbindungen müssen wohl die Ringe in derselben Ebene haben (bzw. bei den letzteren beiden muß die Anordnung hantelartig sein, obwohl eine Drehung um die Valenzverbindung möglich wäre). Bei Naphthalin ist die ebene Anordnung auch von BRAGG⁹ im Kristallgitter nachgewiesen (dasselbe gilt auch für Anthrazen mit seinen drei Ringen). Einige andere Kohlenwasserstoffe gehören noch hierher.

Dagegen scheint 1,1-Diphenyläthylen (C₆H₅)₂ C=CH₂ ein kleines Moment zu haben⁶.

25. Einfache Dipolmoleküle. *a) Anorganische Moleküle.* Zahlreiche nicht-symmetrische Moleküle haben Dipole, wie die Halogenwasserstoffsäuren, Kohlenoxyd, Wasser, Schwefelwasserstoff, Trihydride wie Ammoniak, Phosphor- und Arsenhydrid. Die Werte des Moments, Literaturangaben und Diskussion folgen in Abschnitt e; dort wird hervorgehoben, daß das elektrische Moment stets viel kleiner ist ($\approx 1/5$) als man erwarten sollte, wenn ganze Vielfache der Einheitsladung an den Orten der Kerne säßen, d. h. wenn die Moleküle aus kugelsymmetrischen Ionen aufgebaut wären. Man kann dies, dem Vorgang von FAJANS¹⁰, BORN und HEISENBERG¹¹, SMYTH¹² sowie HUND¹³ folgend¹⁴, darauf zurückführen, daß die negative Elektronenhülle des Anions von der positiven Überschußladung des Kations angezogen, sich gegenüber dem Kern des Anions zum Kation hin verschiebt und so die wirksame Dipollänge verkleinert.

Die Verschiebung wird unter Annahme des COULOMBSchen Gesetzes für das Feld und Entnahme der Verschieblichkeit der Hüllen aus der optischen Polarisierbarkeit berechnet. Z. B. ist bei einem zweiatomigen Molekül

$$p = er \left(1 - \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{r^3} \dots \right),$$

¹ R. SÄNGEWALD u. A. WEISSBERGER, Phys. ZS. Bd. 30, S. 268. 1929; J. ERRERA, l. c.

² J. W. WILLIAMS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 52, S. 1831. 1930.

³ Siehe Fußnote 8, S. 45.

⁴ Siehe Fußnote 11, S. 45.

⁵ R. SÄNGER, Phys. ZS. Bd. 27, S. 165. 1926; C. P. SMYTH, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 46, S. 2151. 1927; K. HÖJENDAHL, Dissert. Kopenhagen 1928; Phys. ZS. Bd. 30, S. 391. 1929; A. PARTS, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 4, S. 227. 1929; Bd. 10, S. 264. 1930.

⁶ J. ESTERMANN, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 1, S. 134, 422. 1928.

⁷ E. BRETSCHER, Helv. Phys. Acta Bd. 1, S. 355. 1928; Bd. 2, S. 257. 1929.

⁸ W. LAUTSCH, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 1, S. 115. 1928; A. WEISSBERGER u. J. W. WILLIAMS, ebenda Bd. 3, S. 367. 1929.

⁹ W. H. BRAGG, Proc. Phys. Soc. London Bd. 35, S. 167. 1922; J. M. ROBERTSON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 125, S. 542. 1929.

¹⁰ K. FAJANS, Naturwissensch. Bd. 11, S. 165. 1923.

¹¹ M. BORN u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 388. 1924.

¹² C. P. SMYTH, Phil. Mag. Bd. 47, S. 530. 1924.

¹³ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 81. 1925.

¹⁴ Z. B. V. GUILLEMIN, Ann. d. Phys. Bd. 81, S. 173. 1926.

bei einem gewinkelten

$$p = 2er \cos \frac{\vartheta}{2} \left(1 - \frac{\alpha}{r^3} \right),$$

wenn nur das Spitzenatom polarisiert ist (H_2O). SMYTH¹ zeigt, daß man so zu vernünftigen Werten kommt. KIRKWOOD² hat mittels wellenmechanischer Methoden für die Halogenwasserstoffe p -Werte aus dem Modell berechnet, die mit den experimentellen gut übereinstimmen.

Nach der Molekularstrahlmethode hat WREDE³ NaJ, KJ, TIJ, CsCl und RbBr untersucht. Er findet für KJ größenordnungsmäßig $p \sim 10 \cdot 10^{-18}$ est. E., für NaJ, CsCl und RbBr kleinere Werte, für TIJ einen wesentlich kleineren. Aus den in Ziff. 49 genannten Abständen berechnet man für KJ $12,8 \cdot 10^{-18}$.

b) *Organische Moleküle.* Bei organischen Molekülen, die an sich dipollos sind, verursacht die Substitution eines Atoms (gewöhnlich eines Wasserstoffatoms) durch eine „aktive Gruppe“ die Entstehung eines Dipolmomentes. Solche Gruppen sind z. B. die Halogene, $-\text{OH}$ (Hydroxyl), $-\text{COOH}$ (Carbonyl), $-\text{NH}_2$ (Amin), $-\text{NO}_2$ (Nitro).

Wieweit man berechtigt ist, von einem für die Gruppe charakteristischen Moment unabhängig von dem Rest des Moleküls zu sprechen, zeigt die umstehende Tabelle 8, die alle bisher bestimmten Alkohole und organischen Chloride enthält, soweit sie aus vorher dipollosen Molekülen durch Substitution entstanden sind (Monosubstitutionsprodukte).

Vergleicht man die Resultate, so sieht man, daß bei den Alkoholen innerhalb der Meßgenauigkeit p gleich ist, ob es sich um aromatische oder aliphatische Verbindungen handelt. Bei den Chloriden ist der Wert für die Kohlenwasserstoffketten ziemlich konstant (bis auf Methylchlorid als erstes Glied), dagegen für Benzolabkömmlinge deutlich niedriger. Man wird also in diesem Fall zwei verschiedene Dipolmomente ansetzen müssen, eines für aliphatische, eines für aromatische Verbindungen. Als Deutung des Methylchloridwertes wird man annehmen, daß die Cl-Gruppe einen Einfluß (Influenzwirkung, Ziff. 28) auf die Kohlenstoffkette ausübt, der sich bis zum zweiten CH_2 -Glied in merklicher Stärke erstreckt. Dann ist die Unabhängigkeit von weiterer Verlängerung erklärt, während Methylchlorid mit seinem einzigen CH_3 natürlich ein kleineres p hat. Ähnlich hat CCl_3CH_3 einen größeren Dipol als CCl_3H .

Eine ähnliche Zusammenstellung findet sich bei SMYTH (l. c. S. 90, 91, 102) für Bromide, Jodide, Aldehyde und Ketone, die zeigt, daß für verschiedene Verbindungen desselben Radikals das Moment nahezu konstant ist (bei den Ketonen gibt es Ausnahmen). Es hat daher einen Sinn, eine Tabelle (siehe S. 50) der Momente aktiver *Gruppen* zusammenzustellen, wobei evtl. zwischen aliphatischen und aromatischen Verbindungen unterschieden werden muß.

Zur Unabhängigkeit der Momente von der Kohlenwasserstoffkette ist allerdings hinzuzufügen, daß nach WOLF und GROSS⁴ ein kleiner Unterschied für Ketten mit gerader und ungerader Zahl von Kohlenstoffatomen besteht.

Alle Momente sind wesentlich kleiner, als man bei einem Aufbau aus starren Ionen erwarten würde, da alle Kernabstände $\sim 1 \text{ \AA}$ sind, keiner kleiner als $0,5 \text{ \AA}$ ist ($1 \text{ \AA} \cdot 4,77 \cdot 10^{-10} = 4,8 \cdot 10^{-18}$ est. E.).

¹ C. P. SMYTH, Buch l. c. S. 64–67.

² J. G. KIRKWOOD, Phys. ZS. Bd. 33, S. 259. 1932.

³ E. WREDE, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 261. 1927.

⁴ K. L. WOLF u. W. J. GROSS, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 14, S. 305. 1931.

Tabelle 8. Dipolmomente von organischen Monochloriden und Alkoholen.

Molekül	Formel	Moment	Formel	Moment
Methyl ^{1, 2}	$\text{CH}_3\text{-Cl}$	1,86; 1,65	$\text{CH}_3\text{-OH}^{3, 4}$	1,68; 1,64
Äthyl ²	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$	2,05	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}^{3, 4, 5}$	1,70; 1,73; 1,63
n-Propyl ^{2, 6}	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$	1,94	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}^{3, 4}$	1,66; 1,75; 1,53
Isopropyl ⁶	$\text{CH}_3\text{>CH-Cl}$	2,04	$\text{CH}_3\text{>CH-OH}^{4, 7}$	1,70
n-Butyl ^{9, 10}	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$	1,88; 2,00	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}^{3, 8, 11, 12}$	1,66; 1,65; 1,74
Isobutyl ¹⁰	$\text{CH}_3\text{>CH-CH}_2\text{-Cl}$	1,9	$\text{CH}_3\text{>CH-CH}_2\text{-OH}^{7, 8}$	1,70
„ sekundäres ¹⁰	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH<CH}_3\text{Cl}$	2,0		
„ tertiäres ^{10, 13}	$\text{CH}_3\text{>C-Cl}$	2,14		
Isoamyl ⁶	$\text{CH}_3\text{>CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$	1,92	$\text{CH}_3\text{>CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}^{4, 5, 8}$	1,62; 1,76; 1,85
Tertiäres Amyl ⁶	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C<CH}_3\text{Cl}$	2,14	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C<CH}_3\text{OH}$	1,83
n-Hexyl			Dimethyläthyl- karbinol ⁸	
1-Chloroheptan ¹⁴	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_2\text{Cl}$	1,85	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-OH}^{12}$	1,6
2-Chloroheptan ¹⁴	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CHCl-CH}_3$	2,03	n-Heptyl $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-OH}^{14}$	1,71
3-Chloroheptan ¹⁴	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{-CH}_3$	2,04	2-Heptanol ¹⁴	1,71
4-Chloroheptan ¹⁴	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHCl-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$	2,04	3-Heptanol ¹⁴	1,70
n-Octyl			4-Heptanol ¹⁴	1,70
n-Nonyl			$\text{(CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-OH)}^{11, 12}$	1,70; 1,68
n-Dekyl			$\text{(CH}_2\text{)-(CH}_2\text{)}_8\text{-OH}^{12}$	1,6
n-Undekyl			$\text{(CH}_3\text{)-(CH}_2\text{)}_9\text{-OH}^{12}$	1,6
n-Dodekyl			$\text{(CH}_3\text{)-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-OH}^{12}$	1,7
n-Cetyl			$\text{(CH}_3\text{)-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-OH}^{13}$	1,6
3-Chloropropylen ¹⁶	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{Cl}$	2,0	$\text{(CH}_3\text{)-(CH}_2\text{)}_{15}\text{-OH}^{15}$	1,66
			Allylalkohol ¹⁷ $\text{CH}_2=\text{CH-OH}$	1,70

Chlorobenzol ^{15, 20, 21}	<chem>c1ccccc1Cl</chem>	1,56	Cyklohexanol ¹⁸ C ₆ H ₁₁ OH 1,4-Methylcyklohexanol ¹⁹ CH ₃ -C ₆ H ₁₀ -OH Phenol ^{5, 22} C ₆ H ₅ OH	1,9 1,71 1,70(?); 1,73
α-Chloronaphthalin ¹⁰	<chem>c1ccc2cc(Cl)ccc2c1</chem>	1,59		
β-Chloronaphthalin ¹⁰	<chem>c1ccc2cc(Cl)ccc2c1</chem>	1,72		
o-Chlorodiphenyl ²³	<chem>c1ccc(cc1)-c2ccccc2Cl</chem>	1,53		
m-Chlorodiphenyl	<chem>c1ccc(cc1)-c2cc(Cl)ccc2</chem>	1,68		
p-Chlorodiphenyl	<chem>c1ccc(cc1)-c2ccc(Cl)cc2</chem>	1,30		
p-Chloroazobenzol ²⁰	<chem>c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(Cl)cc2</chem>	1,55		

¹ S. O. MORGAN u. H. H. LOWRY, Journ. phys. chem. Bd. 34, S. 2385. 1931. ² O. FUCHS, ZS. f. Phys. Bd. 63, S. 824. 1930;
R. SÄNGER, Helv. Phys. Acta Bd. 3, S. 161. 1930; Phys. ZS. Bd. 32, S. 21. 1931. ³ J. B. MILES, Phys. Rev. Bd. 34, S. 964. 1929.
⁴ J. D. STRANATHAN, Phys. Rev. Bd. 31, S. 653. 1928. ⁵ J. W. WILLIAMS, Phys. ZS. Bd. 29, S. 174. 1928. ⁶ A. PARTS,
ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 12, S. 312. 1931. ⁷ P. N. GOSH, Nature Bd. 123, S. 413. 1929. ⁸ L. LANGE, ZS. f. Phys.
Bd. 33, S. 169. 1925. ⁹ C. P. SMYTH u. H. E. ROGERS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 52, S. 2227. 1930. ¹⁰ A. PARTS,
ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 7, S. 327. 1930; Bd. 10, S. 264. 1930. ¹¹ C. P. SMYTH u. W. N. STOOOPS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 51,
S. 3312. 1929. ¹² P. C. MAHANTI u. R. N. DAS DUPTA, Ind. Journ. Phys. Bd. 3, S. 467. 1929. ¹³ R. W. DORNTE, unveröffentlicht.
¹⁴ J. ERRERA u. M. L. SHERRILL, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 52, S. 1993. 1930. ¹⁵ H. MÜLLER u. H. SACK, Phys. ZS. Bd. 31,
S. 815. 1930. ¹⁶ K. HÖJENDAHN, Dissert. Kopenhagen 1928; Phys. ZS. Bd. 30, S. 391. 1929; P. C. MAHANTI, ebenda Bd. 31,
S. 546. 1930. ¹⁷ C. P. SMYTH, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 46, S. 2151. 1924. ¹⁸ J. W. WILLIAMS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 52,
S. 1831. 1930. ¹⁹ O. HASSEL u. E. NAESHAGEN, Tids. Kemi Bergvesen 1930, S. 7. ²⁰ E. BERGMANN, L. ENGEL u. S. SANDOR,
ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 10, S. 106. 1930; Chem. Ber. Bd. 63, S. 2572. 1930. ²¹ L. M. DAS u. C. C. ROY, Ind. Journ. Phys.
Bd. 5, S. 441. 1930. ²² C. P. SMYTH u. O. S. MORGAN, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 49, S. 1030. 1927. ²³ A. WEISSBERGER u.
R. SÄNGEWALD, unveröffentlicht

Tabelle 9. Dipolmomente aktiver Gruppen.

Äthyl C ₂ H ₅ —		Benzol C ₆ H ₅ —	
—F			1,45 ¹⁴
—Cl	2,05 ^{1,2}		1,52 ^{3,6}
—Br	1,79; 1,83 ^{3,4}		1,50 ⁶ ; 1,56 ⁸
—J	1,62; 1,66 ^{4,5,6}		1,30 ¹⁴
—OH Alkohol	1,70 ⁷	Phenol	1,70 ^{3,6}
—SH Merkaptan	(1,4) ⁷		
(C ₂ H ₅) ₂ S Äthylsulfid	(1,6) ⁷		
—NH ₂ Amin	1,3 ^{7,8}	Anilin	1,5 ^{8,15}
—NO ₂ Nitroäthan	(4,0) ⁸	Nitrobenzol	3,90 ⁶ ; 4,08 ^{14,16}
—COOH Propionsäure	1,74 ^{(9),10}	Benzoessäure	(0,6) ⁹
—OOCH Formiat	1,93 ¹¹		
—OOC—CH ₃ Azetat	1,82 ^{11,12}	Methylbenzoat —COOCH ₃	1,8 ¹⁵
C ₂ H ₅ } C=O Methyläthylketon	2,79 ¹³	Azetophenon C ₆ H ₅ } C=O	2,97 ¹⁷
CH ₃ } C=O		CH ₃ } C=O	
H } C=O Azetaldehyd	(2,7) ⁸	Benzaldehyd H } C=O	2,75 ⁶
CH ₃ } C=O		C ₆ H ₅ } C=O	

26. Zusammenwirken mehrerer Dipole. Kompensation. Alle folgenden Überlegungen beruhen auf dem zuerst von J. J. THOMSON¹⁸ ausgesprochenen Prinzip: Falls im selben Molekül mehrere Gruppen vorhanden sind, die einzeln einem Molekül ein Moment geben würden, erhält man das Moment des zusammengesetzten Moleküls, indem man die Einzelmomente vektoriell addiert. Allerdings haben andere Autoren diesen Gedanken unabhängig von THOMSON angewandt.

Wenn wir dieses Prinzip vorderhand annehmen und es genauer untersuchen, so ist zu beachten, daß die Abwesenheit eines Momentes in gesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B. Methan oder Äthan, zweierlei bedeuten kann: Entweder die C—H-Bindung ist wirklich momentlos, dann kann man über die Anordnung nichts sagen, oder die Anordnung ist die stereochemisch erschlossene Tetraederanordnung, dann kann die C—H-Bindung ein Moment haben. Da die letztere Anordnung aus vielen Gründen wahrscheinlich ist (Ziff. 64 sowie die Abwesenheit eines Momentes in Tetrasubstitutionsprodukten wie CCl₄, wo das einzelne C—Cl sicher ein Moment hat), läßt sich über die An- oder Abwesenheit eines

¹ R. SÄNGER, *Helv. Phys. Acta* Bd. 3, S. 161. 1930.

² O. FUCHS, *ZS. f. Phys.* Bd. 63, S. 824. 1930.

³ C. P. SMYTH u. O. S. MORGAN, *Journ. Amer. Chem. Soc.* Bd. 49, S. 1030. 1927; Bd. 50, S. 1547. 1928.

⁴ P. C. MAHANTI u. D. N. SEN GUPTA, *Ind. Journ. Phys.* Bd. 3, S. 181. 1928; P. C. MAHANTI, *Phys. ZS.* Bd. 34, S. 546. 1930.

⁵ C. P. SMYTH u. W. N. STOOBS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* Bd. 51, S. 3312. 1929.

⁶ J. W. WILLIAMS, *ZS. f. phys. Chem. (A)* Bd. 138, S. 75. 1928; *Phys. ZS.* Bd. 29, S. 174, 271, 683. 1928.

⁷ C. P. SMYTH, *Journ. Amer. Chem. Soc.* Bd. 46, S. 2151. 1924.

⁸ K. HÖJENDAHL, *Dissert. Kopenhagen* 1928; *Phys. ZS.* Bd. 30, S. 391. 1929.

⁹ G. BRIEGLEB, *ZS. f. phys. Chem. (B)* Bd. 10, S. 205. 1930.

¹⁰ C. T. ZAHN, *Phys. Rev.* Bd. 37, S. 1516. 1931.

¹¹ C. P. SMYTH u. W. S. WALLS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* Bd. 53, S. 527. 1931.

¹² C. P. SMYTH u. R. W. DORNTE, *Journ. Amer. Chem. Soc.* Bd. 53, S. 2005. 1931.

¹³ K. L. WOLF u. E. LEDERLE, *Phys. ZS.* Bd. 29, S. 948. 1928.

¹⁴ E. BERGMANN, L. ENGEL u. S. SANDOR, *ZS. f. phys. Chem. (B)* Bd. 10, S. 106, 397. 1930.

¹⁵ J. ESTERMANN, *ZS. f. phys. Chem. (B)* Bd. 1, S. 134, 422. 1928.

¹⁶ Siehe auch S. 56.

¹⁷ O. HASSEL u. E. NAESHAGEN, *ZS. f. phys. Chem. (B)* Bd. 4, S. 217. 1929.

¹⁸ J. J. THOMSON, *Phil. Mag.* Bd. 46, S. 497, bes. 513. 1923.

Momentes in C—H nichts sagen. Das Moment in Monosubstitutionsprodukten wie CH_3Cl ist dann die algebraische Differenz zwischen den Momenten von C—Cl und C—H.

Betrachten wir unter diesem Gesichtspunkt die Substitution einer Methylgruppe $-\text{CH}_3$ für $-\text{H}$.

Da die Addition eines H zu CH_3 das dipollose CH_4 gibt, sollte das Moment von CH_3 gleich (in $\text{H}-\text{CH}_3$ entgegengesetzt gerichtet!) dem von $-\text{H}$ sein und daher die Substitution einer Methylgruppe für H kein Moment einführen. Tatsächlich ist das bei gesättigten Kohlenwasserstoffen der Fall. Ebenso zeigt unsere Tabelle dasselbe Moment für Formiat wie für Azetat. Auch ist das Moment von Aldehyden $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ und Ketonen $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \end{smallmatrix}$ nahezu gleich.

Dagegen hat in aromatischen Stoffen die Methylgruppe ein Moment, Toluol¹ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$ hat $p_0 = 0,4 \cdot 10^{-18}$. Ob das darauf zurückzuführen ist, daß die Bindung C—H im Ring anders ist als bei aliphatischen Verbindungen² oder auf andere Gründe (Verbiegung, Influenz auf den Benzolring), ist unbekannt. Ebenso ergibt sich ein Unterschied, wenn an O die Substitution gemacht wird. Methylalkohol³, CH_3OH , hat $1,68 \cdot 10^{-18}$, Methyläther⁴, CH_3OCH_3 , $1,29 \cdot 10^{-18}$. SMYTH (l. c. S. 88) führt den Wechsel des Momentes beim Übergang von Wasser⁴ HOH $p_0 = 1,79 \cdot 10^{-18}$ über Alkohol zu Äther auf zunehmenden Winkel am O zurück, verursacht durch die zunehmende Abstoßung zwischen den beiden Gruppen. Unerwartet und unerklärt ist der große Unterschied zwischen Benzoesäure und Methylbenzoat (Tab. 9). Die Ester (Formiat, Azetat) haben ein wesentlich höheres Moment als die Säuren (1,8 gegen 1,4 für die Essigsäure⁵); hier wirkt der Ersatz also in entgegengesetzter Richtung.

Genauere Schlüsse lassen sich für den analogen Fall Methylchlorid H_3CCl und Chloroform HCCl_3 ziehen. Das letztere hat nur $p_0 = 1,2 \cdot 10^{-18}$ (s. Ziff. 66) gegen 2,0 für das erstere (Tab. 56). Drei Gründe lassen sich anführen: α) Abstandsänderung. Doch müßte der Abstand CCl in HCCl_3 kleiner sein, um das Resultat zu erklären, während, worauf STUART hinwies, nur ein größerer verständlich wäre.

β) Induktionseffekte. Diese sind hier noch nicht diskutiert; sie werden in Ziff. 28f. besprochen.

γ) Vergrößerung des Winkels zwischen den C—Cl-Valenzen über den Tetraederwinkel hinaus durch Abstoßung zwischen den Chloratomen. Die Messungen von Röntgenstrahl- und Elektronenstrahlbeugung (Ziff. 13) haben diesen Effekt tatsächlich nachgewiesen.

Nimmt man die in Tab. 56 gegebenen Zahlen C—Cl 1,85 (d'), Cl—Cl 3,04 (d), so findet man den Winkel β , den die Valenzstriche miteinander bilden, aus

$$\sin \frac{\beta}{2} = \frac{d}{2d'} \quad \text{zu} \quad \beta = 110$$

gegen $109^\circ 30'$ für das Tetraeder; den Winkel α , den ein Valenzstrich C—Cl gegen die Achse (CH) bildet, aus

$$\sin \alpha = \frac{d}{\sqrt{3}d'} \quad \text{zu} \quad \alpha = 71^\circ 30'.$$

¹ J. W. WILLIAMS, Phys. ZS. Bd. 29, S. 174. 1928; *Ergänzung bei der Korr.*: H. POLTZ, O. STEIL u. O. STRASSER, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 17, S. 155. 1932.

² E. BERGMANN u. L. ENGEL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 8, S. 111. 1930.

³ J. B. MILES, Phys. Rev. Bd. 34, S. 964. 1929; J. D. STRANATHAN, ebenda Bd. 31, S. 653. 1928.

⁴ H. A. STUART, ZS. f. Phys. Bd. 51, S. 490. 1928.

⁵ C. P. SMYTH u. H. E. ROGERS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 52, S. 1824. 1930; C. T. ZAHN, Phys. Rev. Bd. 35, S. 1047. 1930.

Nimmt man an, daß im Methylchlorid die drei CH-Bindungen Tetraederwinkel bilden, vernachlässigt ferner den Induktionseffekt und rechnet alle Dipole vom Kohlenstoffatom weg, so hat man folgende Gleichungen zur getrennten Bestimmung von ϕ_{Cl} und ϕ_{H}

$$\phi_{\text{Cl}} - \phi_{\text{H}} = 2,0 \cdot 10^{-18} \quad (\text{Methylchlorid}),$$

$$3\phi_{\text{Cl}} \cos \alpha - \phi_{\text{H}} = \pm 1,2 \cdot 10^{-18} \quad (\text{Chloroform}).$$

Doch gibt das ein unmögliches Resultat ($\phi_{\text{Cl}} \sim 16 \cdot 10^{-18}$), so daß der Haupteffekt auch hier der Induktionseffekt sein muß, der das richtige Zeichen hat¹.

Benutzt man² statt der hier angewandten Zahlen solche von DEBYE $d' = 1,82$, $d = 3,1$, so erhält man³ $\beta = 116^\circ$ und damit $\phi = 1,2$, was mit dem gemessenen Wert gut stimmt. Offenkundig sind die Interferenzmessungen noch nicht genau genug.

BERGMANN und ENGEL⁴ haben Dipolmessungen an einer Reihe anorganischer Verbindungen zu Schlüssen über deren Form benutzt. Die Anwesenheit von Dipolmoment in BCl_3 , PCl_3 , AsCl_3 , SbCl_3 , SnCl_4 , PbBr_3 , AsBr_3 schließt eine ebene (oder in SnCl_4 ⁵ tetraedrische) Form aus und spricht für Pyramidenform, während TiCl_4 und SiCl_4 $\phi = 0$ haben (Ziff. 24).

27. Die Form des Benzolmoleküls, erschlossen aus Di- und Trisubstitutionsprodukten. Bekanntlich unterscheidet man bei zweifacher Substitution

in Benzol ortho , meta  und para .

Sind beide Substituenten gleich, so findet man stets das resultierende Moment der Paraverbindung Null.

Das ist gefunden bei p-Dichlorid⁶, -Dibromid^{7, 8}, -Dijodid⁶, p-Dinitrobenzol^{9, 10} $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, p-Xylol^{6, 10, 11} $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

Daraus folgt mit Sicherheit, daß das Benzolmodell von BAEYER, nach welchem alle H-Atome auf derselben Seite des Ringes liegen, unmöglich ist, weil sich dann die beiden p-Substituenten nicht kompensieren können. Es wäre möglich, daß

¹ Versucht man eine quantitative Rechnung, so ist die Korrektur in erster Näherung $-6\phi_{\text{Cl}} \frac{\alpha}{d^3} \sqrt{1 - \frac{4}{3} \sin^2 \frac{\beta}{2}}$; doch ist das zu empfindlich gegen den Abstand der Dipole, die dem Kohlenstoff näher liegen können als der Chlorkern, so daß möglicherweise d durch eine kleinere Entfernung zu ersetzen ist.

² E. BERGMANN u. L. ENGEL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 10, S. 106. 1930.

³ L. BEWILOGUA, Dissert. Leipzig 1931.

⁴ E. BERGMANN u. L. ENGEL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 13, S. 232, 247. 1931. Die theoretischen Überlegungen, die die Autoren an ihre Messungen anknüpfen, scheinen sich mir physikalisch auf die folgenden, nicht direkt verknüpften, aber zweifellos richtigen Behauptungen reduzieren zu lassen: a) Wenn man nach der CLAUSIUS-MOSOTTISCHEN Beziehung

(Ziff. 70) aus der „Elektronenpolarisation“ P_E nach $4\pi P_E = \frac{4\pi}{3} N_L R^3$ einen Abstand R ausrechnet, bekommt man eine Größe, die dem Atomabstand nahe liegt. b) Das Dipolmoment ist klein gegen eR (s. Ziff. 25); s. auch W. HÜCKEL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 15, S. 242. 1931.

⁵ Dagegen H. Ulich u. W. NESPITAL, ZS. f. Elektrochem. Bd. 37, S. 559. 1931; ebenso Ziff. 13b; neue Messungen J. W. SMITH, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 136, S. 251, 256. 1932.

⁶ J. ERRERA, Phys. ZS. Bd. 27, S. 764. 1926; C. R. Bd. 182, S. 1623. 1926. Polarisation diélectrique. Paris 1928.

⁷ P. WALDEN u. O. WERNER, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 2, S. 10. 1929.

⁸ C. P. SMYTH, S. O. MORGAN u. J. C. BOYCE, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 1536. 1928.

⁹ K. HÖJENDAHL, Dissert. Kopenhagen 1928; Phys. ZS. Bd. 30, S. 391. 1929.

¹⁰ J. W. WILLIAMS, Phys. ZS. Bd. 29, S. 174. 1928.

¹¹ C. P. SMYTH, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 46, S. 2151. 1924.

abwechselnd H-Atome auf verschiedenen Seiten des Ringes liegen (KOERNER, VAUBEL, HUGGINS) oder daß alle in einer Ebene liegen. Auch in dem ersteren Modell wäre Kompensation vorhanden. Doch wird dieses dadurch ausgeschlossen, daß das 1,3,5-Tribrombenzol und 1,3,5-Trinitrobenzol das Moment Null haben¹.

In diesen Verbindungen  würden nach dem „abwechselnden“ Modell

alle drei Substituenten auf derselben Seite liegen, das Molekül müßte also etwa das dreifache Moment der Monoverbindung haben. Es bleibt demnach wohl nur ein Molekül übrig, in dem alle H-Atome (und Substituenten) in parallelen Ebenen liegen (eine Schwierigkeit bezüglich des Ramaneffektes s. Ziff. 63). Doch ist damit wohl nichts gegen die Möglichkeit eines nicht ebenen Kohlenstoffringes gesagt.

Anders verhält sich unter den dreifach substituierten Benzolen 1,3,5-Triäthylbenzol² mit $0,2 \cdot 10^{-18}$, doch ist das vielleicht unter der experimentellen Genauigkeitsgrenze, sowie eine Anzahl disubstituierter p-Verbindungen mit geknickten Gruppen (s. Ziff. 30).

28. Andere Disubstitutionsprodukte. a) *Paraverbindungen.* Wenn in eine Paraverbindung zwei verschiedene Substituenten eintreten, so sollte das resultierende Moment die Differenz der Einzelmomente sein, wenn die Dipole (wie es meistens der Fall ist) entgegengesetzt liegen, die Summe, wenn sie in gleicher Richtung liegen. Das ist auch annähernd der Fall, wie die Tabelle 10 (S. 56) zeigt, wenn man für die Paraverbindungen die ersten zwei Spalten vergleicht. Da in den Halogeniden das Halogen sicher negativ ist, ergibt sich, daß auch in der Nitrogruppe das negative Ende vom Ring abgekehrt ist (Subtraktion der Momente), bei der Methylgruppe aber umgekehrt liegt³:

$$p = p_1 \pm p_2. \quad (26)$$

b) *Ortho- und Metaverbindungen.* Die THOMSONSche Annahme ergibt allgemein:

$$p = \sqrt{p_1^2 + p_2^2 + 2p_1p_2 \cos \alpha}, \quad (27)$$

also für Orthoverbindungen $\alpha = 60^\circ$,

$$p = \sqrt{p_1^2 + p_2^2 + p_1p_2}, \quad (28)$$

für Metaverbindungen $\alpha = 120^\circ$

$$p = \sqrt{p_1^2 + p_2^2 - p_1p_2}.$$

Ist $p_1 = p_2$, so sollte sein

$$p_{\text{ortho}} = \sqrt{3} p_{\text{mono}} \quad p_{\text{meta}} = p_{\text{mono}}.$$

Wieder sind die Gleichungen angenähert erfüllt, wie ein Blick auf die Tabelle zeigt. Insbesondere folgt wieder, daß diese Substituenten nicht wesentlich gegen die Ringebene geneigt sein können. Wären sie nämlich senkrecht auf die Ringebene und alle nach der gleichen Seite, so müßte sein $p_{\text{ortho}} \approx p_{\text{meta}} \approx 2p_{\text{mono}}$. Lägen sie abwechselnd auf entgegengesetzten Seiten, so wäre $p_{\text{meta}} \approx 2p_{\text{mono}}$, $p_{\text{ortho}} \approx 0$.

Während die Formeln (26), (27), (28) angenähert erfüllt sind, sind sehr merkliche Abweichungen vorhanden, am stärksten bei den Orthoverbindungen,

¹ Siehe Fußnote 9, S. 52.

² J. W. WILLIAMS, Chem. Rev. Bd. 6, S. 589. 1929; Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 2350. 1928.

³ Siehe Fußnote 10, S. 52.

deren Moment wesentlich kleiner ist, als aus (28) folgt. Zur Erklärung dieser Abweichungen sind^{1,2,3} drei Annahmen gemacht worden:

1. Der Winkel zwischen Komponenten ist durch Abstoßung vergrößert^{2,3,4}.
2. Es handelt sich um gegenseitige Influenz^{1,2,3}.
3. Bei aliphatischen Verbindungen mit verschiedenen Gruppen am selben Atom kann es sich um einen direkten Einfluß der Bindungsart handeln, obwohl nichts Genaueres darüber gesagt werden kann. Über Valenzwinkel^{2,3,5} s. Ziff. 31.

Der Effekt (1) ist durch Elektronen- und Röntgenstrahlbeugung in manchen aliphatischen Molekülen (Ziff. 13 b) wirklich beobachtet worden, obwohl die Messungen nicht genau genug sind, um zu entscheiden, wieviel er ausmacht.

Als Ursache ist Abstoßung zwischen den Dipolen² oder eine Art „sterischer Hinderung“ infolge zu großer Nähe der Komponenten angenommen worden⁶. Aus der zunehmenden Größe der Substituenten Cl—Br—J läßt sich so die zunehmende Abweichung erklären. Insbesondere hat BERGMANN mit seinen Mitarbeitern diese Auffassung durchgeführt⁴.

Eine Arbeit von LÜTGERT scheint sie aber zu widerlegen⁷. LÜTGERT untersuchte sechsfach substituierte Benzole, in denen zwei Substituenten abwechseln, z. B. 1,3,5-Trinitro-, 2,4,6-Tribrombenzol. Wenn sich in ortho-Dibrombenzol die beiden benachbarten Bromatome und in ortho-Dinitrobenzol die beiden benachbarten Dinitrogruppen behindern und abdrängen, so muß man dasselbe hier für benachbarte Brom- und Nitrogruppen erwarten. Infolge der Symmetrie (jedes Brom zwischen zwei Nitrogruppen, jede Nitrogruppe zwischen zwei Bromatomen) können jedoch die Substituenten nicht seitlich ausweichen; man müßte daher ein merkliches Herausdrängen aus der Ebene erwarten, da Grund zur Annahme vorliegt, daß der Biegungswiderstand des Valenzstriches senkrecht zur Ebene nicht wesentlich von dem in der Ebene verschieden ist. Demnach sollte man etwa abwechselnde Lage, d. h. alle Bromatome nach einer Seite, alle Nitrogruppen nach der anderen erwarten und ein Moment etwa dreimal so groß, als die Abweichung von der Additivität bei ortho-Bromnitrobenzol ausmacht. Statt dessen findet LÜTGERT weder hier, noch bei Tribrommesitylen $C_6Br_3(CH_3)_2$, noch bei Trinitromesitylen $C_6(NO_2)_3(CH_3)_3$ ein Moment. Zufällige Kompensation ist zwar möglich, aber höchst unwahrscheinlich, so daß man wohl auf ebene Anordnung, und somit auf Nichtbehinderung auch bei den zweifach substituierten Benzolabkömmlingen schließen muß. Dem Referenten scheint es, daß Ähnliches für die Verbiegung durch Dipolkräfte gilt.

SMALLWOOD und HERZFELD⁸ haben versucht, die Influenz quantitativ zu berücksichtigen. Natürlich findet auch in der Monoverbindung Influenz statt, und das gemessene Dipolmoment ist die Summe des wahren Momentes der Gruppe und der im Molekülrest induzierten Momente. Da die Gleichungen linear sind, addieren sich bei den doppelt substituierten Verbindungen auch die im Molekülrest influenzierten Momente und würden so nicht zu Abweichungen von der Additivität Anlaß geben, wenn nicht die Einführung des zweiten Substituenten die Polarisierbarkeit am Orte der Einführung und damit das vom ersten

¹ J. J. THOMSON, Phil. Mag. Bd. 27, S. 757. 1914.

² K. HÖJENDAHL, Dissert. Kopenhagen 1928; Phys. ZS. Bd. 30, S. 391. 1929.

³ A. EUCKEN u. L. MEYER, Phys. ZS. Bd. 30, S. 397. 1929.

⁴ E. BERGMANN u. L. ENGEL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 8, S. 111. 1930; E. BERGMANN, L. ENGEL u. S. SANDOR, ebenda Bd. 10, S. 106. 1930.

⁵ K. L. WOLF, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 3, S. 128. 1929.

⁶ C. P. SMYTH u. S. O. MORGAN, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 49, S. 1030. 1927; s. A. MAGAT, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 16, S. 1. 1932.

⁷ H. LÜTGERT, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 14, S. 31. 1931. *Ergänzung bei der Korr.*: 1-Halogen-2,4-dinitrobenzol H. LÜTGERT, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 18, S. 460. 1932.

⁸ H. M. SMALLWOOD u. K. F. HERZFELD, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 52, S. 1919. 1930.

Substituenten beeinflusste Moment ändern würde. Führt man z. B. in Chlorbenzol Brom in Orthostellung ein, so wird nicht nur ein neues Dipolmoment, das der C—Br-Bindung, eingeführt, sondern das frühere vorhandene C—Cl-Moment wirkt in der einen Orthostelle nicht mehr auf eine C—H-Bindung, sondern auf die viel leichter polarisierbare C—Br-Bindung induzierend, und da das in der Orthostellung beeinflusste Moment dem erzeugenden entgegenwirkt, ergibt sich eine Verminderung des additiv berechneten Gesamtmomentes.

Bei der Rechnung ist die Rückwirkung der in den unsubstituierten CH-Gruppen erzeugten Momente auf die Momente der aktiven Gruppen vernachlässigt. Die Momente sowohl als die Polarisierbarkeiten sind an die Ecken eines Sechsecks von 2,25 Å Seitenlänge verlegt (Kerne der C-Atome bilden ein ebenes Sechseck von 1,5 Å; die Kohlenstoffatome sind als in Berührung angenommen, daher ihr Radius 0,75 Å. Dipole an der Oberfläche des C-Atoms). Diese Annahme ist natürlich etwas willkürlich; wesentlich größere Abstände würden die Korrektur zur Bedeutungslosigkeit herabsetzen. Die Rechnung wurde sowohl unter Vernachlässigung als unter Berücksichtigung der in den C—C-Bindungen induzierten Momente durchgeführt. Im ersteren Fall ergeben sich die gemessenen Momente für die einfach substituierten dann als 1,013 mal den wahren. Die Resultate finden sich für diese beiden Fälle in den zwei letzten Spalten der Tabelle 10. Der Unterschied ist klein. Ist p_1, p_2 das für die Monosubstitutionsprodukte gemessene Moment, α_1, α_2 die zugehörige Oktett- (Bindungs-) Polarisierbarkeit, r der Abstand der zwei Gruppen (nach obigen Annahmen 2,25; 3,90; 4,50 Å für o-, m-, p-Verbindungen), φ der Winkel zwischen den Valenzen ($60^\circ, 120^\circ, 180^\circ$), so wird

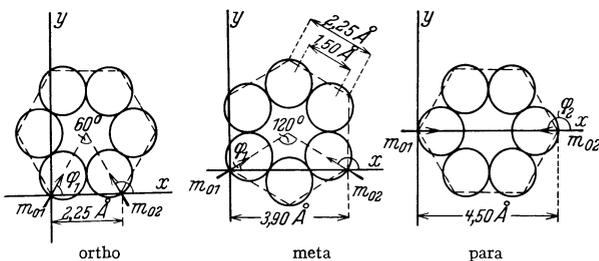


Abb. 20. Disubstitutionsprodukte von Benzol.
(Nach SMALLWOOD u. HERZFELD; in der Zeichnung steht m für p .)

Unterschied ist klein. Ist p_1, p_2 das für die Monosubstitutionsprodukte gemessene Moment, α_1, α_2 die zugehörige Oktett- (Bindungs-) Polarisierbarkeit, r der Abstand der zwei Gruppen (nach obigen Annahmen 2,25; 3,90; 4,50 Å für o-, m-, p-Verbindungen), φ der Winkel zwischen den Valenzen ($60^\circ, 120^\circ, 180^\circ$), so wird

$$1,026p^2 = \left\{ (1 + A') \frac{\left(1 + 2 \frac{\alpha_2}{r^3}\right) p_1 + \left(1 + 2 \frac{\alpha_1}{r^3}\right) p_2}{1 - 4 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}} \cos \varphi + A'' \frac{\left(1 + \frac{\alpha_2}{r^3}\right) p_1 - \left(1 + \frac{\alpha_1}{r^3}\right) p_2}{1 - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}} \sin \varphi \right\}^2$$

$$+ \left\{ (1 + B'') \frac{\left(1 - \frac{\alpha_2}{r^3}\right) p_1 + \left(1 - \frac{\alpha_1}{r^3}\right) p_2}{1 - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}} \sin \varphi + B' \frac{\left(1 - 2 \frac{\alpha_2}{r^3}\right) p_1 - \left(1 - 2 \frac{\alpha_1}{r^3}\right) p_2}{1 - 4 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}} \cos \varphi \right\}^2$$

mit folgenden Werten der Konstanten

		ortho			
		A'	A''	B'	B''
ohne } mit }	Influenz der C—C-Bindung	-0,01339	-0,0511	-0,0511	+0,1001
		0,1159	0,712	0,712	0,939
		meta			
		A'	A''	B'	B''
ohne } mit }	Influenz der C—C-Bindung	+0,0206	-0,0511	-0,0511	+0,1125
		0,939	0,712	0,712	0,1159
		para			
		A'	A''	B'	B''
ohne } mit }	Influenz der C—C-Bindung	+0,001	0	0	0
		1,348	0	0	0

doch sind auch diese der Einheitlichkeit halber mit angegeben. Die Übereinstimmung mit TIGANIK ist gut¹.

Tabelle 11. Dipolmomente von ortho-Dihalogenbenzolen berechnet.

	Berechnet			
	$p_{\text{exp.}}$	p_{starr}	Winkel	$p_{\text{ber. Ind.}}$
Fluorbenzol C_6H_5F	1,45			
Difluorbenzol $C_6H_4F_2$	2,38	2,51	69° 40'	2,48
Chlorbenzol C_6H_5Cl	1,56			
Dichlorbenzol $C_6H_4Cl_2$	2,24	2,70	88° 14'	2,31
Brombenzol C_6H_5Br	1,49			
Dibrombenzol $C_6H_4Br_2$	2,03	2,57	94° 10'	2,04
Jodbenzol C_6H_5J	1,30			
Dijodbenzol $C_6H_4J_2$	1,70	2,25	97° 50'	1,30
Fluorchlorbenzol C_6H_4FCl	2,33	2,61	78° 40'	2,39
Fluorbrombenzol C_6H_4FBr	2,27	2,54	79° 40'	2,24
Fluorjodbenzol C_6H_4FJ	2,00	2,38	86° 38'	1,98
Chlorbrombenzol C_6H_4ClBr	2,13	2,64	91° 30'	2,20
Chlorjodbenzol C_6H_4ClJ	1,93	2,48	95° 40'	2,09
Bromjodbenzol C_6H_4BrJ	1,86	2,41	96° 50'	2,02

Die Autoren berechnen die Winkel zwischen den beiden Substituenten, die nötig wären, um ohne Induktionseffekt die gemessenen Werte zu geben. Sie sind in der Tabelle angeführt. Dem Referenten erscheint die so geforderte Abweichung sehr groß.

29. Aliphatische Verbindungen. a) *Am selben Kohlenstoffatom angreifende Gruppen.* In der folgenden Tabelle sind einige Moleküle, die zwei am selben

Tabelle 12. Dipolmomente disubstituierter aliphatischer Verbindungen.

Monoverbindung	p	Diverbindung	$p_{\text{exp.}}$	p_{starr}	Winkel
Methylchlorid CH_3Cl . . .	1,60 ²	Methylenchlorid CH_2Cl_2 . . .	1,48 ²	1,84	124°
	1,86 ^{3, 4, 11}		1,55 ⁵	2,14	130°
Methylbromid CH_3Br . . .	1,45 ²	Methylenbromid CH_2Br_2 . . .	1,42 ⁵	1,67	122°
			1,39 ⁶		
Methyljodid CH_3J	1,35 ²	Methylenjodid CH_2J_2	1,14 ⁵	1,55	131°
			1,08 ⁶		
Äthylchlorid CH_3CH_2Cl . .	2,00 ⁷	1, 1-Äthylchlorid CH_3CHCl_2	2,05 ⁸	2,30	120°
	2,02 ^{4, 11}		1,95 ⁹		
Äthylbromid CH_3CH_2Br . .	1,79 ⁷	1, 1-Äthylbromid CH_3CHBr_2	2,12 ⁹	2,06	108°
Äthyljodid CH_3CH_2J . . .	1,62 ⁷	1, 1-Äthyljodid CH_3CHJ_2 . .	2,30 ⁹	1,86	90°
	1,66 ¹⁰				
n-Propylchlorid $CH_3CH_2CH_2Cl$	2,04 ^{4, 11}	2, 2-Dichlorpropan $CH_3CCl_2CH_3$	2,0 ¹²	2,35	121°
(α -Chlorpropylen ¹³ $HClC =$ $= CHCH_3$	1,66)	asymm. Dichloräthylen $H_2C =$ $= CCl_2$	1,18 ¹⁴	(1,91)	(138°)

¹ *Ergänzung bei der Korr.:* W. BODENHEIMER u. K. WEHAGE, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 18, S. 343. 1932.

² S. O. MORGAN u. H. H. LOWRY, Journ. Phys. Chem. Bd. 34, S. 2385. 1930.

³ O. FUCHS, ZS. f. Phys. Bd. 63, S. 824. 1930.

⁴ R. SÄNGER, Helv. Phys. Acta Bd. 3, S. 161. 1930.

⁵ H. MÜLLER u. H. SACK, Phys. ZS. Bd. 31, S. 815. 1930.

⁶ C. P. SMYTH u. H. E. ROGERS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 52, S. 2227. 1930.

⁷ P. C. MAHANTI, Phys. ZS. Bd. 31, S. 546. 1930.

⁸ P. N. GOSH, P. C. MAHANTI u. D. N. SEN GUPTA, ZS. f. Phys. Bd. 54, S. 711. 1929.

⁹ P. C. MAHANTI u. R. N. DAS GUPTA, Ind. Journ. Phys. Bd. 3, S. 467. 1929.

¹⁰ C. P. SMYTH u. W. N. STOOPS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 51, S. 3312. 1929.

¹¹ R. SÄNGER, Phys. ZS. Bd. 32, S. 21. 1931.

¹² VAN ARKEL u. SNOLK, Mitteilung an DEBYE, II. Nachtrag.

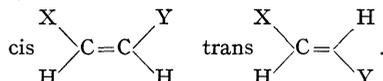
¹³ K. HÖJENDAHL, Dissert. Kopenhagen 1928; Phys. ZS. Bd. 30, S. 391. 1929.

¹⁴ J. ERRERA, Polarisation diélectrique. Paris 1928.

C-Atom befindliche Halogene haben, aufgeführt. Die Messungen sind so ausgewählt, daß die Mono- und Di-Verbindung womöglich von denselben Autoren gemessen ist, ferner ist öfters noch eine andere Messung zum Vergleich der Genauigkeit beigelegt. p_{starr} ist unter Vernachlässigung jeder Influenzwirkung durch Vektoraddition unter Annahme des Tetraederwinkels aus der Mono-Verbindung (Multiplikation mit $2 \cos \frac{109^\circ 30'}{2} = 1,15$) gewonnen, die letzte Spalte unter der gleichen Vernachlässigung der Influenz als $2 \cos \frac{\beta}{2} = \frac{p_{\text{Di}}}{p_{\text{Mono}}}$. Die Winkel sehen vernünftig aus, der Wert für Äthylenjodid ist sehr unwahrscheinlich, n-Propylchlorid ist strenggenommen (wegen der verschiedenen Influenz auf C—H infolge verschiedener Stellung) nicht mit 2,2-Dichlorpropan vergleichbar.

R. WIERL¹ (Ziff. 13 b) hat bei Methylchlorid mittels Elektroneninterferenz einen Cl—Cl-Abstand von 3,16 Å gegen 2,98 in CCl₄ gefunden (CCl 1,86 in CH₂Cl₂), der als Spreizung gedeutet werden muß² und 116° ergibt (WIERL schätzt 110° bis 115°), also zwar von derselben Größenordnung, aber kleiner als in der Tabelle; der Rest ist wohl Influenzeffekt. Nach den DEBYESchen Messungen mit Röntgenstrahlen³ (3,23 Å) wäre der Winkel $124 \pm 6^\circ$. Bei 1,2-Dichloräthan Cl₂HCCH₃ findet er 3,4 Å ($\approx 132^\circ$).

b) *Substituenten auf verschiedenen Seiten einer Doppelbindung.* Bei Äthylenverbindungen der Art XHC=CHY unterscheiden die Chemiker seit langem Cis- und Transverbindungen.



ERRERA⁴ hat die betreffenden Untersuchungen durchgeführt und gefunden, daß für die Dichlor-, Dibrom-, Dijodäthylene die von den Chemikern als trans-Form bezeichnete kein Dipolmoment hat, in Übereinstimmung mit der obigen Strukturformel. Von gemischten Halogenverbindungen zeigt die von den Chemikern als trans-Chlorbromäthylen bezeichnete das Dipolmoment 0 und beweist die Richtigkeit der Transbezeichnung, während die Kompensation zu Null auf der angenäherten Gleichheit des Chlor- und Brommomentes beruht. Dagegen hat die von den Chemikern als trans- bezeichnete Chlorjodverbindung ein höheres Moment als die sog. cis-Form. SACK⁵ vertritt den Standpunkt, daß die Dipolmessung die wahre Identifizierung gibt. Die Momente der cis-Formen sowie der noch nicht besprochenen gemischten Verbindungen sind in der folgenden Tabelle

Tabelle 13. Dipolmomente von Äthylendihalogeniden.

	$p_{\text{exp.}}$	$p_{\text{ber.}}$
cis-Dichloräthylen ClHC = CHCl	1,89, 1,74 ⁶	1,9
cis-Dibromäthylen BrHC = CHBr	1,35	
cis-Dijodäthylen JHC = CHJ	0,76	
cis-Chlorbromäthylen ClHC = CHBr	1,55	
„cis“-Chlorjodäthylen } ClHC = CHJ ⁷	{ 0,57	
„trans“-Chlorjodäthylen }	{ 1,27	

¹ R. WIERL, Ann. d. Phys. Bd. 8, S. 521. 1931; *Nachtrag bei der Korv.*: Ebenda Bd. 13, S. 453. 1932.

² H. STUART, Phys. ZS. Bd. 32, S. 793. 1931.

³ P. DEBYE, ZS. f. Elektrochem. Bd. 36, S. 612. 1930; L. BEWILOGUA, Dissert. Leipzig 1931.

⁴ J. ERRERA, Polarisation diélectrique I. c.; Phys. ZS. Bd. 27, S. 764. 1926.

⁵ H. SACK, *Ergebn. d. exakt. Naturwissensch.* Bd. VIII, S. 353. Berlin 1929; auch E. BERGMANN u. L. ENGEL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 8, S. 111. 1930. Anders J. ERRERA.

⁶ H. MÜLLER u. H. SACK, Phys. ZS. Bd. 31, S. 815. 1930.

⁷ J. ERRERA, Phys. ZS. Bd. 29, S. 689. 1928.

gegeben; die Messungen stammen, wo nicht anders angegeben, aus ERRERAS Buch. Unter $\phi_{\text{ber.}}$ ist die von EUCKEN und MEYER¹ unter Annahme des Tetraederwinkels berechnete Zahl zu finden, wobei das von ihnen benutzte Elementarmoment C—Cl $1,5 \cdot 10^{-18}$ ist.

Für gemischte Transverbindungen ist natürlich $\phi = \phi_1 - \phi_2$. Der Influenzeffekt ist nicht berücksichtigt.

DEBYE² und seinen Mitarbeitern ist es gelungen, mittels Röntgenstrahlen den Abstand der beiden Cl-Atome in Dichloräthylen zu messen; sie finden für cis 3,6 Å, für trans 4,1 Å. Würde man für cis den Abstand C—Cl zu 1,82 Å, den Winkel von C—Cl gegen die verlängerte Doppelbindung $110^\circ/2$ ansetzen, so folgt C=C zu 1,5 Å. Daraus würde für die trans-Form $\sqrt{3,6^2 + (2 \cdot 1,82 \sin 55^\circ)^2} = 4,65$ folgen. Demnach scheint in der cis-Form der Winkel zwischen den beiden CCl größer und C=C kleiner zu sein als angenommen, oder die Deutung der trans-Messung ist falsch.

30. Gewinkelte Substituenten in Benzol. Einige p-disubstituierte Benzole ergeben, wie schon in Ziff. 27 bemerkt, von Null verschiedene Momente. Daraus kann man, den in Ziff. 27 bezüglich der einfachen Substituenten gemachten Schluß umkehrend, schließen, daß hier die Dipole nicht in der Ringebene liegen.

Man kann dann nach EUCKEN und MEYER¹ sowie WOLF³ folgendermaßen vorgehen: Aus der monosubstituierten Verbindung (Phenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, Anilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) entnimmt man das Gesamtmoment der gewinkelten Gruppe. Aus einer Verbindung, enthaltend die gewinkelte Gruppe und eine einfache Gruppe (z. B. Cl) in Parastellung (z. B. p- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$, p-Chlorphenol) kann man dann den Winkel zwischen den Momenten, d. h. den Winkel zwischen der Ringebene und dem neu eingeführten Moment, nach der THOMSONSchen Formel berechnen:

$$\cos \varphi = \frac{\phi^2 - \phi_1^2 - \phi_2^2}{2\phi_1\phi_2}. \quad (29)$$

Die Messungen finden sich, gemeinsam mit solchen der o- und m-Verbindungen, in den Tabellen 14 und 15. Dort ist auch unter ϕ_{eben} das unter der Annahme, daß beide Momente in derselben Ebene liegen, berechnete Moment zu finden sowie der nach (29) folgende Winkel.

Daß das Moment der Gruppe OH nicht in der Richtung des Valenzstriches C—O liegt, ist schon darum sehr wahrscheinlich, weil H_2O dreieckig ist (Ziff. 61). Legt man das Moment vollständig in die Gruppe OH und nimmt an, daß der Winkel am O der Tetraederwinkel ist, so sollte man als Winkel zwischen dem Moment und C—O $180^\circ - 110^\circ = 70^\circ$ erwarten. Unter dieser Annahme von EUCKEN ist die letzte Spalte der Tabelle 15 berechnet.

Auch bei $-\text{NH}_2$ ist infolge der Pyramidenform von NH_3 ein gewinkeltes Moment zu erwarten (Ziff. 63), doch ist dieser Winkel infolge der Flachheit der Pyramide wohl klein, in Übereinstimmung mit den Resultaten. Influenzwirkungen sind bei p-Verbindungen wohl zu vernachlässigen.

Eine Anzahl weiterer Bestimmungen dieser Art stammt von BERGMANN, ENGEL und SANDOR^{4,5}.

¹ A. EUCKEN u. L. MEYER, Phys. ZS. Bd. 30, S. 397. 1929.

² P. DEBYE, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 142. 1930.

³ K. L. WOLF, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 3, S. 128. 1929.

⁴ E. BERGMANN, L. ENGEL u. S. SANDOR, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 10, S. 397. 1930.

⁵ *Nachtrag bei der Korr.*: J. W. SMITH, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 137, S. 154. 1932; J. DE VRIES u. W. H. RODEBUSH, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 2888. 1931.

Tabelle 14. Winkel von Schwefelverbindungen nach BERGMANN.

Monoverbindung	$\varphi_{\text{exp.}}$	Diverbindung	$\varphi_{\text{exp.}}$	Aktive Gruppe	
				Formel	\sphericalangle
Diphenylsulfid $\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}_6\text{H}_5$	1,47	p-Chlordiphenylsulfid $\text{ClC}_6\text{H}_5\text{—SC}_6\text{H}_5$	1,76	—S— C_6H_5	109°
Rhoda-benzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCN}$	3,59	p-Chlorrhoda-benzol $\text{ClC}_6\text{H}_5\text{—SCN}$	2,93	—S—CN	127°
Benzonitril $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CN}$	3,91	p-Brombenzonitril $\text{BrC}_6\text{H}_5\text{—CN}$	2,64	—CN	154°

31. Freie Drehbarkeit. Allgemeines. Die Resultate von Ziff. 29 beweisen, daß bei Doppelbindungen (und jedenfalls auch dreifachen) keine Drehung um diese möglich ist, wie es natürlich die Chemiker aus der Möglichkeit der Unterscheidung von cis- und trans-Form schon lange geschlossen hatten. Die Abwesenheit dieser Isomeren für 1,2-Dichloräthan $\text{ClH}_2\text{C—CH}_2\text{Cl}$ ist als Beweis für die freie Drehbarkeit um die einfache C—C-Bindung gedeutet worden. Der Beweis ist allerdings nicht schlüssig, es könnte auch sein, daß entweder ein sich sehr schnell einstellendes Gleichgewicht zwischen zwei oder mehreren Formen vorliegt oder daß überhaupt nur eine einzige Form sich bildet¹.

Es sei vorausgenommen, daß die augenblickliche Kenntnis dafür zu sprechen scheint, daß freie Drehbarkeit herrscht, wenn die beiden Dipole weit voneinander entfernt sind, dagegen Gleichgewicht mehrerer Formen, falls die aktiven Gruppen benachbart sind.

Zuerst seien Formeln für die Dipolmomente angegeben. Daß die Frage der Drehbarkeit darauf Einfluß hat, haben schon HÖJENDAHL² und WILLIAMS³ betont, der letztere hat auch in einfachen Fällen angenäherte Rechnungen angestellt. EUCKEN und MEYER⁴ haben hervorgehoben, daß jedes Modell extreme Lagen mit extremen Momentwerten hat. Falls das experimentelle Moment gleich einem der Extremwerte ist, beweist das, daß diese Extremlage allein auftritt.

L. MEYER⁵ hat die Rechnung für Dichloräthan $\text{H}_2\text{ClC—CClH}_2$ durchgeführt und findet, wenn ϑ der Winkel zwischen C—C und C—Cl ist, für den mittleren Beitrag zur Polarisation (die α sind nicht berechnete Koeffizienten)

$$\bar{p} = \frac{p_1^2}{3kT} (2 \sin \vartheta)^2 \left\{ 1 - \frac{\alpha_0}{kT} \frac{1 + \frac{\alpha_1}{kT} + \frac{\alpha_2}{(kT)^2} + \dots}{1 + \frac{\alpha'_1}{kT} + \frac{\alpha'_2}{(kT)^2} + \dots} \right\}. \quad (30)$$

Wenn die Temperatur hoch ist, ist die Rotation unbehindert, man erhält in Übereinstimmung mit WILLIAMS $\frac{p_1^2 (2 \sin^2 \vartheta)}{3kT}$. Dieser Fall ist zu erwarten, wenn die potentielle Energiedifferenz zwischen extremen Lagen kleiner ist als $\frac{1}{10} kT$. Ist diese Differenz der elektrostatischen Wechselwirkung von zwei Dipolen der Größenordnung $1 \cdot 10^{-18}$ zuzuschreiben, so muß deren Abstand $> 6 \text{ \AA}$ sein (Wechselwirkungsenergie $\propto \frac{p_1 p_2}{r^3}$), um die Wechselwirkung bei Zimmertemperatur belanglos zu machen. Bei tieferer Temperatur findet mehr und mehr Übergang in die stabilere Form bzw. Schwingung um diese statt; entsprechend muß man erwarten, daß bei Messung über einen weiten Temperaturbereich \bar{p} von T abhängt (mit sinkendem T abnimmt). Das hat MEYER auch bei Äthylen-

¹ A. WEISSBERGER u. R. SÄNGEWALD, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 9, S. 133. 1930.

² K. HÖJENDAHL, Dissert. Kopenhagen 1928; Phys. ZS. Bd. 30, S. 391. 1929.

³ J. W. WILLIAMS, Phys. ZS. Bd. 29, S. 684. 1928.

⁴ A. EUCKEN u. L. MEYER, Phys. ZS. Bd. 30, S. 397. 1929.

⁵ L. MEYER, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 8, S. 27. 1930.

chlorid in Hexan gefunden. O. FUCHS¹ hat eine Formel angegeben, die bei freier Drehbarkeit das resultierende mittlere Moment p zweier Gruppen p_1, p_2 zu berechnen gestattet, deren jede in freier Drehung einen Kegelmantel der Öffnung $2\alpha_1, 2\alpha_2$ beschreiben kann, während die Kegellachsen den Winkel ω einschließen. Es ist

$$p^2 = p_1^2 + p_2^2 + 2p_1p_2 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \omega. \quad (34)$$

Als Beispiele, die neue Resultate ergeben, seien die o- und m-Benzolabkömmlinge gegeben, deren einer Substituent gerade ist ($\alpha_1 = 0$), der andere gewinkelt ($\alpha_2 \neq 0$).

Dann ist für

$$\text{ortho } \omega = 60 \quad p^2 = p_1^2 + p_2^2 + p_1p_2 \cos \alpha_2, \quad (32)$$

$$\text{meta } \omega = 120 \quad p^2 = p_1^2 + p_2^2 - p_1p_2 \cos \alpha_2. \quad (32')$$

Für zwei gleiche Substituenten, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$

$$\text{ortho } p = p_1 \sqrt{2 + \cos^2 \alpha}, \quad (33)$$

$$\text{meta } p = p_1 \sqrt{2 - \cos^2 \alpha}, \quad (33')$$

$$\text{para } p = p_1 \sqrt{2} \sin \alpha. \quad (33'')$$

32. Benzolderivate. a) *Ortho- und Metaverbindungen mit einer geraden und einer gewinkelten Gruppe.* Formeln (33) und (33') gestatten nun die Berechnung der o- und m-Verbindungen zu den in Ziff. 30 behandelten p-Verbindungen. Es seien hier die Messungen von TIGANIK² an Aminien wiedergegeben, da sie alle in derselben Apparatur ausgeführt sind.

In der dritten Spalte sind die Winkel nach Formel (33), (33') berechnet. Sie ändern sich von Verbindung zu Verbindung. TIGANIK nimmt als Mittel $\alpha = 40^\circ$ und rechnet damit die letzte Spalte, während die vorletzte unter der Annahme „ebener“ Anordnung nach den Formeln der Ziff. 28 gerechnet ist. Natürlich stimmen die o-Verbindungen gar nicht, weil der Induktionseffekt (Ziff. 28) nicht berücksichtigt wurde, für m- und p-Verbindungen dagegen stimmen die beiden letzten Spalten etwa gleich gut. Die endgültige Entscheidung für die Winkelung liegt in der letzten Zeile (s. Ziff. 30).

Tabelle 15. Dipolmomente von Aminien nach TIGANIK.

Verbindung	$p_{\text{exp.}}$	Winkel ber.	$p_{\text{ber. eben}}$	$p_{\text{ber. } 40^\circ}$
Anilin $C_6H_5NH_2$	1,52			
o-Toluidin	1,58		1,74	1,71
m-Toluidin $CH_3C_6H_4NH_2$	1,44	49°	1,37	1,42
p-Toluidin	1,31	51°	1,15	1,25
o-Chloranilin $ClC_6H_5NH_2$	1,77		1,54	1,71
m-Chloranilin	2,66	10,5°	2,67	2,56
p-Chloranilin	2,97	31°	3,08	2,89
o-Bromanilin $BrC_6H_4NH_2$	1,77		1,53	1,69
m-Bromanilin	2,65	imag.	2,64	2,54
p-Bromanilin	2,99	23°	3,05	2,87
o-Nitranilin $NO_2C_6H_4NH_2$	4,25		3,47	3,67
m-Nitranilin	4,94	} imag.	4,91	4,76
p-Nitranilin	6,4		5,5	5,2
o-Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$	1,44		2,63	2,44
m-Phenylendiamin	1,79	38,5°	1,52	1,81
p-Phenylendiamin	1,56	46,5°	0	1,38

¹ O. FUCHS, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 14, S. 339. 1931.

Nachtrag bei der Korr.: Für mehr als zwei drehbare Dipole C. T. R. ZAHN, Phys. ZS. Bd. 33, S. 400, 525. 1932.

² L. TIGANIK, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 14, S. 135. 1931.

Eine weitere Gruppe von einheitlichen Messungen stammt von WILLIAMS. Sie sind mit einigen anderen in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle 16. Dipolmomente von substituierten Phenolen, Äthern.

	$\mu_{\text{exp.}}$	$\mu_{\text{ber. eben}}$	Winkel	$\mu_{\text{ber. } 70^\circ}$
Phenol ¹ C ₆ H ₅ OH	1,74			
o-Chlorphenol ² ClC ₆ H ₄ OH	1,43	1,66	imag	2,14
m-Chlorphenol ²	2,17	2,86	106°	2,52
p-Chlorphenol ²	2,68	3,30	71°	2,70
o-Bromphenol ² BrC ₆ H ₄ OH	1,36	1,65	imag.	2,14
p-Bromphenol ²	2,86	3,27	58°	2,67
o-Nitrophenol ² NO ₂ C ₆ H ₄ OH	3,10	3,45	imag.	4,06
m-Nitrophenol ²	3,90	5,04	112	4,59
p-Nitrophenol ²	5,05	5,71	61	4,84
Anisol ³ C ₆ H ₅ OCH ₃	1,23			
p-Nitranisol ⁴ NO ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃	4,36	5,20	80°	3,77

Für m und p wurde angenommen, daß das Sauerstoffende von OH negativ, das H-Ende positiv ist (Moment der p-Verbindung größer als bei Phenol!). Die letzte Spalte ist unter der Annahme eines Winkels von 110° am Sauerstoff, d. h. eines Winkels von 70° zwischen OH und der Ringebene berechnet. Derselbe Ansatz ist auch bei der OCH₃-Gruppe gemacht.

Im ganzen ist die Übereinstimmung ziemlich schlecht. Ob die Wahl einer festen Lage die Sachlage verbessern würde, steht dahin. Wenigstens bei den Orthoverbindungen ist Berücksichtigung der Influenzwirkung nötig.

b) *Verbindungen mit zwei gewinkelten Gruppen.* In der Existenz von Paraverbindungen mit zwei gleichen Substituenten, deren Moment von Null verschieden ist, liegt der stärkste Beweis der Winkelung. In Tabelle 15 ist p-Phenylen-diamin aufgeführt. Hätten die beiden Amingruppen ihren Dipol in der Ringebene oder, falls sie gewinkelt sind, stünden sie in „Trans“-stellung, so müßte das Moment 0 sein. Die Genauigkeit reicht allerdings nicht aus, zu entscheiden, ob sie in „Cis“-stellung sind oder sich frei drehen. Einige andere Messungen² und ihre Berechnung unter Annahme freier Drehbarkeit enthält die folgende Tabelle. Die letzte Spalte ist unter der Annahme eines Winkels von 40° für NH₂ und 70° (Tetraeder) für OCH₃ gerechnet.

Tabelle 17. Dipolmoment von Benzolderivaten mit zwei verschiedenen gewinkelten Gruppen².

	$\mu_{\text{exp.}}$	$\mu_{\text{ber. eben}}$	$\mu_{\text{ber.}}$
m-Aminophenol NH ₂ C ₆ H ₄ OH	1,83 · 10 ⁻¹⁸	1,66 · 10 ⁻¹⁸	2,17
o-Anisidin NH ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃	1,50	2,38	2,08
p-Anisidin	1,80	0,29	1,70

p-Xylylendichlorid H₂ClC—C₆H₄—CClH₂ hat⁵ ein Moment von 2,23 · 10⁻¹⁸. Bei freier Drehbarkeit berechnet sich in guter Übereinstimmung $\frac{1}{3} \cdot 1,68 = 2,24$ bzw. $\frac{1}{3} \cdot 2,02 = 2,67$, je nachdem man den Wert von Methyl- oder Äthylchlorid zugrunde legt.

¹ DEBYE, Nachtrag II.

² J. W. WILLIAMS u. J. M. FOGELBERG, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 52, S. 1356. 1930.

³ H. L. DONLE u. G. VOLKERT, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 8, S. 60. 1930.

⁴ K. HÖJENDAHL, Dissert. Kopenhagen 1928; Phys. ZS. Bd. 30, S. 391. 1929.

⁵ A. WEISSBERGER u. R. SÄNGEWALD, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 12, S. 399. 1931.

BERGMANN und ENGEL dagegen¹ legen auch bei Benzolderivaten und bi-zyklischen Verbindungen die Gruppen unter einem bestimmten Winkel fest, eine Annahme, die WEISSBERGER² für sehr unwahrscheinlich hält.

33. Aliphatische Verbindungen mit zwei gewinkelten Gruppen. Während bei Benzolverbindungen die Entfernung zwischen den Substituenten außer bei Orthostellung so groß ist, daß die freie Drehbarkeit wohl vorhanden ist, ist das bei aliphatischen Verbindungen nur bei langen Ketten der Fall, in welchen die beiden Substituenten weit voneinander entfernt sind. Für diesen Fall hat EBERT³ hervorgehoben, daß bei gänzlich voneinander unabhängiger Orientierung (ideal entkoppelt) die Polarisation sich so verhalten muß, als ob zwei unabhängige Moleküle vorhanden wären, mittlere Polarisation $= \frac{p_1^2}{3kT} + \frac{p_2^2}{3kT}$, d. h.

$$\bar{p}^2 = p_1^2 + p_2^2, \quad (34)$$

mit anderen Worten, die beiden Momente stehen im Durchschnitt aufeinander senkrecht. Sind die beiden Gruppen gleich, so ist

$$p = p_1 \sqrt{2}. \quad (34')$$

Ideale Entkoppelung tritt bei genügend langen Ketten, die aus C—C-Bindungen unter dem Tetraederwinkel bestehen, ein, entweder wenn freie Drehbarkeit vorliegt oder wenn jede mögliche Anordnung als Isomere in gleicher Wahrscheinlichkeit auftritt.

EBERT und HÖJENDAHL⁴ haben das von SMYTH⁵ untersuchte Material daraufhin angesehen und finden, daß z. B. Dekamethyldibromid $\text{Br}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{Br}$ ein Moment von $2,74 \cdot 10^{-18} = \sqrt{2} \cdot 1,93 \cdot 10^{-18}$ hat, in vernünftiger Übereinstimmung mit dem Wert 1,83 für $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (Tab. 9). Ähnliches gilt auch für die Äthylester der Oxalsäurereihe, verglichen mit denen der Fettsäurereihe, für⁶ Trikosan- 8,16-dion $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6\text{CO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ mit $3,6 \cdot 10^{-18} = \sqrt{2} \cdot 2,55$ verglichen mit 2,79 für Keton.

Wenn es sich dagegen um benachbarte Gruppen handelt, so sprechen zahlreiche Gründe für die Existenz von Isomeren an Stelle freier Drehbarkeit⁷.

DEBYE⁸ hat bei 1,1-Dichloräthan $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ mittels Röntgenstrahlen anfangs nur eine Entfernung gefunden, 4,4 Å, nahe gleich dem Abstand im trans-Dichloräthylen (Ziff. 13); allerdings scheinen neuere Messungen eine Verteilung

¹ E. BERGMANN u. L. ENGEL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 8, S. 111. 1930.

² A. WEISSBERGER, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 12, S. 408. 1931; K. L. WOLF, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 18, S. 465. 1932.

³ L. EBERT, Dipolmoment und chemische Struktur. Leipziger Votr. 1929, S. 63.

⁴ L. EBERT u. K. HÖJENDAHL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 15, S. 74. 1931.

⁵ C. P. SMYTH u. W. S. WALLS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 527, 2115. 1931; C. P. SMYTH u. S. E. KAMERLING, ebenda S. 2988.

⁶ E. WALDSCHMIDT, Dissert. Würzburg 1930.

Nachtrag bei der Korr.: Lange Ketten: C. P. SMYTH u. W. S. WALLS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 54, S. 2261. 1932; Abhängigkeit des p von T : E. W. GREEN u. J. W. WILLIAMS, Phys. Rev. Bd. 42, S. 119. 1932; C. T. R. ZAHN, Phys. Rev. Bd. 40, S. 291. 1932; Winkel an O $\infty 120^\circ$, an S $\infty 148^\circ$: C. P. SMYTH u. W. S. WALLS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 54, S. 3230. 1932; Andere Messungen: E. BERGMANN, L. ENGEL u. H. A. WOLFF bzw. H. HOFFMANN, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 17, S. 81, 92. 1932; E. BERGMANN u. M. TSCHUDNOWSKY, ebenda S. 100, 107, 116; H. DOULE u. K. A. GEHRKENS, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 18, S. 316. 1932; C. P. SMYTH u. W. S. WALLS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 54, S. 1854. 1932.

⁷ K. L. WOLF, in „Molekülstruktur“. Leipziger Votr. 1931, S. 1.

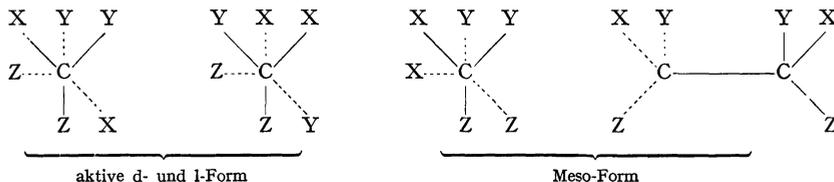
⁸ P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 31, S. 142. 1930.

über einen Wertbereich aufzuzeigen. WIERL¹ glaubte, zwei Abstände mittels Elektronenbeugung zu finden, $4,4 \pm 0,1$ (trans) und $3,2 \pm 0,1$ (cis).

Die spezifische Wärme von Äthan ist von WAGNER² untersucht worden. Nach HEUSE³ ist bei -82°C nach Umrechnung auf den idealen Gaszustand $C_v = 8$ cal/grad, so daß für innere Freiheitsgrade $\approx R$ übrigbleibt. Er schließt daraus, daß bei dieser Temperatur Äthylen C_2H_4 noch keine innere spezifische Wärme hat, darauf, daß die Schwingungen innerhalb der CH_3 -Gruppen bei dieser Temperatur noch keine Rolle spielen und daß der Unterschied zwischen Äthan und Äthylen in der Möglichkeit einer Rotation bzw. „Drillungs“schwingung um die einfache C—C-Bindung liegen muß. Ganz überzeugend ist der Schluß nicht, da sowohl die Valenz- als auch die Biegungsschwingung der beiden CH_3 -Gruppen gegeneinander (s. Ziff. 68) niedrigere Frequenz haben werden als die entsprechenden Schwingungen der CH_2 -Gruppen in Äthylen. Gibt man aber den Schluß zu, so entscheidet der Wert R für Drillungsschwingung gegen freie Drehung, die $R/2$ geben sollte.

Eine weitere Methode, die auf HASSEL⁴ und WOLF⁵ zurückgeht, vergleicht die Dipolmomente der optisch aktiven und der Mesoform bestimmter Moleküle, z. B. der Weinsäure $\text{HOOC} \cdot \text{H} \cdot \text{OHC} - \text{COH} \cdot \text{H} \cdot \text{COOH}$.

Sei allgemein eine Verbindung $\text{XYZC} - \text{CZYX}$ gegeben, so wird sie in drei Formen mit verschiedenen optischen Eigenschaften existieren, den beiden optisch aktiven d- und l-Formen (rechts- und linksdrehend) und der inaktiven Meso-Form. Die drei Gruppen werden ungefähr (bei einfachen Gruppen) in einer auf die C—C-Achse senkrecht liegenden Ebene liegen. Längs der C—C-Achse gesehen, hat man dann (die punktierten Valenzstriche gehören zur anderen XYZC-Gruppe)



Man sieht nun ohne weiteres, da sich die aktiven von der Meso-Form nur durch Verkehrung der Reihenfolge XYZ in einer der beiden Gruppen unterscheiden, daß bei freier Drehbarkeit alle Dipolmomente gleich sein müssen (die beiden aktiven Formen sind untereinander jedenfalls gleich). Das ist nun nicht der Fall, so daß (bis auf kleine Schwingungen) die Gruppen festliegen.

In der folgenden Tabelle 18 (WOLF) ist Y stets H, während X und Z variieren.

Bei geradlinigen Gruppen sollte in der trans-Lage der Meso-Form $\rho = 0$ sein. In der Tat ist es bei Stilbenchlorid klein; ob der Rest 1,25 auf Schwingungen zurückzuführen ist, ist unbekannt.

Aber auch bei den anderen Verbindungen mit geneigten Gruppen hat die Meso-Form das kleinere Moment (kleinere potentielle Energie der trans-Form), außer bei der erstgenannten Verbindung.

Bei den aktiven Molekülen dieser Art mag man etwa auf drei mögliche Ruhelagen für jede Form rechnen (etwa unter Festhaltung einer Gruppe XYZC Drehen

¹ R. WIERL, Phys. ZS. Bd. 31, S. 366. 1930.

² C. WAGNER, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 14, S. 166. 1931; s. auch L. EBERT, l. c.

³ W. HEUSE, Ann. d. Phys. Bd. 59, S. 86. 1919.

⁴ O. HASSEL, ZS. f. Elektrochem. Bd. 36, S. 735. 1930; O. HASSEL u. E. NAESHAGEN, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 14, S. 232. 1931.

⁵ K. L. WOLF, Trans. Faraday Soc. Bd. 26, S. 315, 351. 1930; K. L. WOLF u. W. BODENHEIMER, ZS. f. phys. Chem. Bodenst.-Festband S. 620. 1931.

Tabelle 18. Dipolmomente optisch aktiver Moleküle.

X	Z	$p \cdot 10^{18}$				
		optisch aktiv	Meso			
OH	COOC ₂ H ₅ ¹	3,10		3,66	Weinsteinsäurediäthylester	
OH	COOCH ₃ ¹	2,94			Weinsteinsäuredimethylester	
OCH ₃	COOC ₂ H ₅ ¹	3,74		3,34	Dimethoxybernsteinsäurediäthylester	
OCH ₃	COOCH ₃ ¹	3,20		2,90	Dimethoxybernsteinsäuredimethylester	
Cl	COOCH ₃ ²	2,93		2,47	Dichlorbernsteinsäuredimethylester	
OH	C ₆ H ₅	2,65 ²	2,67 ³	2,31 ²	2,05 ³	Isohydrobenzoin und Hydrobenzoin
Cl	C ₆ H ₅ ³		2,75		1,25	Stilbenchlorid

der anderen in drei verschiedene Lagen). Bei tiefer Temperatur ist davon nur diejenige kleinster potentieller Energie vorhanden, bei höherer treten alle drei im Gleichgewicht nach der MAXWELL-BOLTZMANNschen Formel auf. So hat LUCAS⁴ die Tatsache erklärt, daß das Drehvermögen von der Temperatur abhängt. Er findet ferner, daß für das Auftreten des (experimentell bei den Weinsteinsäureestern gefundenen)⁵ Maximums (mindestens) drei Zustände verschiedenen Drehvermögens vorhanden sein müssen.

Eine weitere wichtige Erscheinung ist die Änderung des Dipolmomentes mit der Temperatur. Während bei tiefer Temperatur nur Schwingung um die stabilste Ruhelage möglich ist, erscheinen bei höherer Temperatur, wie eben erwähnt, weniger stabile Ruhelagen, dann ungleichförmige und endlich bei sehr hoher Temperatur fast gleichförmige Rotation. Diesen letzteren Übergang gibt MEYERS Formel, Ziff. 31, wieder.

SÄNGER⁶ hat das gasförmige 1,2-Dichloräthan untersucht. Er findet im Temperaturbereich 333° bis 453° abs. ein merklich konstantes $p \approx 1,2 - 1,4 \cdot 10^{-18}$. Die trans-Form würde 0 ergeben, volle Drehbarkeit (Ziff. 31) $2,4 \cdot 10^{-18}$. Dichloräthylen, Ziff. 29 hat 1,89. Das Resultat ist also nicht erklärlich.

MEYER⁷ hat die Messungen in Lösungen ausgeführt und findet in Benzol (279° bis 324°) Konstanz, dagegen bei Zyklohexan (200° bis 314° abs.) Zunahme von p mit der Temperatur, die er als die gesuchte Erscheinung deutet. Demnach schiene also das Lösungsmittel Einfluß auf die Drehbarkeit, d. h. auf die Energiedifferenzen in verschiedenen Orientierungen, zu haben⁸ (Komplexbildung mit dem Lösungsmittel?).

Nach SMYTH und seinen Mitarbeitern⁹ ändert sich das Dipolmoment folgender Stoffe mit der Temperatur: Diäthylsuccinat, Dichloräthylen ClHC=CHCl, Dibromäthylen BrHC=CHBr, Chlorbromäthylen ClHC=CHBr.

¹ W. BODENHEIMER, Dissert. Kiel 1932.

² O. HASSEL u. E. NAESHAGEN, ZS. f. Elektrochem. Bd. 36, S. 736. 1930; ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 14, S. 232. 1931; Chem. Zentralbl. 1931 I, S. 893.

³ A. WEISSBERGER u. R. SÄNGEWALD, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 9, S. 133. 1930; Bd. 12, S. 399. 1931.

⁴ R. LUCAS, Trans. Faraday Soc. Bd. 26, S. 418. 1930; Ann. de phys. (X) Bd. 9, S. 381. 1928.

⁵ T. S. PATTERSON, Journ. chem. soc. London Bd. 109, S. 1139. 1916; R. DESCAMP, Thèse Bruxelles 1928.

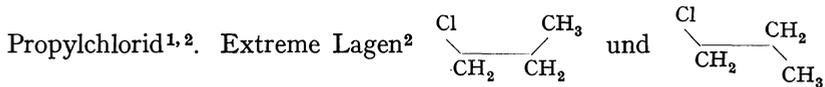
⁶ R. SÄNGER, Phys. ZS. Bd. 32, S. 21. 1931.

⁷ L. MEYER, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 8, S. 27. 1930; Phys. ZS. Bd. 32, S. 260. 1931.

⁸ Siehe auch H. M. SMALLWOOD, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 19, S. 242. 1932.

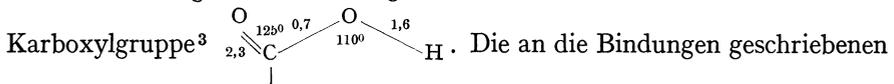
⁹ C. P. SMYTH u. W. S. WALLS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 527. 1931; C. P. SMYTH u. S. E. KAMERLING, ebenda S. 2988; C. P. SMYTH, R. W. DORNE u. E. B. WILSON jr., ebenda S. 4242.

Andere Moleküle, für die sich Aussagen machen lassen, sind:



Das konstante C—Cl-Moment induziert in der endständigen CH₃-Gruppe Momente, die in der ersten Lage dem ursprünglichen Moment entgegenwirken, in der zweiten es unterstützen.

Vergleicht man dieses Molekül mit Äthylchlorid, $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$, so würde bei fester erster Lage das Moment des Propylchlorids kleiner, bei fester zweiter Lage größer sein als im Äthylchlorid, bei freier Drehbarkeit etwa gleich. Gefunden sind die Werte¹: Propylchlorid $2,04_0 \cdot 10^{-18}$; Äthylchlorid $2,02_0 \cdot 10^{-18}$. Daraus schließt SÄNGER auf freie Drehbarkeit. Allerdings scheint zweifelhaft, ob der Unterschied auf so große Entfernung noch merkbar ist.



Zahlen bedeuten Momente, die für OH von Wasser, für C—O von Äther, für C=O von Azeton übernommen sind. Die Winkelgrößen sind auch angemerkt. Diese Form sollte $\mu = 1,1 \cdot 10^{-18}$ haben. Freie Rotation des OH würde $3,5 \cdot 10^{-18}$ liefern. Das Experiment⁴ führt zu $1,2 \cdot 10^{-18}$ und zeigt daher, daß hier die Kräfte stark genug sind, die Anordnung vollkommen festzulegen. In der Tat schätzt MEYER aus der Wechselwirkung zwischen den Dipolen, daß erst bei einer Temperatur von mehreren 1000° freie Rotation vorhanden ist.

BERGMANN und ENGEL sind der Ansicht, daß in Derivaten der Art XH₂C—CH₂X im wesentlichen nur eine feste Lage möglich ist, die durch Verdrehung um etwa 130° aus der cis-Lage hervorgeht⁵.

34. Energie der Wechselwirkung. Es ist bekannt, daß die Verbrennungswärmen organischer Verbindung nahe additiv sind (s. Artikel GRIMM und WOLFF). Kleine Abweichungen sind schon von FAJANS⁶ auf Wechselwirkungen benachbarter Gruppen zurückgeführt worden. STUART⁷ hat auf diesem Wege eine systematische Untersuchung der disubstituierten Benzole mit Hilfe der in den Int. Crit. Tables⁸ gegebenen, kritisch gemittelten Zahlen angestellt.

Die Grundlage sind folgende Zahlen.

Tabelle 19. Verbrennungswärme gasförmiger Stoffe.

Stoff	Benzol	Toluol	Phenol	Benzoesäure	Anilin	Nitrobenzol	Fluorbenzol
Formel	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ NH ₂	C ₆ H ₅ NO ₂	C ₆ H ₅ F
kcal/Mol . . .	790,8	944	743,8	786,7	821	749	754,8
Differenz gegen Benzol. . . .		153,2	-47,0	-4,1	30,2	-41,8	-36,0

¹ R. SÄNGER, Phys. ZS. Bd. 32, S. 21. 1931.

² H. STUART, Phys. ZS. Bd. 31, S. 80. 1930.

³ L. MEYER, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 8, S. 27. 1930.

⁴ K. L. WOLF, Phys. ZS. Bd. 31, S. 227. 1930.

⁵ E. BERGMANN u. L. ENGEL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 8, S. 111. 1930; Bd. 15, S. 85. 1931; Phys. ZS. Bd. 32, S. 263. 1931; dagegen A. WEISSBERGER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 12, S. 408. 1931; Bd. 15, S. 97. 1931.

⁶ K. FAJANS, ZS. f. phys. Chem. Bd. 99, S. 395. 1921.

⁷ H. STUART, Phys. Rev. Bd. 38, S. 1372. 1931.

⁸ International Critical Tables Bd. V. New York 1929; nach M. S. KHARASH, Journ. Res. Bureau of Stand. Bd. 2, S. 359. 1929.

Wäre keine Wechselwirkung zwischen Substituenten vorhanden, so sollten die Differenzen additiv sein, d. h. z. B. die Differenz Nitrophenol $C_6H_4NO_2OH$ – Benzol = Phenol C_6H_5OH – Benzol + Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ – Benzol.

Die Resultate zeigt folgende Tabelle.

Tabelle 20. Verbrennungswärmen von disubstituierten Benzolen.

Stoff	Xylol	Nitrotoluol	Nitrophenol	Fluornitrobenzol
Formel	$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_4(CH_3)NO_2$	$C_6H_4OHNO_2$	$C_6H_4FNO_2$
kcal/Mol ber. additiv .	1097,2	902,2	702	713
exp. — ber. ortho . . .	3,5	4,8		3,5
meta	1,0	0,8		2,5
para	0,5	–0,2	–1	1,5
Diff. theor. {	o	–1	–2,8	3,2
	m	0	–0,1	2,7
	p	0	–0,1	1,7

Stoff	Nitrobenzoesäure	Nitroanilin	Dinitrobenzol	Trinitrobenzol
Formel	$C_6H_4NO_2COOH$	$C_6H_4NO_2NH_2$	$C_6H_4(NO_2)_2$	$C_6H_3(NO_3)_3$
kcal/Mol ber. additiv .	744,9	779,2	707,2	665,4
exp. — ber. ortho . . .	7,8		12,8	1, 3, 5 (sym.) 17,1
meta	–0,3		5,5	
para	2,9	–2,2	5,3	1, 2, 4 (asym.) 24,6
Diff. theor. {	o		5,5	
	m		6,3	sym. 18,1
	p	–1,4	4,7	asym. 16,5

In dieser Tabelle gibt die zweite Zeile die nach der Additivitätsregel berechneten Verbrennungswärmen (keine gegenseitige Beeinflussung der Substituenten), die nächsten drei Zeilen die Differenz zwischen den gemessenen Zahlen und den berechneten der vorigen Zeile, also die gegenseitige potentielle Energie der Substituenten (minus der gegenseitigen potentiellen Energie der substituierten H-Atome + der gegenseitigen potentiellen Energie, die zwischen dem einfachen Substituenten und dem durch den anderen ersetzten H-Atom geherrscht hat, diese werden vernachlässigt). Werte unter 1 kcal sind innerhalb der Beobachtungsfehler, also die für p- und m-Xylol, Nitrotoluol und p-Nitrophenol.

Die Wechselwirkung führt STUART auf vier Einflüsse zurück:

1. Direkte elektrostatische Wechselwirkung der Dipole.
2. Influenzeffekte, und zwar Influenzeffekte der Substituenten aufeinander und auf den Ring. Die letzteren sind zwar additiv, soweit die Momente in Betracht kommen, nicht aber in bezug auf die Energie ($p^2!$).
3. Dispersionseffekt, d. h. die VAN DER WAALSSche Anziehung nach LONDON (Ziff. 86ff.).
4. Evtl. bei Orthoverbindungen Einfluß von Abstoßungskräften (sterische Hinderung). Das ist natürlich nicht nur (sogar im allgemeinen nur zum kleineren Teil) das Potential der Abstoßungskräfte, sondern auch die potentielle Energie der „Verbiegung des Valenzstriches“.

Die Effekte 1, 2, 3 berechnet STUART unter folgenden Annahmen:

Abstand C—C im Ring 1,4 Å, Abstand C—C des Substituenten 1,5 Å, C—N 1,44 Å, C—F 1,6 Å.
Abstand C—NO₂ Dipol 1,84 Å, Abstand C—F Dipol 1,4 Å.

Das Resultat findet sich in folgender Tabelle 21.

Unter Induktion ist natürlich nur der nichtadditive Teil eingetragen. Die Summen sind in Tabelle 20 am Ende als Diff. theor. eingetragen. Außer

Tabelle 21. Theoretische Wechselwirkungsenergien von Substituenten.

Verbindung	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂			C ₆ H ₄ CH ₃ NO ₂			p-C ₆ H ₄ NO ₂ NH ₂	C ₆ H ₄ FNO ₂			C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂			C ₆ H ₃ (NO ₂) ₃	
	o	m	p	o	m	p		o	m	p	o	m	p	asymm.	symm.
Dipolwechselwirkung	0	0	0	-0,8	-0,1	-0,1	-0,6	3,2	0,8	0,5	7,7	1,8	1,6	10,8	5,3
VAN DER WAALS . . .	-1,0	0	0	-1,6	0	0	0	-1,7	0	0	-1,9	0	0	-1,9	0
Induktion der Subst.	0	0	0	-0,4	0	0	0	-0,2	0	0	-1,0	0	0	-1,0	0
Induktion im Ring .	0	0	0	0	0	0	-0,8	0,9	1,9	1,2	0,7	4,5	3,1	8,6	12,8
Summe	-1,0	0	0	-2,8	-0,1	-0,1	-1,4	3,2 ¹	2,7	1,7	5,5	6,3	4,7	16,5	18,1

bei den Orthoverbindungen und beim unsymmetrischen Trinitrobenzol stimmen die theoretisch berechneten Wechselwirkungsenergien mit der experimentellen (Differenz gemessen — additiv berechnet) innerhalb 1 kcal, also innerhalb der Fehlergrenze überein, was angesichts der Vereinfachungen eigentlich erstaunlich ist. Den Unterschied zwischen den experimentellen und den in Tabelle 21 berechneten Wechselwirkungsenergien deutet STUART als Wechselwirkungsenergie der sterischen Hinderung.

Tabelle 22.

Wechselwirkungsenergie der sterischen Hinderung benachbarter Gruppen.

	o-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	o-C ₆ H ₄ CH ₃ NO ₂	o-C ₆ H ₄ FNO ₂	o-C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	asymm. C ₆ H ₃ (NO ₂) ₃
kcal/Mol	4,5	7,6	0,3	7,3	8,1

Der Vergleich der Gesamtwechselwirkungen von mehrfach mit Methyl substituiertem Benzol ergibt ferner, daß die Wechselwirkung für jedes Paar benachbarter CH₃ ungefähr gleich ist. Hierbei ist zu beachten, daß nach LONSDALE (Ziff. 9) im Hexamethylbenzol alle sechs CH₃-Gruppen in der Ringebene liegen.

Tabelle 23. Wechselwirkungsenergie von benachbarten Methylgruppen.

	o-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	1, 2, 4, 5-C ₆ H ₂ (CH ₃) ₄	C ₆ H(CH ₃) ₅	C ₆ (CH ₃) ₆
kcal/Mol	4,5	4,5 ∞ 2 · 3	11,2 ∞ 4 · 3	18,9 ∞ 6 · 3

In einer weiteren Arbeit² untersucht STUART die Wechselwirkung in aliphatischen Verbindungen. Unter der Annahme von $p = 1,5 \cdot 10^{-18}$ für die C—Cl-Bindung, lokalisiert in $\frac{1}{8}$ des C—Cl-Abstandes von Cl, und einer Verlegung der Polarisation in die Mitte der C=C-Bindung, findet er für ClHC=CHCl

Tabelle 24. Wechselwirkung in Dichloräthylen in kcal/Mol.

	Dipoleffekt	VAN DER WAALS	Induktionseffekt	Summe
cis	1,2	-0,7	-1,1	-0,6
trans	0,7	-0,2	0	0,5

Die cis-Form ist also stabiler, in Übereinstimmung mit dem Befund von EBERT und BÜLL³, daß sie im Gleichgewicht im Überschuß vorhanden ist (bei 300° 63%:37%; aus obigen Zahlen ergibt sich $\ln \frac{K_2}{K_1} \approx \frac{1100}{2.573} \approx 1$, $\frac{K_2}{K_1} \approx 2,7$).

Bei Dichloräthan ist die Polarisierbarkeit der C—C-Bindung so viel kleiner als die der Doppelbindung des Äthylens, daß sich die Verhältnisse umkehren. Zudem würde das Modell bei Tetraederwinkeln und einem C—C-Abstand von 1,5 Å die Chloratome in cis-Lage auf einen Abstand von 2,8 Å bringen, wo schon sterische Hinderung eintritt.

¹ Hier liegt offenbar ein Druckfehler bei STUART vor.

² H. STUART, Phys. ZS. Bd. 32, S. 793. 1931.

³ L. EBERT u. R. BÜLL, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 152, S. 451. 1931.

STUART diskutiert ferner mit Hilfe der Stärke der Biegungskräfte (Ziff. 54, 68) die Energie, die zu 10° Verbiegung nötig ist, und findet sie 1 bis 4 kcal, so daß er außer bei COOH stärkere Verbiegungen für ausgeschlossen hält.

35. Rotation in Kristallen. Wie schon in Ziff. 22 bemerkt, hat ERRERA¹ auch bei Eis anomale Dispersion gefunden. Die Dielektrizitätskonstante steigt bei -5° von etwa 6 bei 20 km Wellenlänge zu etwa 70 (fast der Wert für Wasser) bei 450 km. Bei tieferen Temperaturen findet der Anstieg bei längeren Wellenlängen statt. Nach DEBYE² ist die Form der Kurven ähnlich denen einer Flüssigkeit mit sehr langer Relaxationszeit. DEBYE findet als die Größenordnung der Zeit, innerhalb deren ein Molekül bei Eis von -2° C umklappt, $2,2 \cdot 10^{-6}$ sec, für -5° $2,7 \cdot 10^{-6}$, für -22° $18 \cdot 10^{-6}$ sec. In festem HCl steigt³ bei $\lambda = 100$ m ϵ von 2,6 zu 10 im Temperaturgebiet von 85 bis 120° abs.

Andere Beweise für die Möglichkeit der Rotation im Kristall in gewissen Fällen sind: Bei Kondensation zum festen Kristall und Wiederverdampfung von Wasserstoff bleibt das Verhältnis von Ortho- und Parawasserstoff erhalten.

Der Dampfdruck von kristallisiertem Wasserstoff ist so, daß das statistische Gewicht von Para- zu Orthowasserstoff im Kristall dasselbe ist wie im Gas⁴. Da bei diesen tiefen Temperaturen jeweils nur die niedrigste Rotationsquantenzahl dieser Zustände vorhanden ist (1 bzw. 2), ist das Verhältnis 1 : 9. Wäre dagegen im festen Zustand keine Rotation vorhanden, so müßte dort das Verhältnis das der Elektronenspingewichte allein sein, also 1 : 3.

Man muß erwarten, daß auch hier, wie bei Gasmolekülen, die Rotation bei tiefer Temperatur in eine Schwingung um eine Ruhelage übergeht. Eine quantitative Theorie ist von PAULING⁵ entwickelt und von STERN⁶ verfeinert worden. Beide setzen als potentielle Energie, die der Drehung entgegenwirkt, an:

$$E_{\text{rot}} = E_0(1 - \cos 2\vartheta). \quad (35)$$

Im Fall der Schwingung um eine Ruhelage ist die Schwingungszahl

$$(\pi\omega_0)^2 = \frac{E_0}{[J]}, \quad (36)$$

wo $[J]$ das Trägheitsmoment des Moleküls ist. Ist n die Quantenzahl, so herrscht

$$\left. \begin{array}{l} \text{für } n + 1 < \frac{2\pi}{h} \sqrt{[J]E_0} \quad \text{die Schwingung,} \\ \text{für } n + 1 > \frac{2\pi}{h} \sqrt{[J]E_0} \quad \text{die Rotation.} \end{array} \right\} \quad (37)$$

PAULING schätzt ω_0 , indem er es ungefähr gleich der aus der spezifischen Wärme des Kristalles folgenden einheitlichen Schwingungszahl für fünf Freiheitsgrade setzt.

Für unsymmetrische Moleküle ersetzt PAULING 2ϑ durch ϑ , was einen Faktor 2 auf der rechten Seite von (37) bedeutet. Es ergibt sich, daß H_2 im Kristall

¹ J. ERRERA, Journ. de phys. et le Radium (VI) Bd. 5, S. 304. 1924; J. GRANIER, C. R. Bd. 179, S. 1314. 1924.

² P. DEBYE, Polare Moleküle. Leipzig 1929.

³ R. M. CONE, G. H. DENISON u. J. D. KEMP, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 1278. 1931.

⁴ K. BONHOEFFER u. P. HARTECK, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 4, S. 113. 1929; W. F. GIAUQUE u. H. L. JOHNSTON, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 3221. 1928; T. E. STERN, Proc. Roy. Soc. London Bd. 130, S. 367. 1930; Bd. 133, S. 303. 1931; R. H. FOWLER, ebenda Bd. 118, S. 52. 1928; R. H. FOWLER u. T. E. STERN, Rev. of Mod. Phys. Bd. 4, S. 635. 1932.

⁵ L. PAULING, Phys. Rev. Bd. 36, S. 430. 1930; s. auch Kap. 2, Ziff. 17.

⁶ T. E. STERN, Proc. Roy. Soc. London Bd. 130, S. 551. 1930.

stets, J_2 nie frei rotiert, während Moleküle mittlerer Größe wie N_2 , O_2 , CH_4 , HCl in beiden Zuständen möglich sind (Schmelzen erfolgt bei $n \approx 10 - 15$).

STERN gibt als etwas allgemeineren Ausdruck die Wahrscheinlichkeit für Rotation zu

$$e^{-\frac{2E_0}{kT}}, \quad (38)$$

Rotation also für $T > 2E_0/k$.

PAULING weist noch auf eine Reihe von Erscheinungen hin, die sich als Übergang zwischen Schwingung und Rotation erklären lassen.

Eine Reihe von Kristallen, die Radikal- oder Molekülgitter haben, zeigen unscharfe Übergangspunkte, ohne daß ein Wechsel im Gitter eintritt. Diese Übergangspunkte äußern sich in Abweichungen der spezifischen Wärme (sogar Maxima treten auf).

Solche Anomalien sind besonders von SIMON¹ und seinen Mitarbeitern untersucht worden. Bei den Ammoniumsalzen liegen sie bei $-42,5^\circ$ für NH_4J , $-38,0^\circ$ für NH_4Br und $-30,4^\circ$ für NH_4Cl , erstrecken sich über etwa 10° und bringen keinen Unterschied im Gitter, aber vielleicht eine Volumänderung $< 1\%$. Nach PAULING hat man dann bei höherer Temperatur freie Rotation der NH_4^+ -Ionen anzunehmen².

Ein ähnlicher Übergangspunkt liegt zwischen 18° und $22,8^\circ$ abs. für Methan³.

In Fällen, wo das Teilchen nicht so symmetrisch ist wie NH_4^+ oder CH_4 , mag nach PAULING der Übergang von der Rotation, infolge deren das Teilchen im Mittel kugelsymmetrisch wirkt, zur Schwingung bei tiefer Temperatur mit einer Gitteränderung von hoher zu niedrigerer Symmetrie verbunden sein.

So mögen die unscharfen Wärmeanomalien der kristallisierten Halogenwasserstoffsäuren⁴ (HCl 98° abs., HBr 89° , 113° , 117° , HJ 70° , 124° abs.) mit allmählichem Absterben der Rotation zu erklären sein. HCl hat bei höherer Temperatur ein kubisch flächenzentriertes, bei tieferer ein weniger symmetrisches Gitter⁵.

Auch bei Stickstoff ($35,4^\circ$ abs.) und Sauerstoff ($43,8^\circ$ abs.) möchte PAULING eine ähnliche Erscheinung finden.

Einen direkten Beweis hat kürzlich die Röntgenuntersuchung von Natriumnitrat gegeben, wo KRACEK und seine Mitarbeiter⁶ bei der allmählichen Umwandlung, die bei 275° eintritt, eine Intensitätsänderung der Röntgenlinien finden, als deren Ursache sie die Drehung der NO_3 -Radikale ansehen. Quantitative Durchrechnung⁷ bestätigt diese Auffassung, wenn als $N-O$ -Abstand $1,15 \pm 0,05 \text{ \AA}$ angesetzt wird.

¹ F. SIMON, Ann. d. Phys. Bd. 68, S. 241. 1922; F. SIMON u. C. v. SIMSON u. M. RUHEMANN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 129, S. 339. 1927.

² Siehe auch eine Bemerkung von P. P. EWALD, in Kristallstruktur und Röntgenstrahlen, S. 181. Berlin 1922.

³ K. CLUSIUS, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 3, S. 41. 1929.

⁴ W. F. GIAUQUE u. R. WIEBE, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 101, 2193. 1928; Bd. 51, S. 1441. 1929. Die Autoren erwähnen schon eine solche Erklärung.

⁵ F. SIMON u. CL. v. SIMSON, ZS. f. Phys. Bd. 21, S. 168. 1924. Die Autoren haben schon Rotation im symmetrischeren Gitter vermutet.

⁶ F. C. KRACEK, E. POSNJAK u. S. B. HENDRICKS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 3339. 1931.

⁷ J. M. BIJVOET u. J. A. A. KETELAAR, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 54, S. 625. 1932. Nachtrag bei der Korr.: Rotation von NH_4NO_3 im Kristall: S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK u. F. C. KRACEK, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 54, S. 2766. 1932. Lange Ketten: J. D. BERNAL, ZS. f. Krist. Bd. 83, S. 153. 1932. Ultrarotes Spektrum von festem HCl : G. HETTNER, ZS. f. Phys. Bd. 78, S. 141. 1932. Ultrarotspektrum fester NH_4 -Salze: R. POHLMANN, ZS. f. Phys. Bd. 79, S. 394. 1932.

36. Einige spezielle Molekülformen. α) CCl_4 hat Tetraederform. Wenn man statt Cl andere Gruppen substituiert, so würde die klassische Stereochemie auch diese in Tetraederform angeordnet erwarten. Eine systematische theoretische Untersuchung von WEISSENBERG¹ aber führt zu dem Schluß, daß die Molekülsymmetrie durch die Kraftsymmetrie bedingt ist, so daß die Substitution von Gruppen, die nicht um den zum zentralen C führenden Valenzstrich zylindersymmetrisch sind, eine andere, etwa die pyramidale Form erwarten läßt. Dementsprechend ist die Untersuchung von Verbindungen wie Pentaerythrit $C(CH_2OH)_4$ besonders interessant. In der Tat schien die erste Röntgenuntersuchung² des Kristalles auf Pyramidenstruktur zu deuten, doch hat die Diskussion der Resultate von SCHLEEDE³ und seinen Mitarbeitern sowie neuere Untersuchungen⁴ Tetraederstruktur ergeben. Dasselbe trifft für verwandte Verbindungen zu⁴ [Pentaerythrittetraacetat $C(CH_2OOCCH_3)_4$ und Pentaerythritnitrat $C(CH_2ONO_2)_4$].

Eine weitere Untersuchungsmethode ist die von GIEBE und SCHEIBE⁵ zuerst angewandte und dann von HETTICH⁶ wesentlich verbesserte der Piezoelektrizität, bei der das Kristallpulver zwischen Kondensatorplatten in einen Schwingungskreis mit Röhrenverstärker gebracht wird. Ist Piezoelektrizität vorhanden, so wirkt das Kristallpulver als Schwingungsquelle wie ein Piezoquarz. Eine andere Methode untersucht die Piezoelektrizität statisch am Einzelkristall. SCHLEEDE und HETTICH⁷ betonen, daß die notwendige und hinreichende Bedingung für das Auftreten des Giebe-Scheibe-Effektes das Fehlen eines Symmetriezentrums ist. Wenn nun auch, wie GIEBE und SCHEIBE gefunden haben, Pentaerythrit den Effekt gibt, so muß man das nicht auf nichttetraedrische Anordnung zurückführen, sondern kann es auch durch das Fehlen eines Symmetriezentrums infolge Unsymmetrie der Einzelgruppe erklären. HETTICH und SCHLEEDE finden den Effekt auch bei Pentaerythrittetraacetat, nicht aber beim Azetat.

Die Untersuchung des Dipolmomentes durch EBERT und seine Mitarbeiter⁸, WILLIAMS⁹ sowie ESTERMANN¹⁰ zeigt bei einigen Molekülen, wie Pentaerythrit selbst, dem obengenannten Azetat und Nitrat und anderen, starke Momente, die nach HÖJENDAHL¹¹ und EBERT¹² auf freie Drehbarkeit der gewinkelten Gruppen oder auch nach EBERT¹² auf eine feste Anordnung infolge gegenseitiger Kräfte in einer Art cis-Stellung schließen läßt (Zwischenstadien sind durch die Temperaturunabhängigkeit des Momentes ausgeschlossen). Andererseits zeigen Tetrachlor- (oder -brom- oder -jod-) Methylmethan, $C(CH_2Cl)_4$, $C(CH_2Br)_4$, $C(CH_2J)_4$ kein Moment (trans-Stellung?).

¹ K. WEISSENBERG, Phys. ZS. Bd. 28, S. 829. 1927; dort weitere Literatur.

² H. MARK u. K. WEISSENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 17, S. 301. 1923.

³ A. SCHLEEDE u. A. HETTICH, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 172, S. 121. 1928; A. SCHLEEDE u. E. SCHNEIDER, ebenda Bd. 168, S. 313. 1928.

⁴ A. GERSTÄCKER, H. MÖLLER u. A. REIS, ZS. f. Krist. Bd. 66, S. 355. 1928; H. MÖLLER u. A. REIS, ebenda Bd. 68, S. 385. 1928; J. E. KNAGGS, Proc. Roy. Soc. London Bd. 122, S. 69. 1929; R. SEIFERT, Berl. Ber. 1927, S. 289; F. A. VAN MELLE u. H. B. VAN SCHURINK, ZS. f. Krist. Bd. 69, S. 1. 1928; H. G. K. WESTENBRINK u. F. A. v. MELLE, ZS. f. Krist. Bd. 64, S. 548. 1926; H. MARK u. K. WEISSENBERG, ebenda Bd. 65, S. 499. 1927; H. MARK u. W. NOETHLING, ebenda S. 435; G. WAGNER u. G. DENGEL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 16, S. 362. 1932. Literatur unvollständig.

⁵ E. GIEBE u. A. SCHEIBE, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 760. 1925.

⁶ A. HETTICH, ZS. f. Phys. Bd. 65, S. 506. 1930; A. HETTICH u. H. STEINMETZ, ebenda Bd. 76, S. 688. 1932.

⁷ A. HETTICH u. A. SCHLEEDE, ZS. f. Phys. Bd. 46, S. 147. 1927; Bd. 50, S. 249. 1928.

⁸ L. EBERT, R. EISENSCHITZ u. H. v. HARTEL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 1, S. 94. 1928.

⁹ J. W. WILLIAMS, Phys. ZS. Bd. 29, S. 271, 683. 1928.

¹⁰ J. ESTERMANN, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 1, S. 161. 1928; Bd. 2, S. 287. 1929.

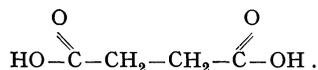
¹¹ K. HÖJENDAHL, Dissert. Kopenhagen 1928.

¹² L. EBERT, in Dipolmoment und Chemische Struktur. Leipziger Vortr. 1929.

β) *Anorganische Verbindungen mit fünf gleichen Radikalen.* Sowohl Antimonpentachlorid¹ SbCl_5 , als auch Eisencarbonyl^{1,2} $\text{Fe}(\text{CO})_5$ haben Dipolmomente.

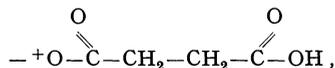
γ) *Cyclohexan* $(\text{CH}_2)_6$, das in zwei raumisomeren Formen besteht, hat kein Moment³. Es gibt zwei Isomere des Hexachlorcyclohexans $(\text{CHCl})_6$. Die α -Form, die wohl alle sechs Chloratome auf derselben Seite hat, besitzt^{4,5} ein Moment von etwa $2,2 \cdot 10^{-18}$. Die β -Form scheint^{4,5} kein Moment zu haben (ebenso wie 1-4-Dichlorcyclohexan), hat daher wohl die Chloratome abwechselnd angeordnet.

37. Abstand der Hydroxylgruppen bei mehrbasigen Säuren. Es ist eine bekannte Tatsache, daß bei solchen Säuren, welche mehr als ein Wasserstoffion abgeben können, also mehrwertige Ionen bilden können, die erste Dissoziation wesentlich leichter vor sich geht als die folgenden. Bei den im allgemeinen starken anorganischen Säuren ist das nicht ganz so auffallend wie bei den schwachen organischen Säuren, wo der Unterschied zwischen der ersten und zweiten Dissoziation sehr groß ist. Wir wollen als einfachsten Fall den einer zweibasigen Säure behandeln, bei welcher die beiden Wasserstoffatome von vornherein gleichberechtigt sind, z. B. Bernsteinsäure

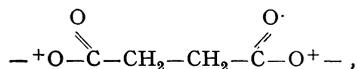


Nun ist, wie schon WEGSCHEIDER⁶ gezeigt hat, auch dann, wenn die Abdissoziation des einen Wasserstoffatoms auf das andere gar keinen direkten Einfluß hat, zu erwarten, daß die Dissoziationskonstante für die erste Dissoziation viermal so groß ist wie für die zweite.

Wenn nämlich die beiden Wasserstoffionen in der Säure gleichberechtigt sind, so ist die Wahrscheinlichkeit der Abdissoziation in der undissoziierten Säure mit ihren beiden möglichen Dissoziationsstellen doppelt so hoch als in dem einwertigen Ion



welches nur mehr eine solche enthält. Außerdem aber ist die Wahrscheinlichkeit der Wiedervereinigung eines Wasserstoffions beim zweiwertigen Ion



das zwei Anlagerungsstellen hat, doppelt so groß als beim einwertigen Ion. Das würde also das Verhältnis der Dissoziationskonstante K_1 der ersten Dissoziation zu der der zweiten K_2 zu $1:2 \cdot 2 = 1:4$ ergeben. Ist dieses Verhältnis aber größer, so muß, wie BJERRUM⁷ hervorgehoben hat, dies auf einer direkten Verminderung der Abdissoziation des zweiten Wasserstoffions beruhen, die dadurch hervorgebracht wird, daß an der ersten Stelle schon eine positive Ladung sitzt. Wenn der Abstand zwischen den beiden Gruppen r_0 ist, so hat man bei der Entfernung des zweiten Wasserstoffions außer der Arbeit gegen die Anziehung der

¹ E. BERGMANN u. L. ENGEL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 13, S. 232. 1931.

² E. GRAFFUNDE u. E. HEYMANN, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 15, S. 377. 1931. Über die Bindungsart s. Kap. 6, Ziff. 91.

³ R. SÄNGEWALD u. A. WEISSBERGER, Phys. ZS. Bd. 30, S. 268. 1929.

⁴ O. HASSEL u. E. NAESHAGEN, Tidsskr. Kjem. og Bergv. Bd. 10, S. 126. 1930; ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 15, S. 373. 1931.

⁵ J. W. WILLIAMS u. J. W. FOGELBERG (Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 2096. 1931) finden denselben Wert für α , dagegen ein kleines Moment für β .

⁶ R. WEGSCHEIDER, Wiener Monatshefte Bd. 16, S. 153. 1895; Bd. 23, S. 599. 1902; E. Q. ADAMS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 38, S. 1503. 1916.

⁷ N. BJERRUM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 106, S. 219. 1923.

eigenen Gruppe, die dieselbe ist wie in dem Fall, daß das andere Wasserstoffion noch nicht abgespalten ist, auch noch die Arbeit gegen die elektrostatische Anziehung der zweiten positiven Ladung zu leisten. Diese setzt BJERRUM $e^2/\epsilon r_0$, wo unter ϵ die Dielektrizitätskonstante des Wassers zu verstehen ist. Das kann natürlich nur eine erste Näherung sein. Es ergibt sich so

$$\log K_2 = \log \frac{K_1}{4} - \frac{e^2}{\epsilon k T r_0} 0,4343 = \log \frac{K_1}{4} - \frac{3,1 \cdot 10^{-8}}{r_0} \quad (T = 293).$$

Aus dieser Gleichung kann man dann die Abstände der beiden OH-Gruppen berechnen. Als Beispiel mögen folgende Zahlen (nach BJERRUM) dienen:

Tabelle 25. Abstände der Hydroxylgruppen in zweibasischen organischen Säuren nach BJERRUM.

	r_0 in Å
Oxalsäure HOOC—COOH	1,33
Malonsäure HOOC—CH ₂ —COOH	1,35
Bernsteinsäure HOOC—CH ₂ —CH ₂ —COOH	3,8
Glutarsäure HOOC—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —COOH	5,3

} Diff. 1,5

Evtl. kommt aber noch eine (schwache) Wirkung durch die Kette hindurch in Betracht. BJERRUM hat auch kompliziertere Fälle behandelt.

Eine ähnliche Überlegung hat SMALLWOOD¹ angestellt, indem er den Einfluß der Einführung einer Dipolgruppe auf die Stärke einer Säure untersucht. Es ist wohl bekannt, daß Chloressigsäure viel stärker als Essigsäure ist, was SMALLWOOD auf die Abstoßung des (dem H⁺ zugekehrten) positiven Endes des Cl—C-Dipols zurückführt. Eine Kreisprozeßüberlegung führt SMALLWOOD dazu, die Dielektrizitätskonstante in die Formel nicht einzuführen und zu schreiben:

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{p e \cos \varphi}{r^3 k T},$$

wo φ der Winkel zwischen Dipolachse und der Verbindungslinie Dipol—Säurewasserstoff ist.

In der Rechnung ist es nötig, eine Annahme über das CH-Moment zu machen, das $0,5 \cdot 10^{-18}$ gesetzt wird, sowie die Wechselwirkungen benachbarter C—Cl-Valenzen als entsprechend denen in Methylenchlorid und Chloroform anzusetzen.

Das Resultat zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 26. Dissoziationsgrad organischer Säuren nach SMALLWOOD.

Substituierte Säure (2)	Einfache Säure	$\log \frac{K_2}{K_1}$ exp.	$\log \frac{K_2}{K_1}$ theor.
Monochloressigsäure ClH ₂ CCOOH	} Essigsäure H ₃ CCOOH {	1,94	2,76
Dichloressigsäure Cl ₂ HCCOOH		3,5	5,6; 4,6
Trichloressigsäure Cl ₃ CCOOH		4,92	8,4; 6,5
o-Chlorphenol ClC ₆ H ₄ OH	} Phenol C ₆ H ₅ OH {	0,90	0,97
p-Chlorphenol		0,60	2,6
p-Nitrophenol NO ₂ C ₆ H ₄ OH		2,82	4,9
Chlorpropionsäure CH ₃ CH ₂ ClCOOH	Propionsäure C ₂ H ₅ COOH	2,09	2,76

Von den beiden Zahlen für Di- bzw. Trichloressigsäure ist die erste unter der Annahme starrer Vektoraddition der C—Cl-Momente, die zweite unter Berücksichtigung der sich in Methylenchlorid bzw. Chloroform zeigenden Beeinflussung berechnet. Bei o-Chlorphenol folgt die erste berechnete Größe unter

¹ H. M. SMALLWOOD, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 54, S. 3048. 1932; A. EUCKEN, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 45, S. 203. 1932.

der Annahme einer festen Lage der OH-Gruppe in der Ringebene, der Wasserstoff dem Chlor zugekehrt, die zweite unter Annahme freier Drehbarkeit. Da der experimentelle Wert dazwischen liegt, ist wohl die Drehbarkeit beschränkt. Zur Berechnung des Nitrophenols ist der Abstand $\text{NO}_2\text{—C}$ zu 1,4 Å angesetzt.

d) Asymmetrie der Elektronenhüllen¹.

38. Asymmetrie der Elektronenhüllen, erschlossen aus der Lichtzerstreuung. Wenn auf einen isotropen Oszillator eine linear polarisierte Lichtwelle auffällt, so schwingt der Oszillator so, daß sein Ausschlag in die Richtung des elektrischen Feldes der Lichtwelle fällt. Er strahlt demnach in der Richtung des elektrischen Vektors der Primärwelle gar nicht, senkrecht dazu ist die Strahlung vollständig polarisiert, so wie die primäre. Das ändert sich, wenn der Resonator nicht isotrop ist; dann ist sein elektrisches Moment nicht mehr parallel dem elektrischen Vektor des Primärstrahles, und daher wird auch in der Richtung des primären Vektors Licht ausgestrahlt; in den anderen Richtungen ist die Polarisationssebene des gestreuten Lichtes nicht mehr parallel zu der des primären. Formelmäßig stellt sich das Resultat folgendermaßen dar². Es habe die Polarisierbarkeit des Moleküls Tensorcharakter, d. h. es sei möglich, drei aufeinander senkrechte, mit dem Molekül fest verbundene Achsen x' , y' , z' einzuführen, so daß die potentielle Energie des Resonators durch

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2} \left(\frac{p_1^2}{\alpha_1} + \frac{p_2^2}{\alpha_2} + \frac{p_3^2}{\alpha_3} \right) \quad (39)$$

gegeben ist.

Beschränkt man sich auf verdünnte Gase, so ist der Brechungsindex n gegeben durch

$$n - 1 = \frac{2\pi N_L \rho}{3M} \cdot (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3). \quad (40)$$

Schwingt das aus der z -Richtung einfallende Licht in der x -Richtung, so ist das in die y -Richtung gestreute Licht in der x -Richtung schwingend

$$\frac{I'_x}{I_0} = \frac{16\pi^4 \nu^4}{c^4} \frac{1}{r^2} (\alpha_1 \cos^2(x x') + \alpha_2 \cos^2 x y' + \alpha_3 \cos^2 x z')^2,$$

in der z -Richtung schwingend

$$\frac{I'_z}{I_0} = \frac{16\pi^4 \nu^4}{c^4} \frac{1}{r^2} (\alpha_1 \cos x x' \cos z x' + \alpha_2 \cos x y' \cos z y' + \alpha_3 \cos x z' \cos z z')^2.$$

Der Depolarisationsgrad Δ ist definiert durch I'_z und ergibt sich bei Mittelung über alle Orientierungen des Moleküls zu²

$$\frac{10\Delta}{6-7\Delta} = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2}{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)^2}. \quad (41)$$

Der Bruchteil des Lichtes, der im ganzen gestreut wird, und der nach RAYLEIGH für isotrope Moleküle gleich $\frac{\pi^2}{2N\lambda^4}(n^2 - 1)^2$ ist, ist bei anisotropen noch mit $\frac{6(1+\Delta)}{6-7\Delta}$ zu multiplizieren. CABANNES diskutiert auch das Verhalten eines

¹ Zusammenfassende Darstellung: P. DEBYE, Handb. d. Radiologie Bd. VI. Leipzig 1923; J. CABANNES, La diffusion moléculaire de la lumière. Paris 1929; G. BRIEGLEB u. K. L. WOLF, Lichtzerstreuung, Kerreffekt und Molekülstruktur; Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem. Bd. 21, Nr. 3. Berlin 1931; H. STUART, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. Bd. X, S. 159. Berlin 1931.

² M. BORN, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 19, S. 243. 1917; Bd. 20, S. 16. 1918; R. GANS, Ann. d. Phys. Bd. 62, S. 331. 1920; Bd. 65, S. 97. 1921; Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. Bd. 35, S. 373. 1918.

Moleküls, in welchem die Polarisierbarkeit in Abhängigkeit von der Richtung nicht durch ein Tensorellipsoid darstellbar ist (dieses letztere wird von ihm „LANGEVINSches Molekül“ genannt).

In Abhängigkeit von der Frequenz ist im allgemeinen [s. (23) Ziff. 21]

$$\alpha_n = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_i \frac{f_n^{(i)}}{v_{n_i}^2 - \nu^2}, \quad (23')$$

wo die f die „Elektronenzahlen“, v_i die Wellenlängen der in der betreffenden Polarisationsrichtung vorkommenden Absorptionslinien sind.

Hat das Molekül Rotationssymmetrie, so ist $\alpha_2 = \alpha_3$

$$\frac{10A}{6-7A} = \frac{2(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{(\alpha_1 + 2\alpha_2)^2}. \quad (41')$$

In diesem Fall liegt A zwischen 0 ($\alpha_1 = \alpha_2$, Kugelsymmetrie) und $\frac{1}{2}$ ($\alpha_2 = 0$) oder zwischen 0 und $\frac{2}{9}$ (für $\alpha_1 = 0$). Im ersteren Fall ist das Rotationsellipsoid gestreckt, im zweiten flach. Jedenfalls lassen sich im Fall der Rotationssymmetrie aus (40) und (41') α_1 und α_2 berechnen, wobei man allerdings zwei Lösungen erhält.

Eine Theorie der Erscheinung, die die Berechnung von Anisotropien aus der Molekülstruktur gestattet, stammt von SILBERSTEIN¹. Nach ihm ist das einzelne Atom isotrop; beim Aufbau des Moleküls sollen die Atome ihre Isotropie behalten, soweit ihre inneren Kräfte in Betracht kommen. Jedoch wird ein durch ein äußeres Feld in einem Atom erzeugter Dipol die im selben Molekül befindlichen Nachbaratome mit influenzieren, und zwar verschieden je nach der Richtung des äußeren Feldes zur Verbindungslinie. Dieser Effekt ist für ein Molekül das genaue Analogon zur LORENTZ-LORENZschen Kraft in der Materie im großen. Ebenso wie deren Verschiedenheit in verschiedener Richtung im nichtkubischen Kristall zu dessen Anisotropie beiträgt, so wirkt hier diese Kraft im Einzelmolekül². Bevor in der folgenden Ziffer Einzelformeln gegeben werden, sei zuerst gesagt, daß man von vornherein bei symmetrisch gebauten Gebilden keine Depolarisation erwarten sollte. Aber sowohl bei Edelgasen, deren abgeschlossene Schale nach der Quantentheorie Kugelsymmetrie besitzt, als auch bei Tetra-chlorkohlenstoff, das tetraedrisch sein soll, ist Depolarisation gefunden worden, wenn auch viel schwächer als bei anderen Gasen. Während BRIEGLER und WOLF dieses Resultat auf Versuchsfehler zurückführen und auf die Abwesenheit von Kerreffekt (Ziff. 41) hinweisen, betont CABANNES die Übereinstimmung seiner Messung mit STUARTS Zahl für Argon, mit RAOS Messung für CCl₄ und glaubt als Resultat eine Anisotropie $A = 0,005$ der Edelgasachterschale zuschreiben zu sollen.

Zur Theorie von SILBERSTEIN ist im allgemeinen zu sagen, daß sie zwar, wie sich im folgenden zeigen wird, numerisch erstaunlich gute Resultate gibt, daß sich aber trotzdem gegen sie Einwände erheben lassen. Es hat sich nämlich herausgestellt³, daß auch in Kristallen bei Ionengittern, die heteropolaren Molekülen entsprechen, die Lorentz-Lorenz-Kraft zur Erklärung der Doppelbrechung nicht ausreicht; in homöopolaren Molekülen hingegen kann man wohl kaum die Atome als getrennt und unbeeinflusst im Molekül ansehen. Trotzdem scheinen die qualitativen Schlüsse vernünftig.

¹ L. SILBERSTEIN, Phil. Mag. (6) Bd. 33, S. 92, 215, 521. 1917; K. R. RAMANATHAN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 107, S. 684. 1924.

² P. P. EWALD, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 1. 1916; siehe z. B. ds. Handb. Bd. XX.

³ Z. B. E. HYLLEAAS, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 859. 1926; Bd. 44, S. 871. 1927; K. F. HERZFELD, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 17, S. 26. 1928.

Die Quantentheorie der Erscheinung ist für zweiatomige Moleküle in MANNEBACKS Arbeit¹ über die Streustrahlung implizit enthalten. Berechnet² man aus seinen Resultaten den Depolarisationsgrad der unverschobenen Strahlung, wobei man alle drei Zweige des reinen Rotations-(Raman-) Spektrums zusammennimmt, so ergibt sich nach STUART genau das klassische Resultat³. Die ohne Spektralzerlegung gemessene Depolarisation enthält auch noch den Beitrag der Raman-schwingungslinien ($\Delta\nu = 1$, Ziff. 50), der aber klein ist.

Für mehratomige Moleküle finden sich die Formeln bei PLACZEK⁴. Sie sind für diesen Zweck nicht ausgewertet, doch darf man vermuten, daß auch hier die klassische Theorie bestätigt werden wird,

39. Formeln für verschiedene Moleküle. Resultate. a) *Zweiatomige Gase*⁵. Seien α' und α'' die Polarisierbarkeiten zweier Atome im Abstand r . Ist die Richtung des Feldes die Verbindungslinie, so sind die Momente

$$p' = \alpha' \left(\mathfrak{E} + \frac{2p''}{r^3} \right),$$

$$p'' = \alpha'' \left(\mathfrak{E} + \frac{2p'}{r^3} \right),$$

die beiden Momente unterstützen einander. Es wird

$$\frac{p' + p''}{\mathfrak{E}} = \alpha_1 = \frac{\alpha' + \alpha'' + \frac{4\alpha'\alpha''}{r^3}}{1 - \frac{4\alpha'\alpha''}{r^6}}. \quad (42)$$

Steht dagegen das Feld senkrecht zur Richtung der Verbindungslinie der zwei Atome, so gilt

$$p' = \alpha' \left(\mathfrak{E} - \frac{p''}{r^3} \right),$$

$$p'' = \alpha'' \left(\mathfrak{E} - \frac{p'}{r^3} \right),$$

die beiden Dipolmomente hindern einander. Die Polarisierbarkeit des Moleküls senkrecht zur Achse wird

$$\frac{p' + p''}{\mathfrak{E}} = \alpha_2 = \alpha_3 = \frac{\alpha' + \alpha'' - 2\frac{\alpha'\alpha''}{r^3}}{1 - \frac{\alpha'\alpha''}{r^6}}. \quad (43)$$

Falls die beiden Atome gleich sind, $\alpha' = \alpha''$, kann man aus α_1 und α_2 (d. h. aus l und $n - 1$) sowohl α' als auch r berechnen.

¹ C. MANNEBACK, ZS. f. Phys. Bd. 62, S. 224. 1930.

² H. STUART, l. c. S. 166.

³ Aus einer Darstellung von KRONIG scheint hervorzugehen, daß die in bezug auf Wellenlänge unveränderte Streustrahlung wenigstens bei zweiatomigen Molekülen immer vollständig polarisiert ist (wenn es das einfallende Licht ist). Alles „falsch polarisierte“ Licht I'_z würde dann von der Ramanstrahlung stammen, die in der Tat hier (Rotationssymmetrie) nach Ziff. 50 proportional zu $(\alpha_1 - \alpha_2)^2$ ist. Jedoch gilt das nur, wenn man bei dem von ihm als Hilfsfeld eingeführten Magnetfeld die Zeemanaufspaltung in Betracht zieht, wie Frau Dr. M. GOEPPERT-MAYER bemerkt hat. Dann würde nämlich ein Übergang von einem Zeemanniveau zu einem anderen, welcher Übergang allein depolarisiertes Licht liefert, als verschobene (Raman-) Linie aufgefaßt werden. S. R. DE L. KRONIG, Band Spectra and Molecular Structure, S. 105. Cambridge 1930.

⁴ G. PLACZEK, ZS. f. Phys. Bd. 70, S. 84. 1931.

⁵ L. SILBERSTEIN, l. c. SILBERSTEIN geht in seiner Diskussion viel weiter; sie schließt auch die Verschiebung der Absorptionslinien ein; ferner K. R. RAMANATHAN, l. c.; T. H. HAVELOCK, Phil. Mag. Bd. 3, S. 158, 433. 1927.

Die folgende Tabelle enthält, außer symmetrischen Molekülen, einige Elemente. Die aus (42) und (43) berechneten Abstände sind mit spektroskopischen (Ziff. 49) und solchen aus der inneren Reibung (nach CABANNES, S. 115) zu vergleichen.

Tabelle 27. Depolarisation von symmetrischen Molekülen und zweiatomigen Elementmolekülen.

Molekül	Ar	Kr	X	CH ₄	CCl ₄
100 Δ	0,55 ¹ 0,46 ²	0,55 ³	0,55 ³	1,5 ⁴	0,50 ⁵ , 0,77 ⁴
Molekül	H ₂	O ₂	N ₂	Cl ₂	
100 Δ ⁶	2,7	6,4	3,6	4,3	
α ₁ · 10 ²⁵ ⁷	10,7	23,5	23,8	65,3	
α ₂ · 10 ²⁵ ⁷	6,9	12,1	14,5	37,3	
ν _{ber.}	1,44	1,56	1,61	2,35	
ν _{spektr.} in Å	0,76	1,21	1,09	1,41	
ν _{Reibung}	1,36	1,81	1,89	2,70	

Die Abstände sind immer größer als die spektroskopischen, also die Wechselwirkung kleiner als nach den letzteren zu erwarten wäre.

b) Dreiatomige Moleküle sind für lineare Anordnung von RAMANATHAN, für gewinkelte (Zusammensetzung YX₂) von HAVELOCK berechnet worden. Es ist für das lineare Molekül

$$\alpha_1 = \frac{2\alpha' + \alpha'' + \frac{31}{4} \frac{\alpha'\alpha''}{r^3}}{1 - \frac{\alpha'}{4r^3} - \frac{8\alpha'\alpha''}{r^6}}, \quad \alpha_2 = \frac{2\alpha' + \alpha'' - \frac{31}{8} \frac{\alpha'\alpha''}{r^3}}{1 + \frac{\alpha'}{8r^3} - \frac{2\alpha'\alpha''}{r^6}}. \quad (44)$$

Die Durchrechnung von N₂O, CO₂ und CS₂ durch RAMANATHAN⁸ und CABANNES⁹ unter Benutzung der aus den zweiatomigen Gasen N₂, O₂, aus Diamant (C) und H₂S berechneten α', α''-Werte und der aus dem Brechungsindex gewonnenen Abstandswerte ergibt für die Depolarisation Zahlen, die bei Annahme eines geradlinigen Moleküls in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung stehen (s. auch Ziff. 54, 55). Doch sind die Formeln gegen kleine Winkeländerungen unempfindlich.

Die HAVELOCKSchen Formeln für die gewinkelten Moleküle sind sehr kompliziert¹⁰. Er hat H₂S und H₂O betrachtet. In der zweiten Arbeit gibt er entsprechende Formeln für die Pyramide mit gleichseitigem Dreieck als Grundfläche (NH₃), für das Tetraeder und die vierseitige Pyramide mit quadratischer Grundfläche.

Die Depolarisation in Tetrachlorkohlenstoff ist schon früher besprochen worden. STUART (l. c.) betont, daß bei jeder nichttetraedrischen Struktur sich wegen der großen Polarisierbarkeit der Chloratome eine starke Depolarisation zeigen müßte. Bei Methan, wo Δ = 0,015 beobachtet ist⁴, hält STUART ein verzerrtes

¹ J. CABANNES, C. R. Bd. 171, S. 852. 1920.

² Lord RAYLEIGH, C. R. Bd. 171, S. 1002. 1920; Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 98, S. 57. 1920.

³ J. CABANNES u. J. GRANIER, Journ. de phys. Bd. 4, S. 429. 1923; J. CABANNES u. A. LEPAPE, C. R. Bd. 179, S. 325. 1924.

⁴ J. CABANNES u. J. GAUZIT, Journ. de phys. Bd. 6, S. 182. 1925.

⁵ RAMAKRISHNA RAO, Ind. Journ. Phys. Bd. 2, S. 61. 1927.

⁶ Zahlen nach CABANNES' Buch, S. 115, 87.

⁷ Zahlen nach BRIEGLEB u. WOLF, S. 33.

⁸ K. R. RAMANATHAN, Proc. Roy. Soc. London Bd. 107, S. 684. 1925.

⁹ J. CABANNES, La diffusion moleculaire de la Lumière. Paris 1929.

¹⁰ T. H. HAVELOCK, Phil. Mag. (7) Bd. 3, S. 158, 433. 1927.

Tetraeder für möglich¹. RAMANATHAN² hat für einen ebenen Sechsring, Polarisierbarkeit des einzelnen Atoms $0,836 \cdot 10^{-24}$, eine Depolarisation von 0,083 berechnet, für einen gewellten Ring (Atomabstand 1,5 Å) 0,050; Zufügung der 6 H-Atome erhöht diesen Wert auf 0,074. Gemessen ist für Benzol 0,067, für Cyclohexan C_6H_{12} 0,011. Bei geeigneter Annahme über die Lage der Wasserstoffatome erhält der Autor theoretisch $\Delta = 0,008$.

Einen der stärksten Beweise für die SILBERSTEINSche Grundannahme findet man in der Untersuchung langer Ketten. Wäre nämlich die geometrische Form des Moleküls unmittelbar ein Vorbild für das Polarisationsellipsoid, so müßte mit länger werdender Kette α_2/α_1 sich 0, Δ sich 0,5 nähern. Experimentell wird aber 0,15 nicht überschritten, bei gesättigten Kohlenwasserstoffen ist $\Delta \approx 0,015$, unabhängig von der Kettenlänge, was erklärt ist, wenn nur Nachbarn aufeinander einwirken. Es wird nämlich bei sehr langer Kette

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{1 + \frac{\alpha'}{r^3} 1,20}{1 - \frac{\alpha'}{r^3} 2,40}, \quad \frac{5\Delta}{6 - 7\Delta} = \left(\frac{1,2 \frac{\alpha'}{r^3}}{1 - 1,2 \frac{\alpha'}{r^3}} \right)^2.$$

Für $\Delta = 0,015$ wird $\alpha'/r^3 \approx 0,083$, und mit $\alpha' = 1,8 \cdot 10^{-24}$ für CH_2 wird $r \approx 3 \text{ \AA}$.

CABANNES hat verschiedene Formen organischer Kettenmoleküle und Moleküle der Art CH_3Cl , $HCCl_3$ durchgerechnet. Es stellt sich heraus, daß Doppelbindungen den Depolarisationsgrad wesentlich erhöhen, was nach BRIEGLEB und WOLF darauf zurückzuführen ist, daß infolge der stärkeren Polarisierbarkeit der Doppelbindung sich hier auch weiter voneinander entfernte Atome beeinflussen. Die Fettsäuren depolarisieren stärker als die Kohlenwasserstoffe, am stärksten Ameisensäure $HCOOH$, was nach CABANNES von der Winkelung dieses Moleküls herrührt, während er den Effekt bei den höheren Säuren durch Zickzackform der Kohlenstoffkette erklärt. Endlich zeigt sich der Einfluß der Anordnungssymmetrie benachbarter Atome in der folgenden Tabelle³.

Tabelle 28. Depolarisation von Isomeren.

Molekül		Δ
Butylalkohol $C_4H_{10}O$	normal $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2OH$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
	Iso $\begin{array}{l} H_3C \\ H_3C \end{array} \rangle CH-CH_2OH$	$0,8 \cdot 10^{-2}$
	Tertiär $\begin{array}{l} H_3C \\ H_3C \\ H_3C \end{array} \rangle COH$	$0,7 \cdot 10^{-2}$
Amylalkohol $C_5H_{12}O$	normal $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
	Iso $\begin{array}{l} H_3C \\ H_3C \end{array} \rangle CH-CH_2-CH_2OH$	$1,1 \cdot 10^{-2}$

40. Theorie des Kerreffekts. 1875 fand KERR⁴, daß durchsichtige Flüssigkeiten oder Gase in starken elektrischen Feldern doppelbrechend werden. Wenn der Lichtstrahl in der z -Richtung sich fortpflanzt, so ist der Brechungsindex verschieden, je nachdem die Schwingungsrichtung in der x -Achse (Richtung des

¹ F. HUND, in „Dipolmoment u. Chem. Struktur“, S. 78. Leipzig 1929.

² K. R. RAMANATHAN, Proc. Roy. Soc. London Bd. 110, S. 123. 1926.

³ K. L. WOLF, G. BRIEGLEB u. H. STUART, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 6, S. 163. 1929.

⁴ J. KERR, Phil. Mag. (4) Bd. 50, S. 337, 446. 1875; weitere Literatur bis 1908 bei W. VOIGT, Magneto- und Elektrooptik. Leipzig 1908.

elektrischen Feldes) oder in der y -Achse liegt. Die Differenz ist proportional dem Quadrate der Feldstärke. Man nennt die Größe

$$B = \frac{n_x - n_y}{\lambda \mathcal{E}^2} \quad (45)$$

die Kerrkonstante. Die Theorien dieser Erscheinung kann man zusammenfassend folgendermaßen darstellen¹: Der Brechungsindex einer Substanz ist durch die Dispersionsgleichung bestimmt

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum \frac{A_i}{\nu_{0i}^2 - \nu^2}, \quad A_i = \frac{1}{3\pi} N_L \frac{f_i}{3} \frac{e^2}{m_i} \frac{\rho}{M}, \quad (46)$$

welche gilt, wenn man weit genug von den Absorptionsstreifen entfernt ist. Der Nenner 3 rührt daher, daß nur ein Drittel jeder Elektronenart in der Richtung der äußeren Feldstärke schwingen kann². Hierbei liegen aber die beobachtbaren Absorptionsstreifen für von 1 merklich verschiedenen Brechungsindex nicht an den Stellen ν_{0i} . $\nu = \nu_{0i}$ gibt die Absorptionsstreifen des isolierten Moleküls³. In einem anisotropen Medium gilt die Gleichung für jede Hauptachse für sich, es ist eben A_i und ν_{0i} in verschiedenen Richtungen verschieden, während in isotropen Flüssigkeiten auch die A_i , ν_{0i} nach allen Richtungen gleich sind. Die Wirkung des elektrischen Feldes beruht dann darauf, daß die Stärke der Absorptionsstreifen (d. h. A_i) oder die Lage der Absorptionsstreifen (d. h. ν_{0i} bzw. A_i und ν_{0i}) durch den Einfluß des äußeren Feldes für verschiedene Richtungen des Lichtvektors verschieden wird. Die Theorien des Kerreffektes unterscheiden sich im wesentlichen durch die Annahme, die sie über diesen letzteren Effekt machen. Die starke Temperaturabhängigkeit des Kerreffektes hat heute fast allgemein zur Annahme der Theorie von LANGEVIN⁴, evtl. mit einer von BORN⁵ vorgenommenen Ergänzung, geführt, nach welcher sich im elektrischen Feld nicht die Lage, sondern nur die Intensität der Absorptionsstreifen ändert, wobei diese Änderung durch eine teilweise Parallelrichtung der Moleküle im elektrischen Feld hervorgerufen wird.

Wir wollen nun als einfachste Annahme die machen, daß das Tensorellipsoid, welches die Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von der Richtung darstellt, Rotationssymmetrie habe, d. h. in einer Richtung betrage die Eigenschwingungszahl $\nu_{z'} = \nu_{01}$, in allen darauf senkrechten $\nu_{x'} = \nu_{y'} = \nu_{02}$. Ohne Feld sind die Achsen der Moleküle regellos verteilt. Man kann dies roh so ausdrücken, daß ein Drittel der Moleküle ihre x' -Achsen, ein Drittel ihre y' -Achsen und ein Drittel ihre z' -Achsen in einer bestimmten Richtung haben, welche z. B. mit der Schwingungsrichtung des Primärstrahles übereinstimmt. Es sind daher zwei Absorptionsstreifen vorhanden, die den Eigenschwingungen ν_{01} und ν_{02} entsprechen und deren Intensitäten (für verdünntes Gas) im Verhältnis 1 : 2 (entsprechend $\frac{1}{3} : \frac{2}{3}$) stehen, d. h. für A_2 tritt in (46) ein Faktor 2 auf, wenn f_2 sich auf einen Freiheitsgrad (ν_2) bezieht.

Das Feld wirkt nun richtend, und infolgedessen unterscheidet sich das Verhältnis der Intensitäten der beiden Absorptionsstreifen für die zwei Polarisationsrichtungen des Primärstrahles untereinander und vom feldlosen Fall.

¹ Die Darstellung nach K. F. HERZFELD, Ann. d. Phys. Bd. 69, S. 369. 1922.

² Gewöhnlich wird f statt $f/3$ geschrieben.

³ Vgl. P. P. EWALD, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 31. 1916; G. R. LIVENS, Phil. Mag. (6) Bd. 24, S. 623. 1912. Bei nichtisolierten Molekülen verschiebt sich der Absorptionsstreifen wegen der elektrischen Koppelung.

⁴ P. LANGEVIN, Le Radium Bd. 7, S. 249. 1910.

⁵ M. BORN, Ann. d. Phys. Bd. 55, S. 177. 1918; R. GANS, ebenda Bd. 64, S. 481. 1921.

Wenn im Feld die Zähler in Formel (46) für einen in der x - bzw. y -Richtung schwingenden Strahl die Werte $A_{1x} + \Delta A_{1x}$, $A_{2x} + \Delta A_{2x}$ bzw. $A_{1y} + \Delta A_{1y}$, $A_{2y} + \Delta A_{2y}$ haben, so gilt

$$\left. \begin{aligned} 6n_0 \frac{n_x - n_0}{(n_0^2 + 2)^2} &= \frac{\Delta A_{1x}}{\nu_{01}^2 - \nu^2} + \frac{\Delta A_{2x}}{\nu_{02}^2 - \nu^2}, \\ 6n_0 \frac{n_y - n_0}{(n_0^2 + 2)^2} &= \frac{\Delta A_{1y}}{\nu_{01}^2 - \nu^2} + \frac{\Delta A_{2y}}{\nu_{02}^2 - \nu^2}. \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

Da die Gesamtzahl der schwingungsfähigen Gebilde sich nicht ändert, so ist

$$\frac{1}{f_1} \Delta A_{1x} = -\frac{1}{f_2} \Delta A_{2x}, \quad \frac{1}{f_1} \Delta A_{1y} = -\frac{1}{f_2} \Delta A_{2y},$$

$$6n_0 \frac{n_x - n_0}{(n_0^2 + 2)^2} = +\Delta A_{1x} \left\{ \frac{1}{\nu_{01}^2 - \nu^2} - \frac{f_2}{\nu_{02}^2 - \nu^2} \right\} = +\Delta A_{1x} \frac{2\nu_0(\nu_{02} - \nu_{01})}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2},$$

wenn

$$\nu_0 = \frac{\nu_{02} + \nu_{01}}{2}$$

gesetzt und angenommen wird, daß die beiden Absorptionsstreifen nahe beieinander liegen, ferner daß $f_1 = f_2$ ist. Dann kann man unter Berücksichtigung von (46) schreiben

$$n_0(n_x - n_0) \approx +\frac{1}{3} \nu_0(\nu_{02} - \nu_{01}) \frac{\Delta A_{1x}}{(A_1 + A_2)^2} (n_0^2 - 1)^2$$

(HAVELOCKSche Dispersionsformel). Ebenso gilt der entsprechende Ausdruck für $n_y - n_0$. Ferner folgt

$$\frac{n_x - n_0}{n_y - n_0} = \frac{\Delta A_{1x}}{\Delta A_{1y}}. \quad (48)$$

Wir haben nun noch nach der Ursache und Größe der Parallelrichtung im Felde zu fragen. Nach der ursprünglichen LANGEVINSchen Theorie wird die Richtung durch die Anisotropie des Moleküls selbst bewirkt. Infolge der nach verschiedenen Richtungen verschiedenen Polarisierbarkeit hat das Molekül bei verschiedenen Orientierungen gegen das äußere Feld verschieden große, zu \mathfrak{E}^2 proportionale Energien

$$\frac{e^2}{8\pi^2 m \nu_{0i}^2} \mathfrak{E}^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2.$$

Die Moleküle werden sich nach dem BOLTZMANNschen Satz besonders in diejenigen Richtungen einstellen, in welchen die potentielle Energie am kleinsten ist, d. h. in die Richtungen größter Polarisierbarkeit (größten f_i/ν_i^2). Für die erreichbaren Felder und nicht zu tiefe Temperaturen ist der Richteffekt dann proportional

$$\frac{e^2}{8\pi^2 m k T} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \mathfrak{E}^2 \left(\frac{f_1}{\nu_{01}^2} - \frac{f_2}{\nu_{02}^2} \right)$$

und demnach

$$\frac{\Delta A_{1x}}{A_{1x}} = \frac{(\varepsilon + 2)^2}{270} \mathfrak{E}^2 \frac{e^2}{\pi^2 m k T} \left(\frac{f_1}{\nu_{01}^2} - \frac{f_2}{\nu_{02}^2} \right) = \frac{(\varepsilon + 2)^2}{30\pi} \frac{\mathfrak{E}^2}{R T} \left(\frac{A_1}{\nu_{01}^2} - \frac{A_2}{2\nu_{02}^2} \right) \cdot \frac{M}{\rho}. \quad (49)$$

Mit diesen Annahmen müßte die Kerrkonstante stets positiv sein, weil sich die „weichere Bindung“ (z. B. $\nu_{01} < \nu_{02}$) in die Feldrichtung einstellt und die elektrostatisch weichere Bindung nach der klassischen Theorie den Absorptionsstreifen mit der kleineren Frequenz hervorruft, so daß für einen in der Richtung des Feldes schwingenden Lichtstrahl der röttere Streifen verstärkt und demnach der Brechungsindex erhöht wird (beide Absorptionsstreifen liegen bei den in Betracht kommenden Substanzen weit im Ultraviolett).

Aber die in (49) auftretenden Größen A_i und ν_{0i} müssen nicht mit den optisch wirksamen, gleichbezeichneten Größen des Ausdruckes (46) identisch sein. Wie in Ziff. 21 hervorgehoben wurde, haben die meisten Stoffe noch ultrarote Eigenschwingungen, die sich im Brechungsindex nicht äußern. Für den Richteffekt im elektrostatischen Feld kommen sie aber in Frage. Es tritt dann an Stelle von (49)

$$\Delta A_{1x \text{ richt.}} = \frac{(\varepsilon + 2)^2}{30\pi} \frac{\mathcal{E}^2}{RT} \left\{ \left(\sum \frac{A_{1 \text{ ultrarot}}}{\nu_{01 \text{ ultrarot}}^2} + \frac{A_{1 \text{ opt.}}}{\nu_{01 \text{ opt.}}^2} \right) - \frac{1}{2} \left(\sum \frac{A_{2 \text{ ultrarot}}}{\nu_{02 \text{ ultrarot}}^2} + \frac{A_{2 \text{ opt.}}}{\nu_{02 \text{ opt.}}^2} \right) \right\}. \quad (49a)$$

Wenn der Ausdruck in $\{ \}$ das entgegengesetzte Vorzeichen hat wie der Klammerausdruck in (49) — das bedeutet, daß infolge Überwiegens optisch unwirksamer, „weicherer“ Bindung die Achse, die optisch „härter“ ist, elektrostatisch „weicher“ ist —, so kann auch nach dieser Theorie eine negative Kerrkonstante auftreten.

GANS¹ setzt angenähert

$$\alpha_{\text{richt.}} = \frac{\varepsilon - 1}{n^2 - 1} \alpha_{\text{opt.}}$$

BORN zieht außerdem in Betracht, daß die untersuchte Substanz einen festen Dipol tragen kann. Dann ist der Richteffekt häufig zum überwiegenden Teil durch diesen bestimmt. Nun könnte man meinen, daß dann dieser Richteffekt nicht proportional dem Quadrat der Feldstärke, sondern proportional der Feldstärke selbst sein müßte. Tatsächlich ist aber proportional der Feldstärke nur der Überschuß derjenigen Dipole, die ihr positives Ende der negativen Kondensatorplatte, die das Feld erzeugt, zukehren, über diejenigen, die dieser Platte ihr negatives Ende zukehren. Für die Intensität des Absorptionsstreifens kommt aber dieser „polare“ Effekt nicht in Betracht, denn hier ist nur maßgebend, welche Moleküle ihre z' -Richtung in die Feldrichtung kehren, unabhängig davon, ob diese z' -Richtung (z. B. bei horizontal gestellten Kondensatorplatten) nach aufwärts oder nach abwärts gerichtet ist. Der Überschuß derjenigen Moleküle aber, deren z' -Achsen in der x -Richtung liegen, über diejenigen, deren z' -Achsen in der y - oder z -Richtung liegen, ist proportional dem Quadrat der Feldstärke. Anders formuliert: Für die polaren oder vektoriellen Wirkungen (die sich in der elektrischen oder magnetischen Polarisation äußern) kommt es auf $\rho \mathcal{E} / kT$ an, für die uns hier interessierende tensorielle Wirkung auf $\rho^2 \mathcal{E}^2 / (kT)^2$. Es ergibt sich als Änderung der Intensität

$$\frac{\Delta A_{1x}}{A_1 + A_2} \sim \frac{\rho^2 (\varepsilon + 2)^2}{9} \left(\frac{\mathcal{E}}{kT} \right)^2. \quad (50)$$

In beiden Fällen ist

$$\frac{n_x - n_0}{n_y - n_0} = \frac{\Delta A_{1x}}{\Delta A_{1y}} = -2, \quad (51)$$

da die zur Feldrichtung hingedrehten z' -Achsen in gleicher Zahl der z - und y -Richtung entnommen werden und die der z -Richtung, in welcher der Lichtstrahl fortschreitet, entnommenen die Absorption nicht beeinflussen.

GANS² hat dann die Theorie des Richteffektes in ähnlicher Weise zu verfeinern gesucht, wie wir das schon in Ziff. 21 dargestellt haben. Bei Gasen geht seine Formel natürlich in die übliche über. Endlich hat LUNDBLAD² angenommen, daß nicht die Intensitäten oder die Lagen derjenigen Absorptionsstreifen, die dem isolierten Molekül zukommen, geändert werden, sondern nur der Zusammenhang zwischen diesen und den in kompakter Masse beobachtbaren Absorptionsstreifen, d. h. er nimmt an, daß der Zusammenhang zwischen äußerer und

¹ R. GANS, Ann. d. Phys. Bd. 65, S. 97. 1921.

² Zitate s. S. 40.

erregender Kraft ein anderer ist als der durch den LORENTZschen Ansatz gegebene $\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$. Das hat zur Folge, daß die rechte Seite von Gleichung (46) (bis auf den Nenner 3) im Felde unverändert bleibt, dagegen an Stelle von $n^2 + 2$ auf der linken Seite ein vom Feld abhängiger Ausdruck tritt. Da aber für verdünnte Gase der Nenner auf der linken Seite ohne weiteres 3 gesetzt werden kann, aber auch bei Gasen Kerreffekt gefunden worden ist, so kann die LUNDBLADsche Theorie jedenfalls den Kerreffekt nicht vollständig erklären.

Im allgemeinen ist die Theorie für Flüssigkeiten noch nicht zweifelsfrei entwickelt, so daß man sich für diese auf qualitative Schlüsse beschränken muß, während man bei Gasen (für die $\frac{\varepsilon + 2}{3} \approx 1$ ist) oft bis ins einzelne gehende Resultate über das Molekül erhält, wie im folgenden gezeigt wird.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß für das Zustandekommen des Kerr-effektes eine Anisotropie der optisch wirksamen Resonatoren nötig ist, d. h. (in einer auch für die Quantentheorie gültigen Formulierung): das Molekül muß nach verschiedenen Seiten verschiedene Frequenzen aussenden können. Diese Anisotropie, die sich im makroskopischen Körper für gewöhnlich bei der gleichmäßigen Verteilung der Molekülachsen nicht bemerkbar macht, gibt sich bei Einschaltung eines Feldes infolge der dann eintretenden teilweisen Parallelrichtung zu erkennen. Für diese Parallelrichtung können maßgebend sein: I. die optisch anisotropen Resonatoren selbst, II. andere optisch wirkungslose (ultrarote) anisotrope Resonatoren, III. feste Dipole. (I) kann nur positiven Kerreffekt geben, (II) und (III) positiven und negativen. (I) und (II) geben eine Kerrkonstante proportional $1/T$ [Formel (49) und (49a)], (III) gibt eine Temperaturabhängigkeit proportional $1/T^2$ [Formel (50)].

Die allgemeine klassische Formel für den Kerreffekt ist:

$$K = B\lambda = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{4n} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \left(\frac{\Theta_1 + \Theta_2}{\alpha} \right). \quad (52)$$

Der Faktor $\frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{4n} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2$ reduziert sich für Gase, für die die Formel allein mit Sicherheit anwendbar ist, zu $\frac{3}{2}(n - 1)$.

α ist die mittlere Polarisierbarkeit,

$$\alpha = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3} = \frac{1}{2\pi} \frac{n - 1}{N}. \quad (53)$$

Θ_1 und Θ_2 sind Ausdrücke, die sich jeweils auf den dipollosen und dipolbedingten Anteil der Ausrichtung beziehen, nämlich

$$\Theta_1 = \frac{1}{45kT} [(\alpha_1^0 - \alpha_2^0)(\alpha_1 - \alpha_2) + (\alpha_2^0 - \alpha_3^0)(\alpha_2 - \alpha_3) + (\alpha_3^0 - \alpha_1^0)(\alpha_3 - \alpha_1)], \quad (54)$$

$$\Theta_2 = \frac{1}{45k^2T^2} [(\rho_1^2 - \rho_2^2)(\alpha_1 - \alpha_2) + (\rho_2^2 - \rho_3^2)(\alpha_2 - \alpha_3) + (\rho_3^2 - \rho_1^2)(\alpha_3 - \alpha_1)]. \quad (55)$$

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ sind die Polarisierbarkeiten (für die Beobachtungswellenlänge) in den drei Hauptachsen des Polarisationsellipsoides, entsprechen also $\frac{3}{4\pi N} \sum \frac{A_i}{v_i^2 - v^2}$ von (46). α_1^0 usw. sind dieselben Größen für $v = 0$ (statisches Richtfeld, entsprechend also $\frac{3}{4\pi N} \left\{ \sum \frac{A_{\text{ultrarat}}}{v_{\text{ultrarat}}^2} + \sum \frac{A_{\text{opt.}}^2}{v_{\text{opt.}}^2} \right\}$). ρ_1, ρ_2, ρ_3 sind die Komponenten des permanenten Dipolmomentes in den Hauptachsenrichtungen. Wie schon erwähnt, setzt GANS

$$\frac{\alpha_1^0}{\alpha_1} = \frac{\alpha_2^0}{\alpha_2} = \frac{\alpha_3^0}{\alpha_3} = \frac{n_\infty - 1}{n - 1}, \quad (56)$$

bzw. bei dipollosen Molekülen $\frac{\varepsilon - 1}{n^2 - 1}$, so daß dann wird

$$\left. \begin{aligned} \Theta_1 &= \frac{1}{45kT} \frac{n_\infty - 1}{n - 1} [(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2] \\ &= \frac{1}{2kT} \frac{(n_\infty - 1)(n - 1)}{\pi^2 N^2} \frac{\Delta}{6 - 7\Delta}. \end{aligned} \right\} \quad (57)$$

Der dipollose Anteil in K wird dann bei 760 mm Druck und bei der Temperatur, für die Δ , n und n_∞ gemessen ist,

$$K_1 = 4,72 \cdot 10^{-7} (n_\infty - 1)(n - 1) \frac{\Delta}{6 - 7\Delta}. \quad (58)$$

Die Quantentheorie der Erscheinung ist von KRONIG¹ gegeben und für zweiatomige Gase explizit durchgeführt worden, doch unterscheidet² sich sein Resultat durch einen Faktor $\frac{3}{2}$ von dem aus (54), (55) erhaltenen, wenn man $\phi_2 = \phi_3 = 0$, $\alpha_2 = \alpha_3 = 0$ setzt.

Auf mehratomige Moleküle (und zweiatomige mit Elektronenanregung, so daß sie nicht im Σ -Zustand sind), hat NEUGEBAUER³ die Quantentheorie angewandt. Er findet neben den klassischen weitere Glieder, die allerdings im allgemeinen neben den klassischen verschwindend klein sind, aber für symmetrische Atome und Moleküle infolge der Wellenlängenänderung der Absorptionslinien (linearer Starkeffekt) einen von Null verschiedenen Kerreffekt geben können (CCl₄?, s. unten). In der Nähe der D -Linien ist dieser Effekt von LADENBURG und KOPFERMANN⁴ kürzlich gemessen worden.

41. Anwendungen^{5,6,7}. Wenn keine direkte Messung des Dipolmomentes vorliegt, entscheidet eine Messung der Temperaturabhängigkeit⁷ von B ($1/T$ oder $1/T^2$) gegen oder für die Anwesenheit eines Dipols (wenigstens bei Abwesenheit freier Drehbarkeit von Teilen des Moleküls gegeneinander). Ferner bedeutet negative Kerrkonstante mit ziemlicher Sicherheit Anwesenheit eines Dipols, positive dagegen sagt nichts aus.

Steht es fest, daß das Molekül keinen Dipol trägt, so sagt (bei Festhalten am GANSSchen Ansatz) die Kerrkonstante nichts anderes aus als die Depolarisation [(57) vorige Ziffer], doch kann die Messung der Kerrkonstante genauer sein als die von Δ ; wenigstens beweist nach BRIEGLEB, WOLF, STUART die Abwesenheit⁸ eines Kerreffektes bei CCl₄, daß die kleine gefundene Depolarisation auf Meßfehlern beruht und das Molekül optisch kugelsymmetrisch ist. Übrigens kann die Erfüllung von (57) der vorigen Ziffer natürlich auch als Kennzeichen der Dipolfreiheit angesehen werden. Die Übereinstimmung⁹ zwischen dem direkt beobachteten und dem aus Δ berechneten K -Wert ist bei den dipollosen Gasen CO₂, N₂O, Cl₂, CS₂, C₆H₆ ausgezeichnet.

Für Dipolmoleküle sind folgende Fälle zu unterscheiden: a) Das Molekül besitze eine optische Symmetrieachse 1 ($\alpha_2 = \alpha_3$; $\alpha_2^0 = \alpha_3^0$), gegen die das Dipol-

¹ R. DE L. KRONIG, ZS. f. Phys. Bd. 45, S. 458. 1927; Bd. 47, S. 702. 1928; M. BORN u. P. JORDAN, Elementare Quantenmechanik, S. 259. Berlin 1930.

² H. STUART, l. c. S. 180.

³ TH. NEUGEBAUER, ZS. f. Phys. Bd. 73, S. 386. 1931.

⁴ H. KOPFERMANN u. R. LADENBURG, Ann. d. Phys. Bd. 78, S. 659. 1925.

⁵ C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Phil. Mag. Bd. 3, S. 713, 724. 1927.

⁶ R. DE MALLEMAN, Bull. Soc. France de Phys. 1926, Nr. 227, S. 28.

⁷ H. STUART, Phys. ZS. Bd. 34, S. 616. 1930; ZS. f. Phys. Bd. 63, S. 533. 1930.

⁸ Siehe Fußnote 7, S. 82.

⁹ Siehe Fußnoten 5, 7, S. 82, u. H. STUART, ZS. f. Phys. Bd. 55, S. 358. 1929; H. STUART u. H. VOLKMANN. ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 18, S. 429. 1932.

moment um den Winkel φ geneigt sei. Dann ist

$$K = \frac{N\pi}{15kT} \left\{ 2 \frac{n_\infty - 1}{n - 1} (\alpha_1^2 - \alpha_2^2) + \frac{1}{kT} p^2 (3 \cos^2 \varphi - 1) (\alpha_1 - \alpha_2) \right\}, \quad (59)$$

$$\frac{n - 1}{N} = \frac{2\pi}{3} (\alpha_1 + 2\alpha_2), \quad (60)$$

$$\frac{45\Delta}{6 - 7\Delta} \left(\frac{n - 1}{2\pi N} \right)^2 = (\alpha_1 - \alpha_2)^2. \quad (61)$$

Es ist daher möglich, α_1 , α_2 und φ zu bestimmen.

Ist im besonderen die Struktur so, daß φ entweder 0 ist (Moment parallel α_1) oder 90 (Moment senkrecht auf α_1), so wird der zweite Summand in (59), der das Vorzeichen bestimmt,

$$\frac{N\pi}{15kT} \frac{2}{kT} p^2 (\alpha_1 - \alpha_2) \quad \text{bzw.} \quad - \frac{N\pi}{15kT} \frac{1}{kT} p^2 (\alpha_1 - \alpha_2).$$

Der Vorzeichenwechsel findet bei $\varphi = 54^\circ 44'$ statt (halber Tetraederwinkel).

Als Beispiel diene CH_3Cl und CHCl_3 . Da die Polarisierbarkeit der C—Cl-Bindung die von CH überwiegt und in beiden Fällen das Dipolmoment längs α_1 liegt (im ersteren Fall längs C—Cl, im zweiten längs CH), liegt p im ersteren Fall parallel zur größeren, im letzteren parallel zur kleineren Polarisierbarkeit. Dementsprechend ist¹ K für CH_3Cl positiv ($35,6 \cdot 10^{-15}$), im zweiten negativ ($-7,5 \cdot 10^{-15}$). Die Zahlen stimmen mit den nach (59) [aus p und (61) berechneten] gut überein.

Ähnliche Rechnungen sind für HCN , HCl , NH_3 , CH_3Br ausgeführt². Eine Besonderheit ergibt sich bei HCl . Um das klar zu machen, sei (61) in (54) eingesetzt, ohne die Annahme von GANS zu machen.

Dann ist

$$K = \frac{n - 1}{15kT} \left\{ \frac{\alpha_1^0 - \alpha_2^0}{\alpha_1 - \alpha_2} \frac{n - 1}{2\pi N} \frac{45\Delta}{6 - 7\Delta} + \frac{p^2}{kT} \frac{3 \cos^2 \varphi - 1}{2} \sqrt{\frac{45\Delta}{6 - 7\Delta}} \right\}. \quad (62)$$

Hat man ein zweiatomiges Molekül, das sicher Rotationssymmetrie hat und in dem sicher das Moment längs der Achse liegt ($\varphi = 0$), so kann man mit Hilfe eines genügend genau gemessenen Δ als einzige zweifelhafte Größe $\frac{\alpha_1^0 - \alpha_2^0}{\alpha_1 - \alpha_2}$ berechnen. Der Bruch wird gerade in diesem Fall nicht der GANSSchen Beziehung gehorchen, weil hier eine gegenseitige Ionenverschiebung nur längs der Achse möglich ist, $\alpha_2^0 = \alpha_2$. Aus $n_\infty - n$ kann man dann alle drei Größen α_1^0 , α_1 , $\alpha_2 = \alpha_2^0$ berechnen.

Bei komplizierteren Molekülen, wo man $\frac{\alpha_1^0 - \alpha_2^0}{\alpha_1 - \alpha_2} \approx \frac{n_\infty - 1}{n - 1}$ setzt (das erste Glied ist verhältnismäßig klein), gestattet (62) die Prüfung der Rotationssymmetrie. Für N_2O folgert STUART ein $p < 0,15 \cdot 10^{-18}$ (s. S. 83 und Ziff. 55).

b) Moleküle mit drei verschiedenen optischen Achsen, mit dem Dipolmoment längs einer Achse. Solche Moleküle sind z. B. gewinkelte Moleküle wie SO_2 . Wir wählen 3 als die Richtung des Momentes, also $p_1 = p_2 = 0$.

Dann wird

$$K = \frac{n - 1}{15kT} \left\{ \frac{n_\infty - 1}{2\pi N} \frac{45\Delta}{6 - 7\Delta} + \frac{3}{kT} p^2 \frac{2\alpha_3 - \alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3} \right\}. \quad (63)$$

Δ und n sind durch (40), (41) Ziff. 38 gegeben.

Diese drei Gleichungen reichen bei bekanntem Moment p zur Bestimmung aller drei Polarisierbarkeiten α . (Natürlich läßt diese Formel, wenn auf ein

¹ H. STUART, ZS. f. Phys. Bd. 63, S. 533. 1930; N. LYON, Ann. d. Phys. Bd. 46, S. 753. 1915.

² Für Zahlen s. die Berichte von BRIEGLER und WOLF und von STUART.

rotationssymmetrisches Molekül angewandt, dies an der Gleichheit zweier α erkennen). Allerdings ist es möglich, daß sich zwei Lösungen ergeben. In dieser Weise findet man H_2S und SO_2 als mit Sicherheit gewinkelt.

Ebenso steht es mit Methyläther, $\text{O} \begin{matrix} \swarrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{matrix}$ ($\alpha_1 = 6,46$; $\alpha_2 = 4,14$; $\alpha_3 = 4,84 \cdot 10^{-24}$).

Bei Äthyläther ist $\alpha_1 = 11,26$; $\alpha_2 = 7,07$; $\alpha_3 = 7,87 \cdot 10^{-24}$.

Die Tatsache, daß α_1 wesentlich mehr gegenüber Methyläther zunimmt als α_2 und α_3 , deutet darauf hin, daß die wirkliche Form eher $\begin{matrix} \text{CH}_3 & & \text{O} & & \text{CH}_3 \\ & \searrow & & \swarrow & \\ & \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 & \end{matrix}$ ist als $\text{O} \begin{matrix} \swarrow \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{matrix}$. Es kann aber nicht ausschließlich diese Form sein, da sonst $\alpha_2 \approx \alpha_3$ wäre. Daher schließen BRIEGLEB, STUART und WOLF auf teilweisen Wechsel zwischen den beiden Stellungen mit starker Bevorzugung der letzteren (beschränkte Drehbarkeit).

Azeton $\text{O} = \text{C} \begin{matrix} \swarrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{matrix}$ kann ebenfalls nach der gleichen Methode behandelt werden. Es ergibt (zufällig) $\alpha_3 \approx \alpha_1$.

c) Als nächstes kommt eine Gruppe von Molekülen, bei denen zu entscheiden ist, ob sie geradlinig oder gewinkelt sind, bei denen sich aber die Rechnung nicht so weit durchführen läßt wie bei SO_2 oder H_2S , weil man nicht wie dort weiß, daß das Dipolmoment jedenfalls in der Symmetrieachse des Moleküls liegt, sondern seine Lage von der Knickung abhängt. Nur wenn das Molekül geradlinig wäre, würde das Moment längs der Molekülachse liegen. Beispiele dieser Art sind Äthylchlorid, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$, und Methylalkohol, CH_3-OH . Im zweiten Fall wäre im Fall geradliniger Anordnung die Molekülachse gleichzeitig Richtung größter Polarisibilität und Richtung des Momentes, K wäre positiv; aus Dipolmoment und Δ (symmetrisches Polarisationsellipsoid!) würde $K \approx 11 \cdot 10^{-15}$ (bei $98,8^\circ \text{C}$) sein; statt dessen ist $(K) < 0,4 \cdot 10^{-15}$. STUART nimmt mit EUCKEN und MEYER¹ an, daß die OH-Gruppe unter 110° (Tetraederwinkel) gegen die O—C-Verbindungsline geneigt ist und das aus den Teilmomenten OH und OC zusammengesetzte Moment beinahe senkrecht auf O—C steht. Dann kann man Schlüsse auf die ungefähre Lage größter Polarisierbarkeit ziehen. Ähnliche Resultate finden sich für Äthylalkohol.

Bei Äthylchlorid hätte ein gestrecktes Molekül Rotationssymmetrie. Aus der dann anwendbaren Formel (59) (mit $\varphi = 0$) folgt, daß zur Erklärung des gemessenen K ein $\Delta = 0,008$ statt des wirklich gefundenen $0,016$ nötig wäre.

Nimmt man wieder den Tetraederwinkel am C-Atom an und berücksichtigt, daß sowohl der Brechungsindex als die Depolarisation für $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$ und $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (Propan) nahezu gleich sind, so kann man für beide das Depolarisationsellipsoid als nahezu gleich annehmen. Im Propan kann man nun auf die Richtung der Hauptachsen schließen. Übernimmt man die Lage für das Äthylchlorid, so ergibt sich als Winkel zwischen C—Cl und dem Moment 18 bis 35° .

42. Flüssigkeiten. Für reine Flüssigkeiten und Lösungen liegen zahlreiche Messungen von LEISER² und LIPPMANN³ vor. Es besteht aber noch keine befriedigende quantitative Theorie⁴, so daß nur qualitative Schlüsse möglich sind. Bei

¹ A. EUCKEN u. L. MEYER, Phys. ZS. Bd. 30, S. 379. 1929.

² L. LEISER, Abhandlg. d. Bunsen-Ges. 1910, Nr. 4.

³ A. LIPPMANN, ZS. f. Elektrochem. Bd. 17, S. 15. 1911.

⁴ Siehe R. GANS, Ann. d. Phys. Bd. 64, S. 481. 1921; Bd. 65, S. 97. 1921; ZS. f. Phys. Bd. 17, S. 353. 1923; R. LUNDBLAD, Dissert. Uppsala 1920; C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 117, S. 1. 1927; Phil. Mag. (7) Bd. 5, S. 498. 1928.

Kohlenwasserstoffen (Pentan usw.) ist die Kerrkonstante klein und positiv (Ziff. 40). Die Kleinheit deutet auf die Abwesenheit von Dipolen, das positive Vorzeichen entspricht der GANSSchen Theorie. Wir haben gesehen (Ziff. 23), daß bei diesen Stoffen der Beitrag ultraroter Schwingungen zur Dielektrizitätskonstante nicht groß ist. Sehr viel größere positive Werte zeigen solche Substitutionsprodukte, bei denen durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch eine aktive Gruppe (Halogen) ein Dipol erzeugt worden ist, der längs der Achse größter Polarisierbarkeit des optisch anisotropen Moleküls liegt. Alkohole dagegen haben meist eine negative oder kleine positive Kerrkonstante¹ infolge der Neigung des Momentes (Winkelung $C-O-H$) gegen die Achse größter

Polarisierbarkeit. Eine Ausnahme ist Tertiärbutylalkohol $\begin{array}{c} H_3C \\ | \\ H_3C-C-O-H \\ | \\ H_3C \end{array}$, wo

die Achse größter Polarisierbarkeit quer zu $C-O$ liegt und dementsprechend die Kerrkonstante groß und positiv ist². Bei Benzolderivaten liegen die Verhältnisse ähnlich. Benzol selbst hat eine kleine positive Kerrkonstante, Einführung eines Dipoles erhöht diese wesentlich. Da die maximale Polarisation in der Ringebene liegt, hat man positive Kerrkonstanten zu erwarten, wenn das Dipolmoment in der Ringebene liegt, negative bei starker Winkelung. Dementsprechend haben Monohalogenide eine positive Konstante mittlerer Größe, bei Nitrobenzol und Nitrotoluol eine wesentlich größere (die größten überhaupt gefundenen Werte), weil deren Dipolmoment abnorm groß ist (dasselbe gilt für aliphatische Nitroverbindungen). Bei Alkoholen, Säuren und Äthern ist die Konstante infolge Winkelung am Sauerstoff meist klein, bei Aminen ($-NH_2$) sogar negativ.

43. Optische Aktivität³. Drehung der Polarisations Ebene in Flüssigkeiten⁴. Die allgemeine Theorie dieser Erscheinung ist von BORN und OSEEN gegeben⁵ worden. Daß die Existenz schraubenförmiger Anordnung, meist bedingt durch die Anwesenheit von vier verschiedenen Substituenten am selben Kohlenstoffatom (asymmetrisches Kohlenstoffatom) hierzu nötig ist, hatten schon VAN 'T HOFF und LE BEL erkannt⁶, während VOIGT gezeigt hatte, daß die Abwesenheit eines Symmetriezentrums hinreichend ist⁷. Die neuere Theorie aber hat bewiesen, daß der Effekt proportional zu dem Verhältnis Länge der Schraube zu Wellenlänge ist, d. h. daß man das Molekül nicht als punktförmig behandeln kann, sondern daß die Phasendifferenz der Welle in den verschiedenen Teilen des Moleküls wesentlich ist⁸.

¹ C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Phil. Mag. Bd. 3, S. 713, 724. 1927.

² K. L. WOLF, in „Dipolmoment und chemische Struktur“. S. 124, Leipzig 1929.

³ Material s. bei G. SZIVESSY, ds. Handb. Bd. XXI.

⁴ Wir berücksichtigen nicht die optische Aktivität von Kristallen (Quarz usw.), in denen die feste Anordnung der Teilchen im Gitter bestimmend ist.

⁵ M. BORN, Phys. ZS. Bd. 16, S. 251. 1915; Berl. Ber. 1916, S. 614; Ann. d. Phys. Bd. 55, S. 177. 1918; C. W. OSEEN, ebenda Bd. 48, S. 1. 1915; A. LANDÉ, ebenda Bd. 56, S. 225. 1918; R. GANS, ZS. f. Phys. Bd. 17, S. 353. 1923; Bd. 27, S. 164. 1924; Ann. d. Phys. Bd. 79, S. 548. 1926; L. ROSENFELD, ZS. f. Phys. Bd. 52, S. 161. 1928; G. TEMPLE, Trans. Faraday Soc. Bd. 26, S. 272. 1930; M. BORN u. P. JORDAN, Elementare Quantenmechanik, § 47. Berlin 1930.

⁶ J. H. VAN 'T HOFF, Arch. Néerland. Bd. 9, S. 445. 1874; LE BEL, Bull. soc. chim. Bd. 22, S. 337. 1874; s. auch bezüglich der Symmetriebedingungen R. DE MALLEMAN, Trans. Faraday Soc. Bd. 26, S. 281. 1930.

⁷ W. VOIGT, Ann. d. Phys. Bd. 69, S. 294. 1899; Bd. 18, S. 646. 1905.

⁸ Die Quantentheorie, die in den unter ⁵ letztgenannten Arbeiten behandelt ist, ist noch nicht in befriedigender Form; s. Trans. Faraday Soc. Bd. 26, S. 310f, 313f., 461. Die Bemerkung von EWALD (S. 313) scheint die Lösung zu geben.

Die Anwendung der Theorie auf bestimmte Probleme ist von W. KUHN gegeben worden¹. Er geht von derselben Erscheinung aus, die in Ziff. 40 dargestellt worden ist², daß nämlich der Brechungsindex für jede Art polarisierten Lichtes vollständig durch die Stärke und Lage der Absorptionslinien dieses Lichtes bestimmt ist. Optische Aktivität, d. h. Verschiedenheit des Brechungsindex für links- und rechtszirkularpolarisiertes Licht, ist daher vollständig durch die Verschiedenheit der Absorption dieser beiden Polarisationszustände bestimmt.

Liegen die betreffenden Absorptionsbanden im Sichtbaren, so spricht man von Zirkulardichroismus, meist liegen sie aber im Ultraviolett.

Bezeichnet man die Absorption innerhalb einer Bande mit κ' , unterscheidet ferner links- und rechtspolarisiertes Licht durch die Indizes l und r , so leitet KUHN aus der Dispersionstheorie folgende Resultate ab: Der Beitrag einer bestimmten (nicht zu breiten) Absorptionsstelle j zur Drehung außerhalb der Bande ist

$$(n_l - n_r)_j = \frac{c}{2\pi^2} \frac{1}{n_j^2 - \nu^2} \frac{\nu}{\nu_j} \int (\kappa'_l - \kappa'_r) d\nu. \quad (64)$$

Ferner muß innerhalb derselben Bande

$$\frac{\kappa'_l - \kappa'_r}{\kappa'_r} \lambda = g \quad (65)$$

konstant sein, sonst handelt es sich um die Überlagerung verschiedener Banden. Endlich ist

$$\sum_{\text{alle Banden}} \int (\kappa'_l - \kappa'_r) d\nu = 0. \quad (66)$$

In den meisten organischen Stoffen ist³ der größte Teil der Refraktion durch im fernen Ultraviolett liegende, starke ($f \geq 1$) Banden bestimmt. Daneben aber sind auch im nahen Ultraviolett oder im Sichtbaren liegende schwache ($f \approx 10^{-4}$ bis 10^{-5}) Banden vorhanden, die, falls im Sichtbaren liegend, die Farbe bestimmen. Es zeigt sich, daß bei organischen Stoffen die letzteren trotz ihres viel kleineren f einen wesentlichen Beitrag zur Drehung liefern, also ein viel größeres g haben⁴; bei manchen anorganischen Stoffen rührt die ganze Drehung von einer einzigen schwachen, im Sichtbaren liegenden Absorptionsstelle her⁵.

Die Aufgabe besteht also nunmehr darin, die Größe g (65) mit der Molekularstruktur zu verknüpfen.

Es stellt sich heraus, daß das einfachste Modell, das vom klassischen Standpunkt Verschiedenheit der Absorption für verschieden zirkular polarisierte Wellen liefert, das folgende ist. Es seien zwei (verschiedene) Oszillatoren gegeben, deren Schwingungsrichtungen senkrecht aufeinander stehen, die aber so gekoppelt sind, daß der Ausschlag des einen (z. B. in der x -Richtung) eine Kraft auf den anderen in *seiner* Schwingungsrichtung ausübt.

Transformiert man auf Normalkoordinaten (Artikel HUND), so findet man zwei freie Schwingungen, deren jede so beschaffen ist, daß in ihr beide Partikel mit einer gemeinsamen (allerdings gegenüber dem ungekoppelten Zustand verschobenen) Frequenz schwingen. Wären die beiden Oszillatoren an derselben

¹ W. KUHN, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 4, S. 14. 1929.

² Hier zuerst erkannt von A. COTTON, Ann. Chim. et Phys. (7) Bd. 8, S. 347. 1896; C. R. Bd. 153, S. 245. 1911; M. E. CARVALLO, C. R. Bd. 122, S. 985. 1896; P. DRUDE, Lehrb. der Optik, 2. Aufl. Leipzig 1906; L. NATANSON, Journ. de phys. Bd. 8, S. 321. 1909; G. BRUHAT, Ann. Chim. et Phys. (9) Bd. 3, S. 232, 417, 469. 1915; Trans. Faraday Soc. Bd. 26, S. 400. 1930.

³ Siehe ds. Handb. Bd. XX.

⁴ Das ist plausibel, wenn man annimmt, daß die starken Banden im wesentlichen für die Einzelbindung charakteristisch sind.

⁵ W. KUHN u. A. SZABO, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 15, S. 59. 1931.

Stelle im Molekül, so würde sich kein Unterschied in der Reaktion des Moleküls gegenüber zirkularpolarisiertem Licht geben, ob dieses nun nach links oder nach rechts drehend ist. (Der Einfachheit halber sei die Wellenebene die Ebene der beiden Oszillatoren.) Sind sie aber (in der Richtung der Lichtfortpflanzung) im Abstand d , so trifft die Welle auf den zweiten Oszillator, wenn rechtsdrehend, mit dem Phasenunterschied $d/\lambda - \pi/2$, wenn linkspolarisiert mit $d/\lambda + \pi/2$, und die Wirkung ist verschieden. Würde man das Molekül um 180° drehen (z. B. um die x -Achse), so ändert der Effekt sein Vorzeichen nicht, weil man gleichzeitig z mit $-z$ (das Vorzeichen der Phasendifferenz) und y (die einem $+x$ -Anschlag des ersten Resonators zugeordnete Ausschlagsrichtung des zweiten) mit $-y$ vertauscht hat. KUHN gibt die Formeln für eine beliebige Anzahl gekoppelter Resonatoren. Hier seien nur die Formeln für zwei hingeschrieben. Es ist

$$g = 8\pi d \frac{\sqrt{f_1 f_2} \sin \alpha \cos \alpha}{f_1 \cos^2 \alpha + f_2 \sin^2 \alpha}. \quad (67)$$

Hier sind f_1, f_2 die beiden Elektronenstärken, α mißt die Stärke der Koppelung ($\frac{\cos \alpha}{\sqrt{m f_1}}, \frac{\sin \alpha}{\sqrt{m f_1}}, -\frac{\sin \alpha}{\sqrt{m f_2}}, \frac{\cos \alpha}{\sqrt{m f_2}}$ sind in bekannter Weise die Transformationskoeffizienten von Partikelkoordinaten auf Normalkoordinaten). Im speziellen ist, wenn die Koppelungsenergie kxy gesetzt wird

$$(2 \cos^2 \alpha - 1)^2 = 1 - \frac{k^2}{4\pi^4 m^2 (\nu_1^{02} - \nu_2^{02})^2 + k^2}.$$

Sind die beiden Banden gleich stark, $f_1 = f_2$, so ist $g = 4\pi d \sin 2\alpha$, $2\alpha = \pi/2$ bedeutet möglichst starke Koppelung. Ist dagegen $f_1 > f_2$ (was der häufigere Fall zu sein scheint), so ist ein Maximum von g schon bei einer Koppelung von $\sin^2 \alpha \approx f_2/f_1$, d. h. bei schwacher Koppelung $\frac{k}{4\pi^2 (\nu_1^{02} - \nu_2^{02}) m} \approx \sqrt{\frac{f_2}{f_1}}$ erreicht.

Dieses Maximum ist dann $g = 4\pi d$.

In diesem Fall schwingen die Oszillatoren ungefähr gleich stark.

KUHN und SZABO¹ haben Chromkaliumtartrat untersucht und drei optisch aktive Komplexverbindungen von Kobalt und Chrom durchgerechnet, nämlich² $K_3Co(C_2O_4)_3$, $K_3Cr(C_2O_4)_3$ und $(NO_2)_2Co(CH_2NH_2)_2(C_3H_6N_2H_4)Br$. Die Form der Bande wird durch eine GAUSSsche Fehlerverteilungskurve gut dargestellt. Es ergibt sich, wie schon erwähnt, daß die dem Kobalt bzw. Chrom zuzuschreibende Drehung vollständig von einer einzigen schwachen Bande im Sichtbaren herrührt. Bei Kaliumchromtartrat gibt sich ein $d > 80 \text{ \AA}$ (!), was auf lose Bindungen über große Abstände zurückgeführt wird³.

Organische Verbindungen sind von KUHN und BRAUN untersucht⁴. Hier betonen die Autoren, daß für relativ starke, breite Banden (64) nicht genau genug ist, wenn man nahe der Bande mißt. Sie finden für Azidopropionsäuremethylester, $CH_3CHN_3COOCH_3$ $d = 2,9 \text{ \AA}$, für Azidopropionsäuredimethylamid $CH_3CHN_3CON(CH_3)_2$ $d = 11 \text{ \AA}$, für Brompropionsäureäthylester $CH_3CHBr-COOCH_2CH_3$ (?) $d \approx 3,4 \text{ \AA}$.

¹ W. KUHN u. A. SZABO, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 15, S. 59. 1931.

² F. M. JAEGER, Rec. Trav. Chim. Bd. 38, S. 171, s. S. 280. 1919; C. SCHLEICHER, Dissert. Zürich 1921; A. WERNER, Helv. Chim. Acta Bd. 1, S. 1. 1918; JOH. ANGERSTEIN, Dissert. Zürich 1914; R. SAMUEL, ZS. f. Phys. Bd. 70, S. 43. 1931.

³ Es scheint dem Referenten, daß eine Retardation der Koppelung in der Theorie nicht berücksichtigt ist, daß man die Differenz dieser Größe und des Lichtphasenunterschiedes mißt, und daß scheinbar große d in Wirklichkeit große Koppelungsretardation bedeuten kann.

⁴ W. KUHN u. E. BRAUN, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 8, S. 281. 1930; W. KUHN, Trans. Faraday Soc. Bd. 26, S. 293. 1930. *Erg. bei der Korr.*: W. KUHN u. H. L. LEHMANN, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 18, S. 32. 1932.

Die Koppelungskraft wird (für die zweite der obgenannten Verbindungen) zu etwa $k \approx 1/30 \cdot 4\pi^2 m v_1^2$ berechnet.

Die Autoren schließen, daß benachbarte ähnliche Substituenten ähnlich wirken.

e) Bandenspektren und Einfluß der Rotation auf thermodynamische Größen¹.

44. Einleitung. In diesem Abschnitt sollen die Aufschlüsse untersucht werden, die sich über den Molekülbau aus den ultraroten Spektren, den sichtbaren und ultravioletten Banden und aus dem Ramaneffekt ziehen lassen.

Diese Schlüsse beziehen sich a) auf die geometrische Anordnung der Kerne im Molekül, b) auf die absoluten Größen (Trägheitsmoment), c) auf die Kräfte. Diese letztere Untersuchung zerfällt wieder in zwei Teile: α) Kräfte in der Nähe der Gleichgewichtslage, β) der gesamte Kraftverlauf bei Entfernung der Bausteine auf unendliche Abstände. d) Verteilung der Ladungen, gekennzeichnet durch die Größe eines beständigen oder induzierten Dipolmoments, Quadrupolmoments usw. Das Resultat bezüglich des Dipolmoments ist mit dem entsprechenden Ergebnis unter Ziff. 21 ff. zu vergleichen. e) auf den Bewegungszustand (oder, nach der Quantenmechanik, besser auf den Zustand) der Elektronen. Diese Schlüsse lassen sich wieder in zwei Gruppen teilen: α) Schlüsse über das resultierende Drehmoment der Elektronenbahnen des gesamten Moleküls längs der Achse $A \frac{h}{2\pi}$ und über das Spinmoment $S \frac{h}{2\pi}$, bzw. die Projektion des Gesamtmoments auf die Achse $(\Omega \frac{h}{2\pi})$. Diese Schlüsse lassen sich mit denen aus den magnetischen Eigenschaften vergleichen. β) Schlüsse bezüglich des Zustands jedes einzelnen Elektrons. Wir werden auf α) nur ganz kurz und auf β) gar nicht eingehen. f) Schlüsse auf den Kernspin. Auch hierauf gehen wir kaum ein.

Die Untersuchung selbst wird im allgemeinen für die ultraroten Spektren in Absorption bei Zimmertemperatur vorgenommen und erstreckt sich dann auf normale Moleküle (d. h. solche, bei denen kein Elektronensprung angeregt ist).

Für die sichtbaren und ultravioletten Banden wird meist in Emission gearbeitet. Das liegt hauptsächlich daran, daß die ersten angeregten Elektronenniveaus meist so hoch liegen, daß sichtbare Banden Übergängen zwischen *angeregten* Termen entsprechen, also bei Absorption im unerregten Zustand überhaupt nicht erscheinen. Hat man andererseits Übergänge zum Grundterm, so liegen sie meist so weit im Ultraviolett, daß aus experimentellen Gründen Emission vorgezogen wird. Die eben besprochenen Banden geben demnach auch Terme des angeregten Moleküls, ebenso wie es möglich ist, so Aufschlüsse über sonst nicht existenzfähige Gebilde zu erlangen (CH, OH usw.). In diesem Artikel wollen wir uns aber im wesentlichen auf unangeregte, „gewöhnliche“ Moleküle beschränken.

Im Ramaneffekt spielen zwar die möglichen Terme des angeregten Moleküls eine Rolle, aber praktisch nur indirekt.

In diesem Abschnitt sollen die Formeln für Bandenterme und Ramaneffekt zwar aufgeführt und benutzt, aber nicht abgeleitet werden. Für letzteres sei auf die Beiträge von HUND (Bd. XXIV/1, Kap. 4) und WENTZEL (Bd. XXIV/1, Kap. 5) verwiesen².

¹ Für Kritik dieses Abschnittes und hilfreiche Gespräche bin ich Prof. G. H. DIEKE, Johns Hopkins University, Baltimore (Md.) zu Dank verpflichtet.

² *Nachtrag bei der Korr.*: S. auch W. WEIZEL, Bandenspektren, I. Erg.-Bd. Handb. der Exp.-Physik. Leipzig 1931. W. JEVONS, Report on Band spectra of diatomic molecules. Cambridge 1932. Die Zahlen wurden nicht verglichen.

Es ist zweckmäßig, den Abschnitt in drei Teile zu teilen: α) zweiatomige Moleküle, β) mehratomige Moleküle mit linearer Anordnung, γ) mehratomige Moleküle mit nichtlinearer Anordnung.

α) Zweiatomige Moleküle.

45. Reine Rotation. Rotation kann nur um eine Achse senkrecht zur Molekülachse (Kernverbindungsline) erfolgen und ist durch eine Quantenzahl J (Gesamt-Drehmoment) gekennzeichnet. Betrachtet man in erster Näherung das Molekül als starr, so ist (BOHRS Theorie) die Energie rein kinetisch:

$$E = B h J(J + 1), \quad (68)$$

wo

$$B = \frac{h}{8\pi^2 [J]} \quad (68')$$

und das Trägheitsmoment

$$[J] = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} d^2. \quad (d \text{ Kernabstand}) \quad (68'')$$

Ist das Molekül ein Dipol (fällt der Schwerpunkt der positiven und negativen Ladungen nicht zusammen), so kann Licht absorbiert werden, wobei J um 1 zunimmt, und die Frequenz des absorbierten Lichts durch

$$\nu = 2B(J + 1) \quad (69)$$

gegeben ist. Die Linien sind äquidistant, aus dem Abstand $2B$ folgt nach (68') das Trägheitsmoment und der Kernabstand. Andererseits ist die Anwesenheit einer einzigen Linienfolge nur möglich bei linearen (zwei- oder mehratomigen) Molekülen oder solchen mit drei gleichen Trägheitsmomenten. (Für einen weiteren Spezialfall s. Ziff. 51, 52.)

Ist eine von Null verschiedene Projektion Ω eines Elektronendrehmoments vorhanden, so fehlen einige Linien am Anfang, da $J = \Omega, \Omega + 1$ usw.

Die absolute Intensität der Linien ist durch das elektrische Dipolmoment p_0 bestimmt und deren Messung sollte daher das letztere zu berechnen gestatten.

Die gesamte Menge Strahlung der Intensität $K_\nu d\nu$, die in der Linie $J \rightarrow J + 1$ absorbiert wird, wenn die Strahlung die Länge dx durchläuft und das Molvolumen V beträgt, ist¹ $\frac{K_\nu dx}{V} \int \kappa d\nu$ (κ Absorptionskoeffizient),

$$\int \kappa d\nu = N_J \frac{h\nu}{c} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) \frac{4\pi^3}{3h^2} p_0^2 \frac{2J+3}{2J+1},$$

wo ν die Linienfrequenz, $N_J = N_L \frac{(2J+1)}{kT} B e^{-\frac{E_J}{kT}}$ die Zahl der Moleküle im J ten Zustand bei so hoher Temperatur ist, daß die volle spezifische Wärme R der Rotation erreicht ist.

Der Vergleich mit den Messungen von CZERNY² an HCl ergibt, daß der theoretische Wert³ 10- bis 20mal zu groß ist; die Erklärung ist unbekannt.

Ist $p_0 = 0$, so fehlt das Rotationsspektrum. Das ist der Fall bei allen Molekülen, die aus zwei gleichen Atomen bestehen (H_2, O_2 usw.). Das beweist die Irrigkeit der manchmal gemachten Annahme eines Aufbaus solcher Moleküle als $H^+ \cdot H^-$ usw.

¹ F. REICHE u. W. THOMAS, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 510. 1925; R. C. TOLMAN, Phys. Rev. Bd. 23, S. 693. 1924; R. C. TOLMAN u. R. M. BADGER, Phys. Rev. Bd. 27, S. 383. 1926; D. M. DENNISON, Phil. Mag. Bd. 1, S. 195. 1926.

² M. CZERNY, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 227. 1925.

³ Korrigiert von CL. SCHAEFER u. F. MATOSI (Das ultrarote Spektrum, S. 211. Berlin 1930) durch Benutzung eines neueren Wertes für p_0 .

SCHAEFER¹ hat darauf hingewiesen, daß auch Moleküle, die keine Dipole haben, durch ihre höheren Pole schwach absorbieren können.

In der Tat ist die Strahlung von gleichförmig auf Ringen angeordneten Ladungen schon vor langer Zeit von THOMSON untersucht worden². In dem Fall zweier gleicher Teilchen (Kerne) ist die Intensität, die bei Dipolstrahlung vorhanden wäre, etwa mit $\left(\frac{d}{\lambda}\right)^2 \sim 10^{-8}$ zu multiplizieren, zugleich ist die absorbierte Frequenz durch Sprünge $J \rightarrow J + 2$ bedingt.

Solche Absorptionen sind wegen zu geringer Intensität noch nicht beobachtet. Ihre Beobachtung und der Vergleich mit der berechneten Rotationsfrequenz würde Aufschluß über den Charakter der Ladungsverteilung (des statischen Multipols), eine Intensitätsmessung über seine Stärke Aufschluß geben.

Genauere Theorie und Beobachtung zeigen, daß Formel (68) nicht vollständig ist. Klassisch versteht man, daß die Zentrifugalkraft das nicht starr gebundene Molekül dehnen, das Trägheitsmoment vermehren und elastische Energie aufspeichern wird. Infolge der Anharmonizität der Schwingungen kommt aber, falls die Schwingung angeregt ist (Quantenzahl ν), ein weiteres Glied dazu, und das vollständige Resultat lautet:

$$\nu = 2B(J+1) \left\{ 1 - \frac{6B}{\omega_0} (1+2b) \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \right\} - 2 \frac{8B^3}{\omega_0^3} (J+1)^3. \quad (70)$$

Hier ist ω_0 die Schwingungsfrequenz, b hängt von der Anharmonizität des Oszillators ab und wird in Ziff. 47 erklärt. Es zeigt sich also, daß jede Rotationslinie in mehrere gespalten ist, deren jede einem Schwingungszustand ν entspricht.

Da $\frac{6B}{\omega_0} (1+2b) \sim \frac{\nu_{\text{rot.}}}{\nu_{\text{osz.}}}$ klein gegen 1 ist, ist die Aufspaltung klein, und wenn die Temperatur niedrig ist, sind nur die Komponenten mit kleinem ν stark. Sind die Komponenten aufgelöst, so kann man aus ihrem Abstand auf das Korrektionsglied, aus dem Verlauf der Linien selbst auf B und (letztes Glied) ω_0 schließen, so daß man aus dem reinen Rotationsspektrum B (d. h. das Trägheitsmoment), ω_0 (Kraft im Gleichgewicht) und (ungenau) b (Abweichung vom quasielastischen Gesetz) findet. Ist die Auflösung in Komponenten nicht erfolgt, so kann man erstes und zweites Glied in der Auswertung nicht trennen und erhält B nur auf 10 bis 20% und aus dem dritten Glied ω_0 ganz ungenau. Nur wenig Rotationspektren sind gemessen. Viel leichter sind Rotationsschwingungsspektren meßbar, die bei kürzeren Wellenlängen liegen (meist 10 bis 3μ statt 50 bis 100μ).

46. Rotationsschwingungsbanden. Die elementare Formel für die Frequenz ist gegeben durch

$$\nu = \{\omega_0 - 3B(\nu_2 + \nu_1 + 1)\} \Delta\nu \pm 2B(J+1) \quad J = \Omega, \Omega + 1 \dots \quad (71)$$

Man hat also, symmetrisch³ um die Frequenz $\{\omega_0 - 3B(\nu_2 + \nu_1 + 1)\} \Delta\nu$ verteilt, äquidistante Linien, deren Abstand gleich dem Abstand der Rotationslinien (in den ν) ist und daher ebenfalls die Berechnung des B , d. h. des Trägheitsmoments, gestattet. In der Mitte der Bande fehlen $2\Omega + 1$ Linien; hieraus kann also auf Ω geschlossen werden. Falls $\Omega \neq 0$ ist, gibt es auch einen Q -Zweig ($\Delta J = 0$), der angenähert an der Stelle der fehlenden mittelsten Linie erscheint. Die Mitte der Bande gibt ω_0 , wenn B und die ν bekannt sind. Wäre der Oszillator wirklich harmonisch, so wäre nur ein Sprung $\Delta\nu = 1$ möglich. Doch sind stets Ober-

¹ CL. SCHAEFER, Fortschr. d. Min., Krist. u. Petr. Bd. 9, S. 58. 1924.

² J. J. THOMSON, Phil. Mag. (6) Bd. 6, S. 673. 1903; G. SCHOTT, Electromagnetic Radiation, S. 102. Cambridge 1912; K. F. HERZFELD, Phys. Rev. Bd. 37, S. 253, 1673. 1931.

³ Hierbei nennt man die Linien, für die das + -Zeichen gilt. R -Zweig, die andern P -Zweig.

banden vorhanden; was diese über das Kraftgesetz aussagen, wird gleich besprochen werden. Die *relative* Intensitätsverteilung unter den Linien einer Bande ist im wesentlichen durch die Anzahl der Moleküle im Anfangszustand bestimmt. Wenn die Bande nicht in einzelne Linien aufgelöst ist, erscheint sie als Doppelbande; aus dem Abstand der Maxima läßt sich das Trägheitsmoment berechnen. Nimmt man an, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für alle Linien gleich ist, so ergibt sich klassisch als Wahrscheinlichkeit für das Frequenzintervall ν' und $\nu' + d\nu'$ (ν' Abstand von der Mitte)

$$e^{-\frac{2\pi^2\nu'^2}{kT} [J]} \nu' d\nu',$$

deren Maximum bei

$$\nu' = \pm \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{kT}{[J]}} \quad (72)$$

liegt. Für niedrige Quantenzahlen wird das bei Einbeziehung der verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeit etwas verschoben.

Die Übereinstimmung kann aus folgender Tabelle ersehen werden¹:

Tabelle 29. Bestimmung des Trägheitsmoments aus ultraroten Spektren.

	Rot. und Rot.-Schwingung	Maxima
HCl	$2,617 \cdot 10^{-40}$	$2,9 \cdot 10^{-40}$
HBr	$3,267 \cdot 10^{-40}$	$3,6 \cdot 10^{-40}$

Die vollständige Formel für die Rotationsschwingungsspektren gibt dieselben Werte für $[J]$ wie die für die Rotationsbanden.

Was die Intensität der Grundbanden ($\Delta v = 1$) betrifft, so ist diese im wesentlichen durch die Änderung des elektrischen Moments durch die Schwingung gegeben, also klassisch durch $d\phi/dr_0$ mal der Amplitude. Wenn es sich um die Schwingung einer festen Ladung e' handeln würde, wäre $d\phi/dr = e'$. Quantenmechanisch tritt für die Amplitude ein entsprechend berechneter mittlerer Abstand². Für HCl ergibt³ sich $e' = 0,199 \cdot 4,77 \cdot 10^{-10}$ est. bzw. $0,174$ statt $0,199$. Der Vergleich mit dem elektrostatisch bestimmten Wert⁴ $e' = p_0/r_0 = 0,171 \cdot 4,77 \cdot 10^{-10}$ zeigt angenäherte Übereinstimmung, doch braucht man nach DENNISON nicht vollständige zu erwarten, da die mittlere Amplitude der Ladungen nicht notwendig dieselbe sein muß wie die mechanisch maßgebende der Kerne. Statt die Ladung e' an den Ort der Kerne zu legen, kann man auch e an die Stelle $\frac{e'}{e} r_0$ legen. Daß sich aus Intensität und statischem Moment dieselbe Größe ergibt, bedeutet, daß auch die Amplitude der Ladung e'/e mal die der Kerne ist.

Was in Ziff. 45 über die Wirkung von Quadrupolen gesagt wurde, gilt auch hier.

47. Die genaueren Bandenformeln. Elektronensprungbanden. Im vorigen ist die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation vernachlässigt worden. Klassisch kommt zu der in Ziff. 45 besprochenen Dehnung durch die Zentri-

¹ M. CZERNY, ZS. f. Phys. Bd. 45, S. 476. 1929; W. BURMEISTER, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 589. 1913.

² J. R. OPPENHEIMER, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 23, S. 327. 1926.

³ D. M. DENNISON, Phil. Mag. Bd. 1, S. 195. 1926; Phys. Rev. Bd. 31, S. 503. 1928; H. M. RANDALL, F. COLBY u. R. F. PATON, ebenda Bd. 15, S. 541. 1920; E. C. KEMBLE u. D. G. BOURGIN, Nature Bd. 117, S. 789. 1926; Phys. Rev. Bd. 27, S. 802. 1926; D. G. BOURGIN, ebenda Bd. 29, S. 794. 1927; Bd. 32, S. 237. 1928.

⁴ C. T. ZAHN, Phys. Rev. Bd. 24, S. 400. 1924.

fugalkraft, die auch die Schwingungsfrequenz beeinflusst, noch die Rückwirkung des oszillierenden Trägheitsmoments auf die Rotation in Betracht. Die Berücksichtigung dieser Einflüsse erfolgt zweckmäßig gleichzeitig mit der Ergänzung der Formel durch Hinzunahme der Abweichungen vom rein quasi-elastischen Kraftgesetz, die sich sofort durch das Auftreten von Oberschwingungen dartun.

Die sich ergebende Energieformel lautet¹:

$$\left. \begin{aligned} \frac{E}{h} &= \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \\ &+ \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 \left\{ B_e - \frac{6B_e^2}{\omega_e} (1 + 2b) \left(v + \frac{1}{2} \right) \right\} - \frac{4B_e^2}{\omega_e^2} \left(J + \frac{1}{2} \right)^4, \end{aligned} \right\} \quad (73)$$

$$x_e = \frac{B_e}{\omega_e} \left(3 + 15b + \frac{15}{2} b^2 + 3c \right). \quad (73')$$

Die Konstanten b und c gehen als Maß der Anharmonizität in die Potentialformel ein, $2B_e/\omega_e$ mißt im wesentlichen das Verhältnis des Abstandes benachbarter Rotations- oder Rotationsschwingungslinien zur Schwingungsfrequenz ω_e .

Zu $(J + \frac{1}{2})^2$ ist gegebenenfalls $S(S + 1) - \Omega\Sigma$ zu addieren, wo S der Gesamspin, Σ seine Projektion auf die Molekülachse ist.

Bei der Verwendung der genaueren Formel geht man zweckmäßig so vor, daß man für jede Bande eine empirische Darstellung für den positiven Zweig $J \rightarrow J + 1$, $v_1 \rightarrow v_2$

$$v = \alpha_0 + \alpha_1(J + 1) + \alpha_2(J + 1)^2 + \alpha_3(J + 1)^3 \quad (74)$$

sucht, mit

$$\alpha_0 = \omega_e(v_2 - v_1) - x_e \omega_e(v_2 - v_1)(v_2 + v_1 + 1) - \frac{3}{2} \frac{B_e^2}{\omega_e} (1 + 2b)(v_2 - v_1),$$

$$\alpha_1 = 2B_e \left\{ 1 - 3 \frac{B_e}{\omega_e} (1 + 2b)(v_2 + v_1 + 1) - 4 \frac{B_e^2}{\omega_e^2} \right\},$$

$$\alpha_2 = 6B_e \frac{B_e}{\omega_e} (1 + 2b)(v_2 - v_1) \quad \alpha_3 = -16B_e \left(\frac{B_e}{\omega_e} \right)^2.$$

Im reinen Rotationsspektrum (Ziff. 45) ist

$$v = \alpha'_1(J + 1) + \alpha'_3(J + 1)^3.$$

$\alpha'_3 = \alpha_3$, $\alpha'_1 = \alpha_1 - \alpha_2$. Die Übereinstimmung ist sehr gut². Zur Auswertung hat man, wenn die v bekannt sind,

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 + \alpha_2 \frac{v_2 + v_1 + 1}{v_2 - v_1} &= 2B_e, \\ 1 + 2b &= \frac{2}{3} \frac{\alpha_2}{\sqrt{-B_e \alpha_3}} \frac{1}{v_2 - v_1}, \\ \omega_e \left\{ 1 - x_e(v_2 + v_1 + 1) \right\} (v_2 - v_1) &= \alpha_0 + \frac{1}{4} \alpha_2. \end{aligned} \right\} \quad (75)$$

Die obige Gleichung für b ist natürlich nicht genau, aber mit ihrer Hilfe gestattet die letzte Gleichung eine Bestimmung von ω_e und daher von B_e/ω_e bis zur zweiten Näherung; dies in α_1 eingesetzt, erlaubt eine genauere Bestimmung von b und daraus dann eine solche von x_e und c .

¹ F. FUES, Ann. d. Phys. Bd. 80, S. 367. 1926; Bd. 81, S. 281. 1926; L. MENSING, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 814. 1926; Bezeichnung teilweise nach R. MULLIKEN, Phys. Rev. Bd. 36, S. 611. 1930.

² M. CZERNY, ZS. f. Phys. Bd. 45, S. 476. 1927, für die Halogenwasserstoffe.

Verschiedene v bei gegebener Differenz $v_2 - v_1$ sollten eine Feinstruktur jeder Linie ergeben. Wäre diese meßbar, so würde sie

$$\left[-x_e \omega_e (v_2 - v_1) + 6 \frac{B_e^2}{\omega_e} (1 + 2b) (J + 1) \right] (v_2 + v_1 + 1)$$

liefern und demnach eine genaue Bestimmung von $x_e \omega_e$ gestatten (da das zweite Glied aus α_1 und α_2 folgt). Doch sind nur in einem Fall Andeutungen dieser Art gefunden. Die Intensität dieser Feinstruktur, die gewöhnlich zu schwach ist, sollte mit steigender Temperatur wachsen.

Hat man neben der Grundschiwingung Oberschwingungen, so gestatten sie eine Berechnung der Konstanten. Wie schon erwähnt, würde der ideale Oszillator nur $v_2 - v_1 = \pm 1$ gestatten. Die Intensität der Oberbanden muß daher von den Konstanten der Kraftformel abhängen¹.

Die vollständigsten Formeln hat DUNHAM² abgeleitet. Er zieht in Betracht, daß die Ladungen nicht starr mit den schwingenden Kernen verbunden sind, in welchem Fall das elektrische Moment stets genau proportional dem Ausschlag wäre, sondern setzt an

$$p = p_0 + p' \frac{r - r_0}{r_0} \left\{ 1 + \varrho'' \frac{r - r_0}{2r_0} + \frac{\varrho'''}{6} \left(\frac{r - r_0}{r_0} \right)^2 \dots \right\}. \quad (76)$$

Er betont, daß die höheren Glieder *nicht* Quadrupol- usw. Strahlung bedeuten, mechanisch verhalten sie sich aber entsprechend. p'/r_0 ist die effektive Ladung e' der vorigen Ziffer. Er findet für das Verhältnis der Intensitäten entsprechender Linien der Banden mit Schwingungsübergängen $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\alpha_{02}}{\alpha_{01}} &= \frac{B_e}{\omega_e} (a_1 + \varrho'')^2 + 2 \left(\frac{B_e}{\omega_e} \right)^2 \left\{ \frac{103}{8} a_1^4 - \frac{51}{2} a_1^2 a_2 + 10 a_1 a_3 \right\} \\ &+ \varrho'' \left(\frac{53}{4} a_1^3 - 27 a_1 a_2 + 10 a_3 \right) + \varrho''^2 \left(\frac{23}{8} a_1^2 - \frac{3 a_2}{2} \right) - \\ &+ \frac{5 a_1 \varrho''^3}{2} - 3 a_1^2 \varrho''' - 3 a_1 \varrho'' \varrho''' \left. \right\}, \quad (77) \\ \frac{\alpha_{03}}{\alpha_{02}} &= \frac{9}{2} \left(\frac{B_e}{\omega_e} \right)^2 \left\{ \frac{3 a_1^2 + 4 a_2}{8} + a_1 \varrho'' + \frac{\varrho'''}{3} \right\}^2. \end{aligned}$$

Die a sind die Koeffizienten in der Formel (81) Ziff. 48 für die potentielle Energie. Benutzt man statt dessen MORSES Formel (84) Ziff. 48, so findet DUNHAM

$$\left. \begin{aligned} \frac{\alpha_{02}}{\alpha_{01}} &= x_e \left(1 - \frac{\varrho''}{a r_e} \right)^2 + x_e^2 \left(1 + \frac{4 \varrho''^2}{a^2 r_e^2} - \frac{5 \varrho''^3}{a^3 r_e^3} - \frac{6 \varrho'''}{a^2 r_e^2} + \frac{6 \varrho'' \varrho'''}{a^3 r_e^3} \right), \\ \frac{\alpha_{03}}{\alpha_{01}} &= 2 x_e^2 \left(1 - \frac{3 \varrho''}{2 a r_e} + \frac{\varrho'''}{2 a^2 r_e^2} \right), \end{aligned} \right\} \quad (77')$$

wo x_e die in der experimentellen Bandenformel (73) auftretende Konstante ist. Er zeigt ferner, daß bei Entwicklung von MORSES Formel in eine Potenzreihe (77') mit (77) identisch wird.

Der Vergleich mit den Messungen, die bei HCl für α_{02}/α_{01} etwa $0,0161 \pm 0,002$ ergeben, ist nicht eindeutig, da sonst nichts über ϱ'' und ϱ''' bekannt ist. Setzt

¹ E. C. KEMBLE, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 12, S. 1. 1926; CH. F. MEYER u. A. A. LEVIN, Phys. Rev. Bd. 34, S. 44. 1929; W. F. COLBY, ebenda S. 53; D. M. DENNISON, Bemerkung am Ende der Arbeit von CH. F. MEYER u. A. A. LEVIN, Phys. Rev. Bd. 34, S. 52. 1929; L. MENSING, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 814. 1926.

² J. L. DUNHAM, Phys. Rev. Bd. 34, S. 438. 1929; Bd. 35, S. 1347. 1930 und die auf S. 92 zitierten Arbeiten.

Nachtrag bei der Korr.: Theorie der Intensitäten nach MORSES Formel K. SCHOLZ, ZS. f. Phys. Bd. 79, S. 751. 1932; in CO: L. A. MATHESON, Phys. Rev. Bd. 40, S. 813. 1932.

man $\rho''' = 0$, so ergeben sich für ρ'' zwei Werte, $0,066 \pm 0,13$ und $4,30 \pm 0,13$. Wenn der erste richtig ist, so bedeutet das, daß die höheren Terme in (76) vernachlässigt werden können¹.

Bei den sichtbaren Banden kommt im wesentlichen nur zu (73) ein Term für die Elektronenenergie hinzu. Die Auswertung ist, da wir uns nicht für den Elektronenzustand interessieren, ganz ähnlich wie bisher, obgleich die Spektren viel komplizierter aussehen, da sich beim Elektronensprung alle Konstanten ändern. Ist es aber gelungen, von den Linien zu den Termen überzugehen, so kann man die Molekülkonstanten ganz wie oben bestimmen.

Die Intensitäten allerdings sind für unsere Zwecke unbenutzbar, da sie im wesentlichen durch die Änderung der Kernschwingungsfrequenz ω mit dem Elektronenzustand bestimmt werden.

Das hat aber andererseits den großen Vorteil, daß nicht nur der Übergang $0 \rightarrow 1$ stark und bestenfalls noch $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$ schwach herauskommen, sondern auch zahlreiche andere, daß ferner kein Zweifel über die Numerierung entstehen kann und daß endlich (durch die Koppelung mit dem Elektronenmoment) auch Übergänge sichtbar (oder erlaubt) werden, die allein (d. h. im Ultrarot) es nicht sind, z. B. bei zweiatomigen Elementmolekülen wie H_2 .

48. Das Kraftgesetz. Als KRATZER² zuerst eine genaue Theorie der Bandenspektren gab, wandte er sie auf die Halogenwasserstoffsäuren an, die starke Dipole haben. Zugleich war damals die KOSSELSche Theorie der chemischen Bindung im Vordergrund des Interesses. KRATZER setzte daher als wesentlichsten Teil der Anziehungskraft einen COULOMBSchen Anteil an, dazu eine Abstoßung, um eine stabile Ruhelage zu erhalten, und höhere Korrektionsglieder. Sein Ansatz ist

$$E_{\text{pot.}} = E' - (2\pi\omega_e)^2 [J] \left\{ \frac{r_e}{r} - \frac{r_e^2}{2r^2} + b \left(\frac{r-r_e}{r_e} \right)^3 + c \left(\frac{r-r_e}{r_e} \right)^4 \right\}. \quad (78)$$

Das gibt nach der Quantenmechanik den Ausdruck (73) Ziff. 47 mit derselben Bedeutung der Buchstaben. (78) kann für $\frac{r-r_e}{r_e} \ll 1$ auch geschrieben werden

$$\left. \begin{aligned} E_{\text{pot.}} &= \alpha_1 \frac{r_e}{r} + \alpha_2 \left(\frac{r_e}{r} \right)^2 + \alpha_3 \left(\frac{r_e}{r} \right)^3 + \alpha_4 \left(\frac{r_e}{r} \right)^4 + \alpha_5 \left(\frac{r_e}{r} \right)^5, \\ \alpha_1 &= 5E' - (2\pi'\omega_e)^2 [J] (1 + 5b + c), \\ \alpha_2 &= -10E' + \frac{(2\pi\omega_e)^2}{2} [J] (1 + 38b + 8c), \\ \alpha_3 &= 10E' - 3(2\pi\omega_e)^2 [J] (9b + 2c), \\ \alpha_4 &= -5E' + (2\pi\omega_e)^2 [J] (17b + 4c), \\ \alpha_5 &= E' - (2\pi\omega_e)^2 [J] (4b + c). \end{aligned} \right\} \quad (79)$$

Natürlich kann man (79) nicht als unendliche, für $r \sim r_e$ konvergente Reihe ansetzen.

MECKE³ hat den Energieansatz gemacht:

$$E = -e^2 \left(\frac{\alpha_1}{r^m} - \frac{\alpha_2}{r^n} \right). \quad (80)$$

¹ Für NO siehe C. P. SNOW u. E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 126, S. 355. 1930.

² A. KRATZER, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 289. 1920.

³ R. MECKE, ZS. f. Phys. Bd. 42, S. 390. 1927.

Dann ist (s. Ziff. 6)

$$\left. \begin{aligned} r_e^{n-m} &= \frac{n}{m} \frac{\alpha_2}{\alpha_1}, & E_{\text{Diss.}} &= \frac{e^2 \alpha_1}{r_e^m} \left(1 - \frac{m}{n}\right), \\ \omega_e &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2 \alpha_1 m (n-m)}{r_0^m [J]}}, \\ \omega_e x_e &= \frac{B_e}{2} \left\{ \frac{11}{2} n m + \frac{1}{6} (n-m)^2 + n + m + 1 \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (80')$$

Die Rechnung ist nach der alten Quantentheorie durchgeführt.

Entwickelt¹ man (78) in Potenzen von $\frac{r-r_0}{r_0}$, so erhält man bis zur 5ten einschließlich

$$E_{\text{pot.}} = +E' + \frac{(2\pi\omega_e)^2}{2} [J] \left(\frac{r-r_e}{r_e}\right)^2 \left\{ 1 + a_1 \frac{r-r_e}{r_e} + a_2 \left(\frac{r-r_e}{r_e}\right)^2 + \dots \right\}. \quad (81)$$

$$E'' = E' - \frac{(2\pi\omega_e)^2}{2} [J], \quad a_1 = -2b - 2, \quad a_2 = -2c + 3. \quad (81')$$

Geht man von vornherein von (81) aus, so erhält man natürlich wieder (73) Ziff. 47.

Hierbei ist

$$\omega_e x_e = B_e \frac{1}{8} (a_1^2 - \frac{4}{3} a_2). \quad (81'')$$

Der Ansatz (81) hat den Vorteil, daß er a priori keine Aussagen über das Kraftgesetz macht, dagegen den Nachteil, daß er keine gute Annäherung für hohe Quantenzahlen gibt; die Dissoziationsenergie ($r = \infty$) wird nämlich unendlich groß. Die ersten zwei Glieder von (78) würden eine endliche Dissoziationsenergie ergeben (nämlich E'), setzen aber als Anziehung für große Entfernung das COULOMBSche Gesetz an (also Dissoziation in Ionen voraus) und enthalten eine unverständliche Abstoßung. (Die Wahl ist so erfolgt, weil sich diese beiden Glieder exakt integrieren lassen.)

Man kann natürlich auch ohne genauere Kenntnis der Formel die Terme als Funktion von v auftragen. Dieselben konvergieren dann zum Dissoziationswert.

Klassisch tritt Dissoziation ein, wenn die Kraft Null wird, d. h. wenn die klassische Schwingungsfrequenz verschwindet. Diese ist aber gegeben durch

$$\frac{1}{h} \frac{\partial E}{\partial v}.$$

Das Verschwinden dieser Größe, das ein Horizontalwerden der Kurve E, v bedeutet, ist aber identisch mit der obenerwähnten Konvergenz der Terme.

Für die beiden Formeln (78) und (81) ist der vollständige Term Ausdruck nur annäherungsweise durch (73) Ziff. 47 gegeben und sollte durch weitere Glieder

$$+ k_3 (v + \frac{1}{2})^3 + k_4 (v + \frac{1}{2})^4 \dots \quad (82)$$

ergänzt werden. Es stellt sich nun heraus, daß in sehr vielen Fällen die Koeffizienten k_3, k_4 usw. auffallend klein sind, d. h. daß die Formel

$$E_{\text{vibr.}} = -E_{\text{Diss.}} + h\omega_e (v + \frac{1}{2}) \left\{ 1 - x_e (v + \frac{1}{2}) \right\} \quad (83)$$

die Ergebnisse sehr gut wiedergibt. Das ist aber aus (78) oder (81) nicht zu ersehen. Banden, wo die Abweichung groß ist, sind z. B.:

¹ M. BORN u. E. HÜCKEL, Phys. ZS. Bd. 24, S. 1. 1923; P. TARTAKOWSKY, ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 98. 1924; E. C. KEMBLE, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 12, S. 1. 1926.

$$\begin{aligned} \text{SiN}^1 & 1034,38(v + \frac{1}{2}) - 18,400(v + \frac{1}{2})^2 + 0,420(v + \frac{1}{2})^3 \\ & - 0,00487(v + \frac{1}{2})^4, \\ \text{N}_2 \text{ (A-Niveau)}^2 & 1488,37(v + \frac{1}{2}) - 14,019(v + \frac{1}{2})^2 + 2,471 \cdot 10^{-2}(v + \frac{1}{2})^3 \\ & - 16,52 \cdot 10^{-4}(v + \frac{1}{2})^4 + 2,77 \cdot 10^{-5}(v + \frac{1}{2})^5. \end{aligned}$$

Der Vergleich der graphischen Darstellung dieser letzteren Formel mit anderen Banden zeigt, daß besonders bei den normalen Zuständen von O_2 , N_2^+ , CO , NO die höheren Glieder verhältnismäßig noch kleiner sind. Dasselbe gilt für normalen Stickstoff³.

MORSE⁴ hat eine dreikonstantige Energieformel angegeben, aus der (83) genau folgt. Sie lautet

$$E = E_{\text{Diss.}} \{e^{-2a(r-r_e)} - 2e^{-a(r-r_e)}\}, \quad (84)$$

wo $E_{\text{Diss.}}$ die Dissoziationswärme und r_e der Kernabstand für $v = 0$ ist. Die Frequenz ω_e ist gegeben durch

$$\omega_e = \frac{a}{2\pi} \sqrt{2E_{\text{Diss.}} \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}}, \quad (84')$$

x_e ergibt sich zu

$$x_e = \frac{h\omega_e}{4E_{\text{Diss.}}}. \quad (84'')$$

Entwickelt man (84) in eine Potenzreihe nach $\left(\frac{r-r_e}{r_e}\right)$, so sind die Konstanten

$$\frac{(2\pi\omega_e)^2}{2} [J] = E_{\text{Diss.}} a^2 r_e^2, \quad a_1 = -ar_e, \quad a_2 = \frac{7}{12} a^2 r_e^2, \quad a_3 = -\frac{1}{4} (ar_e)^3. \quad (85)$$

In der Formel (73) Ziff. 47, die auch die Rotationsenergie einbegreift, ist

$$-\frac{6B_e^2}{\omega_e} (1 + 2b) \quad \text{durch} \quad -B_e \frac{h\omega_e}{2E_{\text{Diss.}}}$$

zu ersetzen.

Für angeregte Moleküle hingegen ist sehr oft die Formel (83) nicht hinreichend, und mehr Glieder sind nötig, wie in den oben angeführten Banden. BIRGE⁵ zeigt aber, daß auch sie nicht genau hinreichen. Seiner Meinung nach ist die Kurve $\frac{1}{h} \frac{\partial E}{\partial v} = \omega$ gegen v entweder *genau* linear oder geht von negativer zu positiver Krümmung über. Er gibt Formeln für diesen Fall an.

Formel (83) ergibt Dissoziation bei einer endlichen Quantenzahl $v_{\text{max}} = \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e}$.

TARTAKOWSKY⁶ hat zuerst behauptet, daß es im allgemeinen nur eine endliche Zahl von Schwingungszuständen für jeden Elektronenzustand gibt. Genauere Überlegungen von KRATZER⁷ haben jedoch gezeigt, daß dies vom Verlauf der Potentialkurve für große Abstände abhängt. Nimmt das Potential schneller als $1/r^2$ ab, so gibt es nur eine endliche Anzahl Zustände. Andernfalls ist diese Zahl unendlich. Dieser letztere Fall tritt demnach stets auf, wenn Dissoziation

¹ R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. Bd. 26, S. 319. 1925.

² R. BIRGE u. H. SPONER, Phys. Rev. Bd. 28, S. 259. 1926. Die Konstanten sind hier von ganzzahligen auf halbzahlige Quantenzahlen umgerechnet.

³ R. BIRGE u. J. J. HOPFIELD, Astrophys. Journ. Bd. 68, S. 257. 1928.

⁴ PH. M. MORSE, Phys. Rev. Bd. 34, S. 57. 1929.

⁵ R. T. BIRGE, Trans. Faraday Soc. Bd. 25, S. 707. 1929.

⁶ P. TARTAKOWSKY, ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 98. 1924.

⁷ A. KRATZER, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 40. 1924.

in Ionen (Coulomb-Kraft) erfolgt. Andererseits beweist Gültigkeit von (83) homöopolare Bindung bei großen Abständen.

Es sind verschiedene empirische Ansätze gemacht worden, um die Zahl der auftretenden Konstanten zu vermindern. KRATZER¹ hat gefunden, daß für die Halogenwasserstoffe HF, HCl, HBr gilt

$$\omega_e^2 [J] = \text{konst.} \quad (86)$$

EUCKEN² hat gezeigt, daß, falls der Kraftverlauf bei nichtpolaren Molekülen derselbe ist (d. h. wenn für alle gilt: Kraft = individuelle Konstante \times universelle Funktion des Abstandes), die Gleichung gilt

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \omega_e^2 \frac{1}{E_{\text{Diss.}}} = \text{konst.}$$

oder

$$\frac{\omega_e^2 [J]}{r_e^2 E_{\text{Diss.}}} = \text{konst.} \quad (87)$$

Bei polaren Molekülen ist nach EUCKEN der elektrische Anteil meist nur ein Bruchteil des unpolaren. BIRGE³ und MECKE⁴ finden, daß für viele Moleküle gilt

$$[J] \omega_e = \text{konst.} \quad (88)$$

Nach BIRGE ist das beim Vergleich verschiedener Elektronenniveaus desselben Moleküls sehr gut erfüllt, während für den Vergleich verschiedener Moleküle (90) besser ist.

Aus MECKES Ansatz (80) folgt

$$4\pi^2 \omega_e^2 [J] = \frac{e^2 \alpha_1 m (n - m)}{r_e^m} \quad (89)$$

oder

$$\frac{4\pi^2 \omega_e^2 [J]}{E_{\text{Diss.}}} = m n. \quad (89')$$

Endlich gibt MORSE⁵ als mit einem mittleren Fehler von 4% behaftet die Gleichung

$$r_e^3 \omega = 3000. \quad (90)$$

r_e in Ångström, ω in Wellenzahlen pro cm.

Als *allgemeine* Konstante sollte man keinen Ausdruck erwarten, der noch von den Massen abhängt, daher ist es unwahrscheinlich, daß eine theoretische Begründung für (88) und (90), die ω statt $\omega \sqrt{m}$ enthalten, gefunden wird. Nach MORSE⁶ hat MULLIKEN die Einführung eines Massenfaktors in (90) vorgeschlagen.

HUND⁷ hat eine Methode entwickelt, um empirisch die Potentialkurven von Molekülen zu bestimmen, die in Ionen dissoziieren. Das Potential in großer Entfernung ist in erster Näherung durch die COULOMBSche Anziehung gegeben, zu der in zweiter Näherung die Wirkung der induzierten Dipole kommt. Seien α_+ und α_- die Polarisierbarkeiten der beiden Ionen, die (bei Edelgasionen) aus der Stellung im periodischen System und der Dielektrizitätskonstante des benach-

¹ A. KRATZER, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 289. 1920.

² A. EUCKEN, Liebigs Ann. Bd. 440, S. 111. 1924.

³ R. T. BIRGE, Phys. Rev. Bd. 25, S. 240 (A). 1925.

⁴ R. MECKE, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 823. 1925.

⁵ PH. M. MORSE, Phys. Rev. Bd. 34, S. 57. 1929.

⁶ Schriftliche Mitteilung an MORSE, s. oben.

⁷ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 1. 1925; s. auch Kap. 2, Ziff. 8.

barten Edelgases, sonst aus dem Brechungsindex des Gases oder festen Salzes geschätzt werden kann¹. Dann ist das Potential

$$-\frac{e^2}{r} - \frac{1}{2} e^2 \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{r^4},$$

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N_L} \times \text{Molrefraktion}, \quad \frac{3}{4\pi N} = 0,394 \cdot 10^{-24}.$$

In der Nähe der Ruhelage entnimmt er den Ort des Minimums aus r_e , seine Lage aus $-E_{\text{Diss.}}$, die Kurvenform aus (83). Die beiden Kurventeile lassen sich ohne merkliche Zweideutigkeit aneinander anschließen, wie HUND für Verbindungen H_nX gezeigt hat, doch läßt sich der Verlauf nicht durch ein einfaches Potenzgesetz wie (80), selbst unter Mitberücksichtigung der Polarisation, darstellen².

49. Resultate. Die folgenden Tabellen enthalten alle normalen Moleküle im Grundzustand, für die genügend Daten vorliegen, sowie einzelne normale Moleküle, für welche nur einige Zahlen vorhanden sind. Die Zahlen stammen, soweit nicht Zitate gegeben, aus der Zusammenstellung von BIRGE³. Die erste Spalte enthält die Formel des Moleküls, die zweite das Trägheitsmoment, die dritte den Abstand der Kerne. Die nächsten Spalten sind mit dem Rechenschieber gerechnet und meist nicht genauer als 1%, die siebente und achte, welche die Dissoziationsarbeit enthalten, sicher oft nur auf 10% (bis auf H_2 , Cl_2 , J_2 und HCl , die wohl auch auf 1% genau sind). Die letzte Spalte ist wohl nur auf 3% genau. Spalte 4 enthält den harmonischen Faktor der Potentialentwicklung, d. h. wenn mit 10^{-18} multipliziert, die Energie, die nötig ist, um die Kerne 0,1 Å auseinander zu ziehen, wenn man die Anharmonizität vernachlässigt. Mit 2 multipliziert, ergibt diese Spalte gleichzeitig die Direktionskraft in dyn/cm. Spalte 5 enthält den Zahlenfaktor vor der Klammer in (78) Ziff. 48. Die Zahlen sind gleich denen von Spalte 4, multipliziert mit r_0^2 . Anders ausgedrückt gibt Spalte 5 die Energie, die nötig wäre, um den Kernabstand zu verdoppeln, falls das HOOKESCHE Gesetz soweit gültig wäre. Gleichzeitig sollte diese Größe nach KRATZER (86) Ziff. 48 konstant sein (und ist es auch für die von ihm betrachteten Halogensäuren). Spalte 6 enthält ein Maß für die Abweichung vom quasielastischen Kraftgesetz. Leider sind im allgemeinen nicht genügend Daten bekannt, um a_1 und a_2 in Formel (81) Ziff. 18 getrennt zu berechnen. Deshalb ist auch für diejenigen, wo das möglich wäre, nur die Kombination (81'') Ziff. 48

$$\sqrt{a_1^2 - \frac{4}{5} a_2} = \frac{\sqrt{\omega_e x_e}}{7,2} \sqrt{J'} \quad (91)$$

gegeben. Hier ist $J' = [J] \cdot 10^{40}$ und $\omega_e x_e$ ist in Wellenzahlen pro cm ausgedrückt. Die Bedeutung der a (dimensionslos) besteht darin, daß die unter Annahme des HOOKESCHEN Gesetzes berechnete elastische Energie, die zur Verdoppelung des Kernabstands nötig wäre, mit $1 + a_1 + a_2 \dots$ zu multiplizieren ist, unter der Annahme, daß (81) Ziff. 48 soweit gelten würde. Spalte 7 sollte nach EUCKEN (87) Ziff. 48 konstant bleiben, falls die Form des Kraftverlaufs universell wäre, während Spalte 8 für den einfachen Potentialansatz (80) Ziff. 48 nach MECKE das Produkt $m n$ der Exponenten gibt (89') Ziff. 48. Spalte 9 und 10 endlich sollten jeweilig nach BIRGE und MECKE (88) Ziff. 48 und MORSE (90) Ziff. 48 unveränderlich sein. Von den Metallverbindungen sind am Schluß der Tabelle nur die beiden aufgenommen, für die genügend Daten vorliegen.

¹ K. FAJANS u. G. JOOS, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 1. 1924; *Nachtr. bei der Korrv.*: S. auch J. E. MAYER u. M. GOEPPERT-MAYER, Phys. Rev. Bd. 43, S. 605. 1933.

² *Nachtrag bei der Korrv.*: Methode, um die Potentialkurve aus den Termen zu bestimmen: O. KLEIN, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 226. 1932.

³ R. T. BIRGE, Intern. Crit. Tables Bd. V, S. 411. New York 1929.

Tabelle 30. Zweiatomige Moleküle ohne Salze.

Molekül	J	r in Å	$2 \cdot \pi^2 \cdot \omega_e^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ in $\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$	$2 \cdot \pi^2 \cdot \omega_e^2 [J]$ in $\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$	$\sqrt{a_1^2 - \frac{4}{5} a_2}$	$\frac{4 \cdot \pi^2 \cdot \omega_e^2 [J]}{r^2 E_{\text{Diss.}}}$ in cm^{-2}	$\frac{4 \cdot \pi^2 \cdot \omega_e^2 [J]}{E_{\text{Diss.}}}$	$\omega [J]$ in $\frac{\text{erg}}{\text{sec}}$	$r^2 \omega$ in $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$
H ₂	0,480 · 10 ⁻⁴⁰	0,76	26,8 · 10 ⁴	15,5 · 10 ⁻¹²	1,02	7,65 · 10 ⁺¹⁶ 1	4,31	6,14 · 10 ⁻²⁷	5,61 · 10 ⁻¹¹
HF	1,322 ²	0,915	44,6	37,5	1,13			15,8	9,15
HCl	2,617 ²	1,273	25,0	40,6	1,63	2,16 ³	3,56	23,1	19,0
HBr	3,267 ²	1,411	19,5	39,1	1,66	1,76 ³	3,55	25,5	23,1
HJ	4,253 ²	1,605	15,2 ⁴	39,0	1,66 ⁵	1,42 ³	3,65	29,0	28,2
LiH ⁶	3,7	1,6	4,93	12,6	1,27	2,42	6,2	15,3	16,9
NaH ⁷	5,65	1,9	3,64	12,9				19,2	23,3
F ₂ ⁸	25,3	1,28	36,2	58,7	2,89	16,2	26,4	86,0	7,24
Cl ₂ ^{9,10}	114	1,41	16,2	32,2	3,8	8,2	16,3	192,0	4,62
Br ₂ ¹⁰			12,5	60,3	3,45	8,00	49,2	475	12,0
I ₂ ¹¹	742	2,663	8,45			6,92	88	652	52,5
BrCl ¹²	(575)	(3,56)	13,6	150	2,77	7,52			
JCl ^{12 13}			11,8			6,94			
IBr ¹²			10,5			7,36			
N ₂	13,84 ¹⁴	1,09	114	136	2,00	16,1 ¹⁵	19,1	97,7	9,2
O ₂ ¹⁶	19,27	1,205	59,9	86,2	2,06	14,7	21,3	91,5	8,38
CO ¹⁷	15,0	1,15	94,0	124,0	1,78	11,4	15,0	97,3	9,84
NO ¹⁸	16,35	1,15 ₂	79,0	104,0	2,15	12,6	16,60	92,5	8,2
S ₂ ¹⁹	68,2	1,603	25,0	64,4	1,95	7,08	18,2	148,5	9,0
Te ₂ ²⁰	863	2,87	11,6	96,0	2,98	4,88 ⁵	(40,3)	647	17,7
BeO ²¹	16,77	1,327	37,5	66,0	1,96			74,5	10,46
MgO ²²			16,4			3,56			
PbO ²³	90,5	1,92	22,7	83,7	1,99			19,6	15,3
Li ₂ ²⁴	41,4	2,67	1,24	8,9	1,38	0,88	6,30 ¹³	43	19,9
Na ₂ ²⁵	179,5	3,08	0,84	8,0	1,59	1,06	10,2	85	13,8

¹ $E_{\text{Diss.}} = 4,46$ Volt nach O. W. RICHARDSON u. P. M. DAVIDSON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 123, S. 466. 1929.
² $[J]$ nach M. CZERNY, ZS. f. Phys. Bd. 45, S. 476. 1927.
³ Mit dem von J. E. MAYER (ZS. f. Phys. Bd. 61, S. 798. 1930) gemessenen Wert der Elektronenaffinität des Jod von 73 kcal und den übrigen, jetzt geltenden Werten berechnet man nach dem BORN-FAJANS-HABERSCHEN Kreisprozeß $E_{\text{Diss.}} = 309$ kcal, was sehr nahe mit dem von KNIPPING (ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 328. 1921) gefundenen 308 übereinstimmt. Wenn auch dieser wohl etwas anderes bedeutet, haben wir wegen dieser Übereinstimmung doch die ebenso gemessenen Werte 331 und 317 für HCl und HBr benutzt.
⁴ Als Schwingungszahl für HJ wurde 2272 (entsprechend 4μ) nach M. CZERNY (ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 235. 1927) angenommen.
⁵ W. F. COLBY, Phys. Rev. Bd. 34, S. 53. 1929.
⁶ C. NAKAMURA, ZS. f. Phys. Bd. 59, S. 248. 1930.
⁷ T. HORI, ZS. f. Phys. Bd. 62, S. 352. 1930;
 Bd. 71, S. 478. 1931. Fortsetzung der Literatur zu vorstehender Tabelle siehe nächste Seite.

Die nachstehende Tabelle 31 enthält Daten für Alkalihalogenidmoleküle im Gaszustand. Die spektroskopischen Messungen stammen von SOMMERMEYER¹, der Bandenkanten in Absorption maß, aber keine Trägheitsmomente. Die Abstände zwischen den Kernen sind von J. E. MAYER² geschätzt, und zwar unter Verbesserung von Überlegungen von BORN und HEISENBERG³. Er schätzt die Ungenauigkeit auf 5 bis 7%. Seine Zahlen sind 71 bis 80% der Gitterabstände.

Die dritte Spalte enthält die halbe Kraftkonstante, die vierte den Faktor im Potentialausdruck (81). Da dieser r_e^2 (in $[J]$) enthält, sind die Zahlen nur auf 15% genau. In der fünften Spalte findet sich ein Maß für die Anharmonizität nach (81''). Da die Größe $\omega_e x_e$ aus SOMMERMEYERS Messungen nur ungenau zu bestimmen ist, ist die Genauigkeit hier wohl nur 20 bis 30%. Die sechste Spalte enthält den EUCKENSCHEN Ausdruck (87), wobei E_{Diss} von SOMMERMEYER aus reinen Messungen abgeleitet ist. Bei diesen polaren Molekülen kann man nach EUCKEN keine bessere Konstanz erwarten. Die letzte Spalte endlich soll für den Ansatz von MECKE (89') das Produkt mn der Exponenten des Potentialansatzes geben.

¹ K. SOMMERMEYER, ZS. f. Phys. Bd. 56, S. 548. 1929.

² Ich verdanke diese Zahlen einer mündlichen Mitteilung von Dr. JOSEPH E. MAYER vom Chemischen Institut der Johns Hopkins University. Ich bin ihm für ihre Überlassung zu großem Dank verpflichtet. Seitdem veröffentlicht: M. BORN u. J. E. MAYER, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 1. 1932; J. E. MAYER u. L. HELMHOLZ, ebenda S. 19.

³ M. BORN u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 388. 1924.

Fortsetzung der Literatur zu nebenstehender Tabelle.

⁸ H. G. GALE u. G. S. MONK, Phys. Rev. Bd. 33, S. 114. 1929; H. v. WARTENBERG u. J. TAYLOR, Göttinger Nachr. 1930, Nr. 1.

⁹ A. ELLIOTT, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 127, S. 638. 1930. r ist dort irrtümlich angegeben.

¹⁰ H. KUHN, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 77. 1927.

¹¹ G. E. GIBSON u. W. HEITLER, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 471. 1929.

¹² H. CORDES u. H. SPONER, ZS. f. Phys. Bd. 63, S. 334. 1930. *Nachtrag bei der Korr.:* O. DARBYSHIRE, Phys. Rev. Bd. 40, S. 367. 1932; H. CORDES u. H. SPONER, ZS. f. Phys. Bd. 78, S. 170. 1932; R. M. BADGER u. D. M. YOST, Phys. Rev. Bd. 37, S. 1548. 1931; W. G. BROWN, Phys. Rev. Bd. 42, S. 355. 1932.

¹³ E. D. WILSON, Phys. Rev. Bd. 32, S. 611. 1928.

¹⁴ F. RASETTI, Phys. Rev. Bd. 34, S. 367. 1929 (Ramaneffekt).

¹⁵ Energie 207 kcal nach G. HERZBERG, Nature Bd. 122, S. 505. 1928; R. T. BIRGE, Trans. Faraday Soc. Bd. 25, S. 707. 1929; J. KAPLAN, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 15, S. 226. 1929.

¹⁶ G. H. DIEKE u. H. D. BABCOCK, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 13, S. 670. 1927; Dissoziationsenergie 117,4 kcal, O. FRERICHS, Phys. Rev. Bd. 36, S. 398. 1930; G. HERZBERG, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 4, S. 223. 1929.

¹⁷ C. P. SNOW u. E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 125, S. 462. 1929; Dissoziationsenergie 258 kcal, R. T. BIRGE u. H. SPONER, Phys. Rev. Bd. 28, S. 259. 1926; R. T. BIRGE, Trans. Faraday Soc. Bd. 25, S. 707. 1929; J. KAPLAN, Phys. Rev. Bd. 35, S. 957. 1930 (239 Cal); s. auch Kap. 6, Ziff. 33, hier ist 238 Cal benützt.

¹⁸ C. P. SNOW, F. J. G. RAWLINS u. E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 124, S. 453. 1929; C. P. SNOW u. E. K. RIDEAL, ebenda Bd. 126, S. 355. 1930; F. A. JENKINS, H. A. BARTON, R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. Bd. 30, S. 150. 1927; R. S. MULLIKEN, ebenda Bd. 32, S. 186, 761. 1928.

¹⁹ S. M. NAUDÉ u. A. CHRISTY, Phys. Rev. Bd. 37, S. 490, 903. 1931.

²⁰ B. ROSEN, ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 69. 1927; A. PRZEBORSKI, ebenda Bd. 63, S. 280. 1930.

²¹ J. ROSENTHAL u. F. A. JENKINS, Phys. Rev. Bd. 33, S. 163. 1929.

²² S. BLOOMENTHAL u. A. CHRISTY, Phys. Rev. Bd. 35, S. 34. 1930; S. BLOOMENTHAL u. A. CHRISTY, ebenda S. 46.

²³ R. MECKE, Naturwissensch. Bd. 17, S. 122. 1929.

²⁴ K. WURM, ZS. f. Phys. Bd. 59, S. 35. 1930.

²⁵ F. W. LOOMIS, Phys. Rev. Bd. 31, S. 323. 1928; F. W. LOOMIS u. R. W. WOOD, ebenda Bd. 32, S. 223. 1928.

Nach den Alkalihalogeniden folgen in der gleichen Tabelle Resultate für Silber- und Thalliumhalogenide. Keine Abstände sind angegeben außer für AgCl. Dieses letztere hat bekanntlich als festes Salz fast denselben Gitterabstand wie NaCl (2,76 statt 2,81); der für das gasförmige Silberchlorid hier eingeklammerte Wert ist dementsprechend der von MAYER für NaCl geschätzte Wert 2,13, vermindert um 1,5%. Die Wellenlängenmessungen für die Silbersalze stammen von BRICE¹, die Energiewerte von BRICE¹ und FRANCK und KUHN². Die Thalliumsalze sind von BUTKOW^{3,4} und TEREIN⁴ untersucht. (Vergleich mit der Theorie s. Kap. 2, Ziff. 17.)

Tabelle 31. Gasförmige Alkalihalogenide, Silber- und Thalliumhalogenide.

Molekül	r_e	$2\pi^2 \omega_e^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$	$2\pi^2 \omega_e^2 [J]$	$\sqrt{a_1^2 - \frac{4}{5} a^2}$	$\frac{4\pi^2 \omega_e^2}{E_{Diss.}} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$	$\frac{4\pi^2 \omega_e^2 [J]}{E_{Diss.}}$
	in Å	in $\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$	in erg		in cm^2	
RbCl	2,60	$5,1 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^{-12}$	3,3	$< 1,5 \cdot 10^{16}$	< 12
KBr	2,55	6,2	3,9	3,6	$< 2,0$	< 13
CsBr	2,79	5,5	3,9	8,5	$< 1,8$	$< 12,6$
NaJ	2,30	4,5	2,3	2,6	1,8	9,5
KJ	2,69	5,4	4,0	3,4	2,1	15
RbJ	2,81	4,8	3,8	3,5	1,8	14,4
CsJ ⁵	2,89	3,8	3,2	3,2	1,4	12,8
AgCl	(2,1)	9,2	(4,05)	(2,1)	3,7	(16,4)
AgBr		8,5			4,1	
AgJ		7,19			4,3	
TlCl		6,6			2,2	
TlBr		5,3			2,1	
TlJ		4,2			2,1	

Bei der Diskussion der Tabellen 30 und 31 fällt zuerst auf, wie wenig die Kraftkonstante $2\pi^2 \omega_e^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ für die Metallhalogenide variiert, obwohl ω sich zwischen 150 (KBr) und 300 (CsJ) bzw. 340 (AgCl) bewegt, so daß diese Variation im wesentlichen durch die Massen bedingt ist. Ferner ist auffallend, daß diese Kraftkonstante nur bei J_2 , den Hydriden NaH, LiH und den Metallverbindungen Li_2 , Na_2 niedriger liegt als bei den Salzen. Allerdings ist auch nur bei J_2 und Te_2 der Abstand größer als bei den Halogeniden, Li_2 , Na_2 und NaH. Dann kommt eine Gruppe mit mittlerer Kraft (10 bis 15), die HJ, Br_2 , J_2 , BrCl, JCl, JBr, Te_2 umschließt. Die Kräfte in Molekülen wie F_2 , N_2 , O_2 , CO, NO sind wesentlich stärker; rechnet man die Kraftkonstante pro Valenzstrich (Ziff. 68), so gilt das folgende Resultat.

Tabelle 32. Kraft pro Valenzstrich.

	F_2	Cl_2	Br_2	J_2	H_2	N_2	O_2	CO	NO	S_2	Te_2
Kraft . . .	36,2	16,2	12,4	8,45	26,8	41	30,6	47	39,5	12,5	5,8
r	1,28	1,41		2,66	0,76	1,09	1,20	1,15	1,15	1,60	2,87

Mit Ausnahme des Wertes von H_2 , der viel zu niedrig ist, gruppiert das diese Moleküle um eine vernünftige (r , Kraft)-Kurve.

¹ B. A. BRICE, Phys. Rev. Bd. 35, S. 960. 1930.

² J. FRANCK u. H. KUHN, ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 164. 1927; Bd. 44, S. 607. 1927.

³ K. BUTKOW, ZS. f. Phys. Bd. 58, S. 232. 1929.

⁴ K. BUTKOW u. A. TEREIN, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 865. 1928; A. TEREIN, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 713. 1927.

⁵ Hier findet sich bei J. E. MAYER und L. HELMHOLZ ein Druckfehler. Es sollte $[J]=9,0 \cdot 10^{-38}$ statt 9,65 heißen.

Bemerkenswert ist noch der Bruch zwischen F_2 und Cl_2 und wie nahe die Verbindungen $BrCl$, JBr , JCl den Elementen Br_2 , J_2 liegen.

Von der nächsten Spalte ($2\pi^2\omega^2[J]$) der Tabelle 30 ist nichts Besonderes zu sagen, außer daß die Werte für die Wasserstoffhalogenide sehr nahe beieinander liegen (KRATZER) und daß (Tabelle 31) $AgCl$ näher an den Alkali-halogeniden liegt, als für die Kraft selbst.

Die Anharmonizitätsgröße der sechsten Spalte variiert für alle betrachteten Moleküle nur zwischen 1 (H_2) und 3,8 (Cl_2). Für die Moleküle der Tabelle 30 gilt ungefähr, daß diese Größe desto kleiner ist, also die Potentialfunktion desto symmetrischer (sogar relativ, d. h. in bezug auf dasselbe $\frac{r-r_0}{r_0}$), je größer das Molekül ist.

Der EUCKENSche Ausdruck (Spalte 7 bzw. 6) ist recht gut konstant für die Wasserstoff-, Alkali- und Thalliumhalogenide (1,42 bis $2,52 \cdot 10^{16}$), etwas größer für die Halogenide, MgO und Te_2 (3,56). Dann kommt eine größere Gruppe von Molekülen, für die er zwischen 6,40 und 7,74 liegt, nämlich H_2 , Br_2 , J_2 , $BrCl$, JCl , JBr , S_2 , Li_2 , und eine dritte Gruppe, für die er größer ist (10 bis 17,2), nämlich F_2 , Cl_2 , N_2 , O_2 , CO , NO . Die Metallverbindungen liegen tiefer.

Die nächste Spalte ist besonders interessant. Sie zeigt, daß ein Potenzansatz (80) Ziff. 48 mit COULOMBScher Anziehungskraft bei folgenden Molekülen vernünftig ist: Die Alkalihalogenide, obwohl hier n etwas höher ist, als man aus der Kompressibilität der Salze schließt (9 bis 11). Ferner die Wasserstoffhalogenide, die ein wesentlich niedrigeres n zeigen, in Übereinstimmung mit der Auffassung der alten BORN-LANDÉSchen Theorie für Lithiumsalze (Ähnlichkeit der kleinen Lithium- und Wasserstoffionen) und der entsprechenden Rechnungen von UNSÖLD¹. Interessant ist, daß RIDEAL² die gleiche Größe n unter der Voraussetzung $m = 1$ aus der Abweichung von der quasielastischen Kraft gerechnet hat (80') Ziff. 48.

Tabelle 33. Abstoßungsexponent n .

	HF	HCl	HBr	HJ	NO ³	CO
mn aus ω . .	—	3,56	3,55	3,65	16,60	13,86
n aus ωx . .	1,02	3,68	2,59	—	5,0; 5,38	3,82

Während die Übereinstimmung für HCl und HBr recht gut ist, macht der Vergleich der Zahlen für NO und CO klar, daß die Annahme $n = 1$ zu ganz falschen Resultaten führt.

Bemerkenswert ist, daß auch H_2 , LiH , Li_2 so niedrige Werte geben. Andere Gase hingegen, besonders J_2 , JCl , Te_2 geben Zahlen, die den Ansatz unzuweckmäßig erscheinen lassen.

$\omega[J]$ variiert beträchtlich innerhalb der Tabelle.

$r^3\omega$ bleibt für eine Gruppe von Molekülen, HF , N_2 , O_2 , CO , NO , S_2 gut konstant, nimmt aber für andere, besonders für große Moleküle, recht große und in anderen Fällen (H_2 , Cl_2) kleinere Werte an.

50. Der Ramaneffekt. Die allgemeine Theorie des Ramaneffekts ist an anderer Stelle gegeben (Artikel RUBINOWICZ, HUND, WENTZEL, Band XXIV/1)⁴. Hier sei nur so viel gesagt, daß die gestreute Strahlung als das Resultat zweier

¹ A. UNSÖLD, ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 563. 1927.

² E. K. RIDEAL, Trans. Faraday Soc. Bd. 25, S. 921. 1929.

³ C. P. SNOW u. E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 126, S. 355. 1930.

⁴ Nachtrag bei der Korr.: S. auch den Bericht von J. WEILER, Phys. ZS. Bd. 33, S. 489. 1932.

aufeinanderfolgender virtueller Sprünge betrachtet werden kann¹ (virtuell deshalb, weil der Aufwärtssprung mehr Energie erfordern kann, als durch die Summe der Molekülenergie plus $h\nu$ des auffallenden Lichts gegeben ist). Die Kombinationsregeln sind dementsprechend, daß die Rotationsquantenzahl J um 0 oder ± 2 , die Schwingungsquantenzahl (infolge der Koppelung mit dem Elektronensprung wie bei sichtbaren Banden) um jede beliebige Zahl springen kann^{1 2}. Jedoch steht die Intensität des gestreuten Lichts mit ungeänderter Frequenz (Rayleighlinie), mit Quantensprung $\Delta v = 1$, $\Delta v = 2$ usw. größenordnungsmäßig im Verhältnis²

$$1 : \frac{2B_e}{\omega_e} : \left(\frac{2B_e}{\omega_e}\right)^2, \quad (92)$$

so daß praktisch nur die Linie mit $\Delta v = 1$ (Grundlinie der ultraroten Schwingung, falls diese aktiv ist) auftritt. Ebenso ist das Verhältnis für die Linie mit $\Delta J = \pm 2$, $\Delta v = 0$ und mit $\Delta J = \pm 2$, $\Delta v = 1$ von derselben Größenabstufung wie in (92), so daß Rotationsstruktur praktisch nur neben der ungeänderten Linie, nicht neben der Linie mit $\Delta v = 1$ sichtbar ist. Nur bei H_2 und CH_4 ist es RASETTI³ gelungen, auch Rotationsschwingungslinien zu erhalten.

Die Bedeutung des Ramaneffekts für zweiatomige Moleküle besteht in folgendem:

1. Er ermöglicht das Studium der Rotation und Schwingungszahl (aber nicht das der Abweichung von der Anharmonizität, weil keine Oberbande beobachtbar ist) mit einfacheren experimentellen Methoden, als es im Ultrarot möglich ist.

2. Bei symmetrischen Molekülen, bei welchen weder Rotation noch Schwingung optisch aktiv sind und daher ein ultrarotes Spektrum fehlt, erscheinen diese beide im Ramaneffekt. Das liegt daran, daß die virtuellen Sprünge Elektronensprünge sind und die Koppelung mit solchen, ebenso wie bei Bandenspektren (Ziff. 47), infolge der Anharmonizität, die korrespondenzmäßig dem Wechsel in der Schwingungszahl und im Trägheitsmoment entspricht, die Auswahlregeln durchbricht. Der Vorteil gegenüber der Verwendung sichtbarer Banden in Emission besteht darin, daß die letzteren sehr kompliziert sind, die Erkennung des Grundzustandes oft zweideutig ist und das Molekül evtl. die Anregung nicht aushält, endlich daß (ebenso wie bei Absorption) die Banden evtl. weit im Ultraviolett liegen.

Als Beispiel für die Übereinstimmung der durch Ramaneffekt und durch ultrarote oder Elektronenbanden bestimmten Trägheitsmomente diene folgende Tabelle, in der die letzteren Werte aus Tabelle 30 stammen.

Tabelle 34. Vergleich der aus Ramaneffekt und aus gewöhnlichen Spektren erhaltenen Trägheitsmomente.

Molekül	H_2	O_2	HCl
[J] Raman . . .	0,465 ³	19,20 ³	2,77 ⁴
[J] direkt . . .	0,48	19,27	2,617

3. Die absoluten Intensitäten der Ramanlinien können aus den Formeln der Theorie abgeleitet werden. Eine physikalische Diskussion vom klassischen

¹ Das ist für die Intensität nicht ganz genau. Vgl. G. PLACZEK, ZS. f. Phys. Bd. 58, S. 585. 1929.

² C. MANNEBACK, ZS. f. Phys. Bd. 62, S. 224. 1930.

³ F. RASETTI, Phys. Rev. Bd. 34, S. 367. 1929.

⁴ R. W. WOOD, Phil. Mag. Bd. 7, S. 744. 1929; R. W. WOOD u. G. H. DIEKE, Phys. Rev. Bd. 35, S. 1355. 1930.

Standpunkt ist von SCHAEFER¹ gegeben worden, der hervorhebt, daß eine Kombinationsschwingung zwischen der einfallenden (erzwungenen) und freien Schwingung nur bei Anharmonizität auftreten kann. Da nun im allgemeinen die aufeinanderfolgenden Glieder in (81) Ziff. 48 von abnehmender Größenordnung sind, so wird das Fehlen von a_1 die Anharmonizität bedeutend herabsetzen. Das Glied mit a_1 bedeutet aber Unsymmetrie des Potentialverlaufs (ungerade Potenz). Demnach sollte man erwarten, daß die Stärke der Ramanlinien (und der Oktav im Ultraroten) mit der Stärke der Kraftunsymmetrie steigt².

KOHLRAUSCH³ gibt als Zusammenfassung der experimentellen Erfahrung folgende Regeln für große Intensität: a) Wenn die betreffende Linie nicht depolarisiert ist (s. Abschnitt d); b) wenn sie zu einer optisch inaktiven Schwingung gehört; c) wenn sie der Schwingung von Bestandteilen mit starker (doppelter oder dreifacher) Bindung entspricht. Ob b) nur beim Vergleich verschiedener Schwingungen desselben vielatomigen Moleküls (s. Ziff. 52) oder auch beim Vergleich des Effekts der einzigen Schwingung verschiedener zweiatomiger Moleküle gilt, ist nicht klar. KOHLRAUSCH gibt auch eine theoretische Deutung dieser Regeln.

Die ausführlichste Diskussion der Intensitäten zweiatomiger Moleküle stammt von MANNEBACK⁴. Unter der Bedingung, daß die anregende Schwingungszahl weit von allen möglichen Elektronensprüngen des Moleküls ist, kann man deren Wirkung zusammenfassen und erhält als einzige Größe, die auftritt, die Polarisierbarkeit des Moleküls (und ihre Veränderlichkeit) bei der Frequenz des einfallenden Lichts. Daß diese letztere Größe von der Lage und Stärke der möglichen Elektronensprünge bestimmt ist, weiß man ja aus der Theorie der Dispersion.

Ein Molekül ist natürlich im allgemeinen optisch anisotrop (Ziff. 38ff.), und zwar hat ein zweiatomiges zwei Polarisierbarkeiten, eine parallel und eine senkrecht zur Molekülachse $\alpha_{||}$ und α_{\perp} . Setzt man nun

$$\alpha = \alpha(r_0) + \alpha' \frac{r - r_e}{r_e} + \dots, \quad (93)$$

so erhält man die Intensität des in der Ramanlinie $\Delta v = 1$ gestreuten nicht depolarisierten Lichtes pro Molekül proportional zu:

$$\frac{B_e}{\omega_e} v \{(\alpha'_{||} + 2\alpha'_{\perp})^2 + \frac{4}{15}(\alpha'_{||} - \alpha'_{\perp})^2\}. \quad (94)$$

Die Rotationsschwingungslinien sind, ebenso wie das depolarisierte Licht, proportional

$$v \frac{B_e}{\omega_e} (\alpha'_{||} - \alpha'_{\perp})^2. \quad (94')$$

Aus einer Messung der Intensität — die bisher noch nicht vorliegt — kann daher die Größe $(\alpha'_{||} - \alpha'_{\perp})$ entnommen werden.

β) Geradlinige mehratomige Moleküle.

51. Entscheidung über die Form aus der Rotation. Auch hier gibt es, wie bei zweiatomigen Molekülen, nur ein einziges Trägheitsmoment $[J]$. Die Energiewerte der reinen Rotationsbanden sind daher, wie bei solchen, in der

¹ CL. SCHAEFER, ZS. f. Phys. Bd. 54, S. 153. 1929.

² CL. SCHAEFER u. F. MATOSI, Fortschr. d. Chem., Phys. und phys. Chem. Bd. 20, Nr. 6. 1929.

³ K. W. F. KOHLRAUSCH, Der Smekal-Raman-Effekt. Berlin 1931; fernerhin zitiert als „Kohlrausch“, S. 105.

⁴ C. MANNEBACK, ZS. f. Phys. Bd. 62, S. 224. 1930; Bd. 65, S. 574. 1930.

Ziff. 45 gegeben. Jedoch ist die Gültigkeit der Formeln von Ziff. 45 kein endgültiger Beweis für die Linearität. Folgende Fälle sind möglich:

a) Vollkommene Abwesenheit von Rotationsbanden. Im Fall *dreiatomiger* Moleküle bedeutet das Dipollosigkeit eines linearen Moleküls. Ein gewinkeltes Molekül mit nur 3 Atomen muß, von zufälligen Kompensationen abgesehen, stets einen Dipol haben, außer alle 3 Atome sind gleich (O_3 ?). Bei mehr-, z. B. vieratomigen Molekülen jedoch ist Fehlen der Rotationsbanden bei beiden

Formen denkbar, z. B. bei $\begin{matrix} A & B \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & B & A \end{matrix}$.

b) Bei Anwesenheit des einfachen Systems von Rotationsbanden nach Ziff. 45 kann es sich entweder um ein geradliniges Molekül mit Dipol handeln oder um ein nicht geradliniges, das einen Dipol nur parallel zu einer der Hauptträgheitsachsen hat.

Im Falle des CO_2 ist die Abwesenheit eines Dipols als Beweis einer geradlinigen Anordnung benutzt worden, die zuerst von EUCKEN¹ vorgeschlagen worden ist. Die älteren direkten Messungen des Dipolmoments schienen einen von Null verschiedenen Wert zu geben, doch haben neuere Messungen seine Abwesenheit bewiesen². FUCHS hat³, da das Rotationsspektrum infolge zu großer Wellenlänge keine direkte Beobachtung gestattet, den im Sichtbaren und kurzwelligen Ultrarot gemessenen Brechungsindex zur Frequenz 0 extrapoliert und gleich der Wurzel aus der statischen Dielektrizitätskonstante gefunden. Die drei Dinge sind natürlich theoretisch gleichwertig. Die Rotationsbanden sind die zur Orientierungspolarisation gehörigen Eigenfrequenzen, ihre Stärke bestimmt die Orientierungspolarisation nach der Dispersionsformel und ist selbst wieder durch das Dipolmoment bestimmt.

Eine andere Methode besteht darin, die spezifische Wärme zu untersuchen. Die spezifische Wärme der Rotation (außer dem Anteil der Translation $\frac{3}{2}R$ und $C_p - C_v = R$) ist $\frac{2}{2}R$ für die zwei Freiheitsgrade des geradlinigen und $\frac{3}{2}R$ für die drei des nicht geradlinigen Moleküls. Allerdings sind auch Beiträge der inneren Schwingungen in der gemessenen spezifischen Wärme enthalten, die erst abgezogen werden müssen. Zu diesem Zweck ist es nötig, die Frequenzen und ihre Vielfachheit zu kennen (das geradlinige Molekül von n Atomen hat $3n - 5$, das ungeradlinige $3n - 6$ Schwingungen), und wenn man all das kennt, ist die Frage ohnedies entschieden.

Es ist möglich, wenn auch praktisch schwierig, entweder zu so tiefen Temperaturen zu gehen, daß die Schwingungen nichts beitragen, oder zu so hohen, daß sie klassisch beitragen. Die Temperaturbereiche können entweder aus den möglichen ν geschätzt oder aus der Temperaturunabhängigkeit der spezifischen Wärmen erkannt werden, doch bedeutet bei den tiefen Temperaturen die Abweichung vom idealen Gaszustand und bei den hohen die Möglichkeit, daß die Schwingungen nicht mehr rein harmonisch und so ihr Beitrag nicht mehr R ist, eine große Schwierigkeit. Tritt diese aber nicht auf, so liegt die Entscheidung bei tiefen Temperaturen zwischen $C_p = (\frac{5}{2} + \frac{2}{2})R = \frac{7}{2}R$ und $(\frac{5}{2} + \frac{3}{2})R = \frac{8}{2}R$, bei hohen zwischen $(\frac{5}{2} + \frac{2}{2} + 3n - 5)R = (3n - \frac{3}{2})R$ und $(\frac{5}{2} + \frac{3}{2} + 3n - 6)R = (3n - 2)R$.

52. Eigenschwingungen. Da n Atome $3n$ Freiheitsgrade haben, von denen drei auf die Translation des Moleküls als ganzes und zwei (geradlinig) oder drei

¹ A. EUCKEN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 100, S. 159. 1922; ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 714. 1926.

² H. STUART, ZS. f. Phys. Bd. 47, S. 457. 1928.

³ O. FUCHS, ZS. f. Phys. Bd. 46, S. 519. 1927; s. auch K. L. WOLF, ZS. f. phys. Chem. Bd. 131, S. 90. 1928; F. J. G. RAWLINS, Trans. Faraday Soc. Bd. 25, S. 925. 1929.

(nicht geradlinig) auf Rotation entfallen, so hat ein Molekül, wie vorher erwähnt, $3n - 5$ bzw. $3n - 6$ innere Schwingungen. Die allgemeine Theorie solcher ist im Artikel HUND gegeben (ds. Handb. Bd. XXIV/1).

Diese Eigenschwingungen kombinieren wie bei zweiatomigen Molekülen mit Rotationen, doch kann es vorkommen, daß auch bei nicht linearen Molekülen die Rotationsschwingungsbanden, die mit bestimmten Eigenschwingungen verbunden sind, dieselbe einfache Struktur haben wie bei zweiatomigen; dann werden aber im allgemeinen bei anderen Banden sich komplizierte Feinstrukturen finden.

Beim linearen Molekül zerfallen die $3n - 5$ Schwingungen in zwei Gruppen. $n - 1$ sind longitudinale Schwingungen (längs der Molekülachse), $2n - 4$ sind transversal. Wenn die Kräfte dieselbe (zylindrische) Symmetrie um die Figuren-achse haben, sind die transversalen Schwingungen $n - 2$ doppelte Schwingungen, deren (durch die Achse gehende) Schwingungsebene willkürlich ist (Entartung). Ebenso ist natürlich die Phasendifferenz zwischen den beiden aufeinander senkrecht polarisierten Schwingungen gleicher Frequenz willkürlich, so daß (falls sie 90° ist) die Schwingung in einer Drehung des leicht deformierten jetzt ungeradlinigen Moleküls um die Achse besteht (ähnlich wie bei zirkular polarisiertem Licht).

Wenn das Molekül keinen Dipol hat, werden im allgemeinen einzelne dieser Schwingungen optisch inaktiv sein (daß alle inaktiv sind, kommt nur bei identischen Atomen vor). Die aktiven hingegen werden von Rotationsschwingungsbanden begleitet, trotz des Fehlens reiner Rotationsbanden.

53. Moleküle ABA, insbesondere CO₂. Moleküle dieser Art werden im allgemeinen das Atom B (z. B. Kohlenstoff) in der Mitte haben. Die experimentellen Beweise für den Fall CO₂ sind im vorigen angeführt, es kommt noch die Tatsache hinzu, daß auch im festen Zustand das Molekül diese Form hat¹. Unter speziellen Annahmen über die Natur der Kräfte, die aber kaum mehr wahrscheinlich sind, hat HUND² gezeigt, daß eine unsymmetrische Anordnung für CO₂ unstabil ist.

Nach Ziff. 52 sind zwei Longitudinalschwingungen möglich, ω_1 und ω_2 , und eine doppelte Transversalschwingung ω_3 (Abb. 21). ω_1 ist inaktiv. In den Schwingungsformen 2 sowohl wie 3 ist das geometrische Bild des Moleküls das gleiche in beiden Extremlagen, in 1 dagegen verschieden (voll aus- bzw. einwärts geschwungen). Dementsprechend ist die Kraftfunktion für 2 und 3 symmetrisch, d. h. enthält keine ungeraden Potenzen der Abweichung von der Ruhelage, ebenso enthält (93) Ziff. 50 bei entsprechender Entwicklung keine ungeraden Potenzen, d. h. $\alpha' = 0$. Infolgedessen wird sowohl nach der klassischen Theorie (SCHÄFER) wie nach der MANNEBACKSchen Formel (94) Ziff. 50 der Ramaneffekt dieser Schwingungen schwach [d. h. von der nächsthöheren Ordnung in (81) Ziff. 48, (94) Ziff. 50 verursacht] sein. Schwingung 1 dagegen ist geometrisch unsymmetrisch im obigen Sinne und kann daher und wird auch im allgemeinen die ungeraden Glieder in obigen Formeln enthalten und daher im Ramaneffekt stark auftreten. Dies ist in Übereinstimmung mit der allgemeinen empirischen Regel von KOHLRAUSCH (Ziff. 50), daß inaktive Schwingungen besonders starken Ramaneffekt geben.

Führt man die durch die Abweichung vom HOOKESchen Gesetz bedingten Störungen ein, so sind die Normalschwingungen klassisch nicht mehr streng un-

¹ H. MARK u. E. POHLAND, ZS. f. Krist. Bd. 61, S. 293. 1925; J. DE SMEDT u. W. H. KEESOM, Proc. Amsterdam Bd. 27, Nr. 5/6. 1924; s. CL. SCHAEFER u. B. PHILIPPS, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 641. 1926; dagegen F. J. G. RAWLINS, Trans. Faraday Soc. Bd. 25, S. 283, 925. 1929.

² F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 835. 1925.

abhängig (s. Artikel HUND) und man erhält Summationstöne, als Verallgemeinerung der bei einfachen Schwingungen auftretenden Obertöne.

Quantenmechanisch bedeutet das das gleichzeitige Springen von mehr als einer Eigenschwingung. DENNISON¹ hat gezeigt, daß infolge der Symmetrieeigenschaften in

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \Delta v_1 \omega_1 + \Delta v_2 \omega_2 + \Delta v_3 \omega_3 \quad (95)$$

$\Delta v_2 + \Delta v_3$ ungerade sein muß, wenn die Linie im Ultraroten auftreten soll. Ist Δv_3 gerade, so liegt das Moment längs der Achse, ist es ungerade, liegt es senkrecht dazu. Es folgt daraus¹, daß keine im Ultraroten beobachtbare Frequenz die Summe oder Differenz zweier anderer beobachtbarer Frequenzen sein kann, denn wenn $\Delta v_2 + \Delta v_3$ für zwei beobachtbare Frequenzen ungerade ist, so ist die Summe oder Differenz dieser Ausdrücke gerade und kann nicht wieder eine beobachtbare Frequenz darstellen.

Nach DENNISON ist die Energie bei Berücksichtigung der Abweichungen vom HOOKESchen Gesetz so zu schreiben:

$$\left. \begin{aligned} \frac{E}{h} = & \omega_1 v_1 + \omega_2 v_2 + \omega_3 v_3 + \omega_{11} v_1^2 + \omega_{22} v_2^2 + \omega_{33} \left(v_3^2 - \frac{1}{3} l^2 \right) \\ & + \omega_{12} v_1 v_2 + \omega_{23} v_2 v_3 + \omega_{31} v_3 v_1. \end{aligned} \right\} \quad (96)$$

Hier sind v_3 und l die beiden Quantenzahlen, die die entartete Schwingung 3 beschreiben. l mißt das Drehmoment um die Molekülachse. In dem Fall, in welchem die Bewegung in der Rotation eines schwach gewinkelten Moleküls besteht (d. h. die beiden aufeinander senkrechten Komponenten gleich sind und 90° Phasenunterschied haben), ist $l = v_3$. Eigentlich sollte man $v_1 + \frac{1}{2}$, $v_2 + \frac{1}{2}$, $v_3 + 1$ schreiben, doch ändert das nur die Konstanten. ω_{11} usw. entspricht genau dem $-\omega_e x_e$ bei zweiatomigen Molekülen.

54. Natur der Kräfte. Nimmt man nur Zentralkräfte zwischen C und jedem O-Atom an, so ist die Frequenz $\omega_3 = 0$, da dann die O-Atome frei auf einer Kugel $r_{CO} = r_0$ rollen können. Zwei Auswege stehen offen²: Das Fallenlassen der Annahme von Zentralkräften und die Annahme von Kräften zwischen den O-Atomen, die vom Abstand der O-Atome voneinander abhängen.

Die erste Annahme liegt dem Chemiker am nächsten; sie bedeutet, daß der „Valenzstrich“ nicht nur einem Zusammendrücken, sondern auch einem Verbiegen Widerstand leistet, und entspricht der Vorstellung von Spannungen (z. B. in der BAYERSchen Spannungstheorie). Diese letztere Annahme, die BJERRUM die Valenzkraftannahme nennt, ist neuerdings wieder von ANDREWS³ und MECKE⁴ aufgenommen worden und wird von ersterem auch in der Berechnung spezifischer Wärmen benutzt. Die Einteilung der Schwingungen in solche längs der Valenzbindung und solche senkrecht dazu war auch von SALANT⁵ betont worden, die letzteren aber auf Kräfte zwischen den äußeren Atomen zurückgeführt worden.

¹ D. M. DENNISON, Rev. of mod. Phys. Bd. 3, S. 280. 1931. Im folgenden als DENNISON I zitiert.

² N. BJERRUM, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 737. 1914.

³ D. H. ANDREWS, Proc. Amsterdam Bd. 29, S. 744. 1926; Chem. Rev. Bd. 5, S. 533. 1928; Phys. Rev. Bd. 34, S. 1626. 1929; Bd. 36, S. 544. 1930; D. H. ANDREWS u. E. HAWORTH, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 2998. 1928; C. F. KETTERING, L. W. SHUTTS u. D. H. ANDREWS, Phys. Rev. Bd. 36, S. 531. 1930.

⁴ R. MECKE, ZS. f. Elektrochem. Bd. 36, S. 589. 1930; ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 173. 1930; „Molekülstruktur“, Leipziger Vortr. 1931, S. 23.

⁵ E. O. SALANT, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 12, S. 334, 370. 1926.

Der Energieansatz ist dann

$$\frac{1}{2} a_0 (r_1 - r_3 - r_0)^2 + \frac{1}{2} a_0 (r_2 - r_3 - r_0)^2 + \frac{\delta r_0^2}{2} (\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_0)^2. \quad (97)$$

Hierbei ist δ wesentlich kleiner als a_0 . Hier ist $r_1 - r_3$ bzw. $r_2 - r_3$ der augenblickliche Abstand der Eckatome 1, 2 vom Zentralatom 3, r_0 der Gleichgewichtsabstand.

MECKE nennt die Schwingungen längs der Bindung Valenzschwingung, die anderen Deformationsschwingung. Bei nicht linearen Molekülen wird auf diese Verhältnisse ausführlich zurückzukommen sein.

Es ergeben sich dann als Frequenzen

$$(2\pi\omega_1)^2 = a_0 \frac{1}{m_1}, \quad (2\pi\omega_2)^2 = a_0 \frac{2m_1 + m_3}{m_1 m_3}, \quad (2\pi\omega_3)^2 = \delta \frac{2m_1 + m_3}{m_1 m_3}. \quad (98)$$

Es ist daher

$$\omega_2^2 : \omega_1^2 = (2m_1 + m_3) : m_3, \quad (98')$$

$$\omega_3^2 : \omega_2^2 = a_0 : \delta. \quad (98'')$$

Nimmt man andererseits nur Zentralkräfte, aber eine Kraft zwischen den Sauerstoffatomen an, so führt das zwar beim nicht linearen Modell zum Ziel (s. Ziff. 60), nicht aber hier, denn die Abstandsänderung ist quadratisch in $(\varphi_1 - \varphi_2 - \pi)$ und die potentielle Energie quadratisch in der Abstandsänderung, also von vierter Potenz in der Biegung. Dagegen kommt man nach RADA KOVIC¹ zum Ziel, wenn man annimmt, daß die Ruhelage unter der Annahme von Kräften allein zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff verschieden ist von der Ruhelage unter der Annahme von Kräften allein zwischen den Sauerstoffatomen.

Bei näherer Überlegung scheint es klar, daß kein Grund vorliegt, warum diese beiden Ruhelagen zusammenfallen sollten. Dann liegt aber die wirkliche Ruhelage zwischen den obgenannten beiden. Wenn man nun das Molekül biegt, so ändert man die Kraft zwischen C—O nicht, wohl aber die zwischen O und O, aber nicht von ihrem Nullwert aus, und wenn die natürliche Ruhelage der O—O-Kraft weiter auswärts liegt als die der C—O-Kräfte — was nötig ist, wenn die gestreckte Form stabil sein soll —, so erhält man wieder einen Ansatz der Form (97).

Setzt man im Anschluß an DENNISON² die potentielle Energie folgendermaßen an

$$\frac{a_0}{2} (r_{13} - r_0)^2 + \frac{a_0}{2} (r_{23} - r_0)^2 + \frac{a'_0}{2} (r_{12} - r'_0)^2,$$

wo 1 und 2 die beiden äußeren Atome, 3 das Zentralatom bedeutet und $r'_0 \neq 2r_0$, und zwar für resultierende Abstoßung $r'_0 > 2r_0$ ist, so gibt leichte Rechnung mit

$$\text{der Abkürzung } \mu = \frac{m_1 m_3}{2m_1 + m_3}$$

$$(2\pi\omega_1)^2 = \frac{a_0 + a'_0}{m_1},$$

$$(2\pi\omega_2)^2 = \frac{a_0}{\mu},$$

$$(2\pi\omega_3)^2 = \frac{a_0}{\mu} \frac{r_{13}^0 - r_0}{r_{13}^0},$$

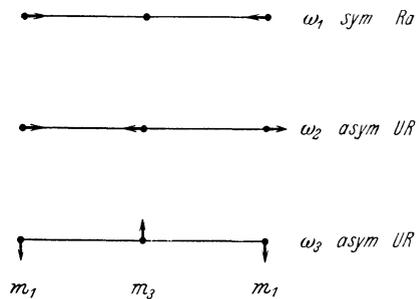


Abb. 21 Eigenschwingungen von CO₂ nach MECKE (ZS. f. Phys. Bd. 64).

¹ M. RADA KOVIC, Wiener Ber. Bd. 139, S. 107. 1930.

² D. M. DENNISON, Phil. Mag. Bd. 1, S. 195. 1926.

wobei $r_{13}^0 = \frac{ar_0 + a'r'_0}{a_0 + 2a'_0}$ der Gleichgewichtsabstand eines äußeren Atoms vom Zentralatom ist. Es ergibt sich hiermit

$$\frac{r_{13} - r_0}{r_{13}^0} = \frac{a'_0}{a_0} \frac{r'_0 - 2r_0}{r_0 + \frac{a'_0}{a_0} r'_0}.$$

Die folgenden starken ultraroten Absorptionsfrequenzen sind bei Kohlensäure gefunden worden (in cm^{-1}):

$$\omega'_1 = 680 (14,7\mu), \quad \omega'_2 = 2325 (4,3\mu), \quad \omega'_3 = 3700 (2,7\mu).$$

Da nur zwei Schwingungen optisch aktiv sind, muß eine der obigen eine Kombinationsschwingung sein.

SCHAEFER und PHILIPPS¹, die für CO_2 ein gewinkeltes Modell annehmen, haben folgendermaßen identifiziert:

$$\omega'_1 = \omega_3, \quad \omega'_2 = \omega_2, \quad \omega'_3 = \omega_1.$$

EUCKEN² so:

$$\omega'_1 = \omega_3, \quad \omega'_2 = \omega_2, \quad \omega'_3 = \omega_1 + \omega_2$$

mit $\omega_1 = 1223,5$.

Die Entscheidung liegt natürlich darin, daß die Kombinationsschwingung wesentlich schwächer als die Grundlinie zu erwarten ist. Wie schon früher erwähnt ist die experimentelle Messung der relativen Stärke starker Absorptionslinien nicht leicht; doch gestattet die Berechnung der Dispersionskurve durch FUCHS³ ohne weiteres zu sehen, daß die „Elektronenzahlen“ der Linien folgendermaßen sind:

$$e'_1 : e'_2 : e'_3 = \sqrt{0,121}e : \sqrt{1,729}e : \text{unmerkbar},$$

was zweifellos ω'_3 als die Kombinationsschwingung kennzeichnet.

Merkwürdig ist die Verschiedenheit von e'_1 und e'_2 . Wäre eine feste Ladung $+4e$ mit C und je eine feste Ladung $-2e$ mit jedem O verbunden, so sollte $e'_2 = \sqrt{\frac{1}{3}}4e$, $e'_1 = \sqrt{\frac{2}{3}}4e = 3,25e$ sein (e ist die Ladung des Elektrons). Die obigen Zahlen zeigen, daß die effektiven Ladungen die Bewegungen der Kerne nicht genau, und zwar bei transversalen Schwingungen in viel geringerem Maße mitmachen.

SCHAEFER und PHILIPPS, deren Messungen bei weitem die vollständigsten sind, die für das ultrarote Absorptionsspektrum eines Gases existieren, haben zahlreiche andere Banden entdeckt, die als Kombinationsschwingungen gedeutet werden, doch ist es hierfür nötig, nicht lineare Kraftansätze zu machen. EUCKEN [s. (96) Ziff. 53] schreibt:

$$\left. \begin{aligned} \nu = & \omega_1(v''_1 - v'_1) + \omega_2(v''_2 - v'_2) + \omega_3(v''_3 - v'_3) + \omega_{33}(v''_1{}^2 - v'_1{}^2) \\ & + \omega_{12}(v''_1 v''_2 - v'_1 v'_2) + \omega_{22}(v''_2{}^2 - v'_2{}^2) + \omega_{11}(v''_3{}^2 - v'_3{}^2). \end{aligned} \right\} \quad (99)$$

$$\omega_2 = 2295, \quad \omega_1 = 1223,5, \quad \omega_3 + \omega_{33} = 672,5,$$

$$(\omega_3 = 615, \quad \omega_{33} = 57)^4, \quad \omega''_{22} = 40, \quad \omega_{12} = 3,0, \quad \omega_{11} = 51,5.$$

¹ CL. SCHAEFER u. B. PHILIPPS, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 641. 1926; CL. SCHAEFER, Buch S. 228.

² A. EUCKEN, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 714. 1926; ZS. f. phys. Chem. Bd. 100, S. 159. 1921.

³ O. FUCHS, ZS. f. Phys. Bd. 46, S. 519. 1927.

⁴ CL. SCHAEFER, l. c. S. 235; dort steht irrtümlich $\omega_{33} = 114$, statt $2\omega_{33} = 114$.

Es ergibt sich folgende Tabelle¹:

Tabelle 35. Kombinationsfrequenzen von CO₂ nach EUCKEN.

Kombination	$\omega_{ber.}$	λ_{ber}	$\lambda_{beob.}$	v'_1	v'_2	v''_1	v''_2	v'_3	v'_4	$\Delta v_2 + \Delta v_3$
$\omega_1 + \omega_{11}$	1174	7,86	inakt.	1	0	—	—	—	—	0
$\omega_2 + \omega_{22}$	2335	4,28	4,25	—	—	1	0	—	—	1
$\omega_3 + \omega_{33}$	672,5	14,87	14,87	—	—	—	—	1	0	1
$2\omega_2 + 4\omega_{22}$	4750	2,010	2,092	—	—	2	0	0	0	2*
$2\omega_2 + 8\omega_{22}$	4910	2,039	2,043	—	—	3	1	0	0	2*
$\omega_1 + \omega_2 + \omega_{11} + \omega_{12} + \omega_{22}$	3612	2,768	2,768	1	0	1	0	—	—	1
$\omega_1 + \omega_2 + \omega_{11} + 2\omega_{12} + 3\omega_{22}$	3718	2,691	2,685	2	1	1	0	—	—	1
$\omega_2 + \omega_3 + \omega_{22} + \omega_{33}$	3008	3,325	3,277	—	—	1	0	1	0	2*
$\omega_1 + \omega_3 + \omega_{11} + \omega_{33}$	1947	5,135	—	1	0	—	—	1	0	1*
$\omega_1 + \omega_3 + 3\omega_{11} + \omega_{33}$	2049	4,880	4,880	2	1	—	—	1	0	1
$\omega_2 - \omega_1 + \omega_{22} - \omega_{11}$	1061	9,425	9,425	0	1	1	0	—	—	1
$\omega_2 - \omega_1 + \omega_{12} + \omega_{22} - 3\omega_{11}$	961	10,41	10,42	1	2	1	0	—	—	1
$\omega_2 + 2\omega_1 + \omega_{22} + 2\omega_{12} + 4\omega_{11}$	4992	2,003	1,996	2	0	1	0	—	—	1
$2\omega_2 + \omega_1 + 4\omega_{22} + 2\omega_{12} + \omega_{11}$	6030	1,660	—	1	0	2	0	—	—	2
$2\omega_2 + \omega_1 + 4\omega_{22} + 4\omega_{12} + 3\omega_{11}$	6139	1,629	1,629	2	1	2	0	—	—	2*
$2\omega_2 + \omega_1 + 8\omega_{22} + 3\omega_{12} + \omega_{11}$	6192	1,615	1,602	1	0	3	1	—	—	2*
$\omega_3 + 3\omega_{33}$	785	12,7	12,7	—	—	—	—	2	1	1

In der letzten Spalte sind diejenigen Linien mit Sternen markiert, deren Auftreten (oder in einem Fall Nichtauftreten) der DENNISONschen Regel Ziff. 53 widerspricht.

Es ist $\omega_2/\omega_1 = 1,87$. Nach (98') soll das nach der Valenzkrafttheorie gleich $\sqrt{\frac{2 \cdot 16 + 12}{12}} = 1,91$ sein.

Die Abweichung ist erklärbar, wenn eine kleine Kraft zwischen den Sauerstoffatomen existiert, die die Kraft zwischen C und O unterstützt, bei ω_2 aber keine Rolle spielt.

Der Ramaneffekt der Kohlensäure, der von DICKINSON, DILLON und RASETTI² beobachtet worden ist, ergibt vier Linien, zwei starke mit $\Delta\omega = 1285$, 1388 und zwei schwache mit $\Delta\omega = 1265$, 1408, während man nur eine starke mit $\Delta\omega = \omega_2$ erwartet hätte. Eine Reihe von Erklärungen sind hierfür versucht worden³. Die Lösung ist von FERMI⁴ gegeben worden, der darauf hinwies, daß

$$2\omega_3 \approx \omega_1,$$

und daß diese beiden Schwingungen sich daher gegenseitig verstimmen würden (Resonanzeffekt). Um die Größe der Koppelung abzuschätzen, wird angenommen, daß die potentielle Energie die Summe einer Funktion ist, die nur von dem Abstand CO abhängt, und einer, die nur von dem Winkel zwischen den Verbindungslinien CO abhängt, entsprechend (97). Die in (97) benutzten Koordinaten sind aber nicht wirklich Normalkoordinaten, Umrechnung von (97) in solche gibt ein Koppelungsglied⁵, das zu zwei Ramanlinien mit einem Frequenzunter-

¹ Nachtrag bei der Korrv.: Ultrarot- und Ramanspektrum von CO₂: P. E. MARTIN u. E. F. BARKER, Phys. Rev. Bd. 41, S. 291. 1932; A. B. D. CASSIE u. C. R. BAILEY, ZS. f. Phys. Bd. 79, S. 35. 1932; dort auch CS₂ und COS. Ultraviolet: R. F. SCHMID, Phys. Rev. Bd. 41, S. 732. 1932; R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. Bd. 42, S. 364. 1932.

² F. RASETTI, Nature Bd. 123, S. 205. 1929; R. G. DICKINSON, R. T. DILLON u. F. RASETTI, Phys. Rev. Bd. 34, S. 582. 1929.

³ Zitate bei KOHLRAUSCH, S. 180.

⁴ E. FERMI, ZS. f. Phys. Bd. 71, S. 250. 1931. Nachtrag bei der Korrv.: A. LANGSETH, ZS. f. Phys. Bd. 72, S. 350. 1931; A. LANGSETH u. J. R. NIELSEN, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 19, S. 35, 427. 1932.

⁵ Wie sich das zu dem EUCKENSchen Ansatz (99) verhält, ist noch zu untersuchen.

schied von 113 Wellenzahlen führt, verglichen mit dem Unterschied 103 für die zwei starken Ramanlinien. Die zwei schwachen Linien werden ähnlich erklärt, da die Übergänge vom selben Zustand $v'_3 = 1$ (thermisch angeregt), $v'_1 = 0$ zu $v''_3 = 1$ (keine Änderung) $v''_1 = 1$ und zu $v''_3 = 3$, $v''_1 = 0$ (keine Änderung) nahe beieinanderliegen.

Man findet dann einen Wellenzahlenabstand zwischen den schwachen Linien, der um den Faktor $\sqrt{2}$ größer sein sollte als der zwischen den starken. Experimentell ist

$$\frac{1408 - 1265}{1388 - 1285} = 1,39 \text{ gegen } 1,41 \text{ theor.}$$

PAULING¹ hat aus der Quantentheorie der Valenzkräfte abgeleitet, daß der Biegungswiderstand nicht Zylindersymmetrie um die Verbindungslinie C—O, sondern eine Richtung stärksten Widerstandes und eine darauf senkrechte schwächsten hat. D. h. die Verhältnisse sind nicht wie bei der Biegung eines dünnen Stabes von kreisförmigem Querschnitt, sondern wie bei der eines elliptischen. Da aber nach PAULING die Ebenen stärksten Widerstandes in den beiden Kräften O—C und C—O aufeinander senkrecht stehen, hat man trotzdem gleichen Biegungswiderstand in allen Richtungen, so daß ω_3 eine einzige doppelte Schwingung bleibt.

Die Rotationsstruktur im Ultraroten ist nicht aufzulösen, doch hat BARKER² aus dem Abstand der Maxima von drei Doppelbanden die Trägheitsmomente 53,4; 49,5; 48,6; im Mittel $50,5 \cdot 10^{-40}$ berechnet. Dagegen hat HOUSTON³ aus dem Ramaneffekt $[J] = 70 \cdot 10^{-40}$ angegeben.

Es ist derzeit unmöglich, diesen Widerspruch aufzuklären. Es kommt hinzu, daß SCHAEFER und PHILIPPS aus den zahlreichen von ihnen gemessenen Doppelbanden unter der Annahme eines gewinkelten, langgestreckten Moleküls Trägheitsmomente von 50 und $0,5 \cdot 10^{-40}$ gerechnet haben (neben größeren, die sie als experimentelle Fehler ansehen). Endlich meint HOUSTON im Ramaneffekt schwache Andeutungen einer gewickelten Form gefunden zu haben, so daß die Frage nicht ganz geklärt ist. Doch entscheiden anderweitige Untersuchungen eindeutig für den HOUSTONschen Wert. Es ist nämlich: aus Elektronenbeugung⁴ der Abstand C—O $1,13 \pm 0,04$ Å, aus Röntgenstreuung im Gas⁵ $1,10 \pm 0,08$ Å, aus dem festen Kristallgitter⁶ 1,05.

Es seien noch Zahlen zur Klärung der Frage, ob die CO-Bindung in CO und CO₂ dieselbe ist, gegeben. Dazu ist erst die Größe $a_0/2$ von (97) zu berechnen, welche gleich der halben Direktionskraft ist und dem Ausdruck $2\pi^2 \omega_3^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ von Ziff. 49 entspricht. Es ist (aus ω_3 berechnet)

$$\frac{a_0}{2} = 67,5 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^2 \quad \text{und entsprechend} \quad \frac{\delta}{2} = 4,8 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^2.$$

Tabelle 36. Vergleich von CO und CO₂.

Molekül	Abstand C—O	$\frac{a_0}{2} (= 2\pi^2 \omega_3^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2})$	$\frac{a_0 r_0^2}{2} (= 2\pi^2 \omega_3^2 [J])$	$E_{\text{Diss.}}$ in Cal	$\frac{a_0}{E_{\text{Diss.}}}$ cm ⁻²
CO	1,15	$94,0 \cdot 10^4$	$124 \cdot 10^{-12}$	238	$11,4 \cdot 10^{16}$
CO ₂ BARKER . .	0,975	$67,5 \cdot 10^4$	$64 \cdot 10^{-12}$	183	$10,8 \cdot 10^{16}$
CO ₂ HOUSTON .	1,15		$89 \cdot 10^{-12}$		

¹ L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 1367. 1931.

² E. F. BARKER, Astrophys. Journ. Bd. 55, S. 391. 1922.

³ W. HOUSTON u. C. M. LEWIS, Phys. Rev. Bd. 37, S. 227. 1931.

⁴ R. WIERL, Ann. d. Phys. (5) Bd. 8, S. 521. 1931.

⁵ H. GAJEWSKI, Phys. ZS. Bd. 32, S. 249. 1931; Bd. 33, S. 122. 1932.

⁶ DE SMEDT u. W. H. KEESOM, ZS. f. Krist. Bd. 62, S. 312. 1926.

In der vorletzten Spalte ist als Arbeit zur Zerreißung von CO_2 in $\text{C} + 2\text{O}$ 2×183 Cal angegeben. Diese Zahl ist so berechnet worden: Nach den Zahlenangaben in Ziff. 49 ist die Dissoziationswärme von O_2 117 cal, die Verbrennungswärme von CO 68 cal, also die Bildungswärme $\text{CO} + \text{O} = 68 + \frac{1}{2} 117 = 127$ cal. Ferner ist die Dissoziationswärme von CO nach Ziff. 49 gleich -238 cal, also $\text{CO}_2 = \text{C} + 2\text{O} = 238 + 127$ cal¹.

Der Vergleich von CO und CO_2 zeigt die Kraft und die Dissoziationswärme für letzteres kleiner, das Verhältnis aber in beiden Fällen nahe gleich. Der HOUSTONSche Abstand ist mit dem Kohlenoxydabstand identisch, der BARKERsche aber wesentlich kleiner. Im allgemeinen würde das aber größere Kraft erwarten lassen, so daß mir der HOUSTONSche Abstand oder ein größerer wahrscheinlicher dnkt².

55. Andere dreiatomige Moleküle. α) CS_2 hat kein Dipolmoment³, ist also voraussichtlich geradlinig. Das ultrarote Spektrum, zuerst von COBLENTZ⁴ gemessen, ist neuerdings von BAILEY und CASSIE⁵ untersucht und zeigt 4 Banden, von denen die drei langwelligeren als Doppelbanden erscheinen. Die Banden und ihre Deutung durch die Autoren sind in folgender Tabelle gegeben, in der alle Linien der DENNISONschen Regel von Ziff. 54 gehorchen⁶.

Tabelle 37. Ultrarote Banden von CS_2 .

Deutung ⁷	λ in μ	ω cm ⁻¹	Anmerkung
ω'_1	(15,3)	655	Ramaneffekt
ω''_1	(12,6)	795	
ω_2	{ 6,536 6,589	{ 1530 1518	1523
ω_3	(44,8)	223	
$\omega'_1 + \omega_3$	{ 11,301 11,470	{ 885 872	878
$\omega'_1 + \omega_2$	{ 4,583 4,603	{ 2182 2173	
$\omega''_1 + \omega_2$	4,292	2330	berechnet

Die Frequenz der transversalen Schwingung ω_3 ist zu niedrig, um direkt beobachtbar zu sein und ist als Differenz aus den als Kombinationen gedeuteten Frequenzen berechnet, in Anbetracht der Tatsache, daß JENKINS⁸ aus WILSONS⁹ Messungen ultravioletter Absorptionsbanden Frequenzdifferenzen von 250 bis 280 berechnet, die als Schwingungsquantensprnge zu deuten wären. Leider sind die Banden zu kompliziert für vollständige Analyse. Im Ramaneffekt erscheinen die beiden starken Linien 655 und 795 neben vier weiteren sehr schwachen¹⁰.

¹ S. a. R. MECKE, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 19, S. 53. 1932.

² Andere Gründe hierfür sind oben gegeben.

³ C. T. ZAHN, Phys. Rev. Bd. 35, S. 849. 1930; J. W. WILLIAMS, Phys. ZS. Bd. 29, S. 174. 1928; J. W. WILLIAMS u. E. F. OGG, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 94. 1928; C. H. SCHWINGEL u. J. W. WILLIAMS, Phys. Rev. Bd. 35, S. 855. 1930; P. N. GHOSH, P. C. MAHANTI u. B. C. MUKHERJEE, ZS. f. Phys. Bd. 58, S. 200. 1929.

⁴ W. W. COBLENTZ, Infrared Investigations usw.

⁵ C. R. BAILEY u. A. B. D. CASSIE, Proc. Roy. Soc. London Bd. 132, S. 236. 1931; ZS. f. Phys. Bd. 79, S. 35. 1931.

⁶ *Nachtrag bei der Korrr.:* Ramanspektrum: R. W. WOOD u. G. COLLINS, Phys. Rev. Bd. 42, S. 386. 1932.

⁷ Anders R. MECKE, ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 173. 1930.

⁸ F. A. JENKINS, Astrophys. Journ. Bd. 70, S. 191. 1929.

⁹ E. D. WILSON, Astrophys. Journ. Bd. 69, S. 34. 1929.

¹⁰ A. GANESAN u. S. VENKATESWARAN, Ind. Journ. of Phys. Bd. 4, S. 195. 1929; P. KRISHNAMURTI, ebenda Bd. 5, S. 105. 1930; F. MATOSI u. H. ADERHOLD, ZS. f. Phys. Bd. 68, S. 683. 1931. ltere Literatur bei KOHLRAUSCH, S. 353.

Diese Linien sind von FERMI, ähnlich wie bei CO_2 , als Aufspaltung infolge Resonanz zwischen ω_1 und $2\omega_3$ gedeutet¹ und aus dem Intensitätsverhältnis diese beiden Frequenzen zu angenähert $\omega_1 = 678$, $\omega_3 = 388$ berechnet worden.

Man erhält $\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{1523}{725} = 2,1$ gegen $\sqrt{\frac{2 \cdot 32 + 12}{12}} = 2,51$, also mäßige Übereinstimmung mit dem Valenzkraftmodell des linearen Moleküls.

Aus dem Abstand der in der Tabelle gegebenen Doppelbanden berechnen BAILEY und CASSIE das Trägheitsmoment nach (72) Ziff. 46 zu $264 \cdot 10^{-40}$, $r_0 = 1,6 \text{ \AA}$, während JENKINS² aus dem Linienabstand der ultravioletten Absorption $[J] = 247 \cdot 10^{-40}$, $r_0 = 1,53 \text{ \AA}$, gibt, eine sehr gute Übereinstimmung. Endlich ergibt Röntgenstrahlstreuung³ 1,53, Elektronenbeugung⁴ 1,58 \AA .

Die folgenden Zahlen für die Kräfte sind von den erstgenannten Autoren berechnet.

Tabelle 38. Kräfte in CS_2 .

r_0	$\frac{a_0}{2}$	$\frac{\delta_0}{2}$	$\frac{a_0 r_0^2}{2}$	$E_{\text{Diss.}}$	$\frac{a_0}{E_{\text{Diss.}}}$	$\frac{a_0 r_0^2}{E_{\text{Diss.}}}$
1,6	$34,5 \cdot 10^4$	$0,35 \cdot 10^4$	$88 \cdot 10^{-12}$	132 Cal	$7,5 \cdot 10^{16}$	19,2

β) N_2O hat kein Dipolmoment⁵, daher sollte man ein lineares symmetrisches Molekül erwarten, zumal die Elektronenzahlen für CO_2 und N_2O gleich sind⁶ (Isosterie von LANGMUIR).

In der Tat hat SNOW⁷, der das ultrarote Spektrum genauer untersucht hat, seine Resultate in diesem Sinne gedeutet. PLYLER und BARKER ist es jedoch gelungen, mit erhöhter Dispersion die Feinstruktur zu erhalten und zu beweisen⁶, daß die Anordnung linear, aber NNO ist, entsprechend einer Vorhersage von MECKE⁸. Der Beweis für die Linearität liegt darin, daß alle Banden die gleiche Feinstruktur haben, die im wesentlichen durch $\pm 0,837 (\pm 0,002) J$ gegeben ist. Zwar ist es möglich, daß in einem Dreiecksmodell die eine Rotation inaktiv ist (s. Ziff. 54) und die Schwingung parallel ihrer Rotationsachse (entspricht ω_3) die einfache Rotationsstruktur hat, dann würden aber die anderen Banden sie nicht haben⁹. Die Unsymmetrie aber ist durch den Mangel an Intensitätswechsel zwischen abwechselnden Linien bewiesen, die bei der symmetrischen Anordnung N—O—N vorhanden sein müßte, ebenso wie er bei (den Elektronenbanden von) N_2 auftritt.

Die folgende Tabelle gibt die Beobachtungen und ihre Deutung durch den Energieansatz (96) Ziff. 53

$$\omega_1 v_1 + \omega_2 v_2 + \omega_3 v_3 + \omega_{11} v_1^2 + \omega_{22} v_2^2 + \omega_{33} (v_3^2 - \frac{1}{3} l^2) \\ + \omega_{12} v_1 v_2 + \omega_{13} v_1 v_3 + \omega_{23} v_2 v_3$$

mit folgenden Zahlenwerten:

$$\omega_1 = 1288,7; \quad \omega_2 = 2237,9; \quad \omega_3 = 593,0; \quad \omega_{11} = -3,3; \\ \omega_{22} = -13,8; \quad \omega_{33} = -4,0, \quad -1,25; \quad \omega_{12} = -27,3, \quad -26,1; \\ \omega_{13} = -6,3, \quad -7,7, \quad -10,0, \quad -15,4; \quad \omega_{23} = -12,5, \quad -13,3, \quad -14,0, \quad -14,3.$$

¹ E. FERMI, ZS. f. Phys. Bd. 71, S. 250. 1931.

² Siehe Fußnote 8, S. 113.

³ H. GAJEWSKI, Phys. ZS. Bd. 32, S. 249. 1931; Bd. 33, S. 122. 1932.

⁴ R. WIERL, Ann. d. Phys. (5) Bd. 8, S. 521. 1931.

⁵ Siehe die drei neuesten, bei CS_2 zitierten Arbeiten.

⁶ E. K. PLYLER u. E. F. BARKER, Phys. Rev. Bd. 38, S. 1827. 1931.

⁷ C. P. SNOW, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 128, S. 294. 1930.

⁸ R. MECKE, ZS. f. Elektrochem. Bd. 36, S. 589. 1930.

⁹ Zudem würde nach PLYLER und BARKER der Valenzkraftansatz zu imaginären Winkeln führen.

Tabelle 39¹. Banden in N₂O.

Deutung	λ	ω	v_1'' v_1'	v_2'' v_2'	v_3'' v_3'	l'' l'
ω_3	17,0	$\left\{ \begin{array}{l} 579,5 \\ 589,0 \\ 590,5 \end{array} \right\}$	— —	— —	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \ 1 \\ 1 \ 0 \\ 2 \ 1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \ 1 \\ 1 \ 0 \\ 0 \ 1 \end{array} \right\}$
ω_1	7,78	1285,4	1 0	— —	— —	— —
ω_2	4,50	2224,1	— —	1 0	— —	— —
$2\omega_3$	8,60	1167,3	— —	— —	2 0	?
$2\omega_1$	3,90	2564,2	2 0	— —	— —	— —
$2\omega_3$	2,26	4420,7	— —	2 0	— —	— —
$\omega_1 + \omega_3$. . .	5,30	$\left\{ \begin{array}{l} 1868 \\ 1845 \\ 1829 \end{array} \right\}$	1 0	0 0	1 0	1 0
$\omega_1 + 2\omega_3$. . .	4,06	2462,2	1 0	— —	2 0	?
$\omega_2 + \omega_3$. . .	3,57	$\left\{ \begin{array}{l} 2799,1 \\ 2786 \\ 2777 \end{array} \right\}$	— —	1 0	1 0	1 0
$\omega_2 + 2\omega_3$. . .	2,97	3366,5	— —	1 0	2 1	?
$\omega_1 + \omega_2$. . .	2,87	3482,2	1 0	1 0	— —	— —
$2\omega_1 + \omega_2$. . .	2,11	4736,0	2 0	1 0	— —	— —

Zur Deutung ist zu sagen, daß die Bande bei 17μ starke Nullzweige hat (neben den beiden auch sonst auftretenden Zweigen), wie es nach DENNISON² für die transversale Schwingung sein sollte, und zwar nur für die Grund- und die zweite, vierte, . . . Oberschwingung; alle anderen sollten Doppelbanden sein. In der Tat zeigen nur noch die Banden bei 5,3 ($\omega_1 + \omega_3$) und 3,57 ($\omega_2 + \omega_3$) den Nullzweig, nicht aber z. B. 2,97 ($\omega_2 + 2\omega_3$).

Natürlich ist beim unsymmetrischen Molekül die Schwingung ω_1 aktiv. Das Ramanspektrum³ zeigt nur eine Liniendifferenz 1281, in guter Übereinstimmung mit der am stärksten unsymmetrischen Schwingung ω_1 , doch würde man auch ω_2 und ω_3 erwarten, da sie hier etwas unsymmetrisch sein müssen.

Das Trägheitsmoment ist $[J] = 59,4 \cdot 10^{-40}$.

Man hat jetzt zwei verschiedene Kraftkonstanten $a_0/2$ für die Longitudinalschwingung

$$\text{N-N} \dots 120 \cdot 10^4, \quad \text{NO} \dots 110 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^2.$$

Zum Vergleich ist (Ziff. 49) $2\pi^2\omega^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ für N₂ $123 \cdot 10^4$, für NO $79 \cdot 10^4$.

PLYLER und BARKER schreiben die Verbindung N≡N=O. Die Übereinstimmung mit N₂ spricht für die Dreiwertigkeit, aber für die Sauerstoff-Stickstoff-Bindung ist der Wert wesentlich niedriger als für Stickoxyd NO.

γ) HCN hat ein Dipolmoment⁴ von $2,65 \cdot 10^{-18}$, also wesentlich größer als HCl oder HBr. Das Spektrum ist mehrfach untersucht worden⁵, aber erst BADGER und BINDER^{6,7} konnten die Feinstruktur bei zwei (Kombinations-) Banden analysieren. Dieselbe stellt sich als durch die einfache Formel (71) Ziff. 46 gegeben heraus, und da bei drei so verschiedenen Atomen keine Rotation eines gewinkelten Moleküls inaktiv sein kann, muß das Molekül linear sein. Die ersten Untersuchungen haben bei manchen Banden scheinbar drei Maxima ergeben, bei

¹ Die quadratischen Glieder sind in der ersten Spalte nicht aufgeführt.

² D. M. DENNISON, l. c. S. 280.

³ R. G. DICKINSON, R. T. DILLON u. F. RASETTI, Phys. Rev. Bd. 34, S. 582. 1929.

⁴ O. WERNER, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 4, S. 371. 1929.

⁵ W. BURMEISTER, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 589. 1913; E. F. BARKER, Phys. Rev. Bd. 23, S. 200. 1924.

⁶ R. M. Badger u. J. L. BINDER, Phys. Rev. Bd. 37, S. 800. 1931.

⁷ Nachtrag bei der Korr.: KYN NAM CHOI u. E. F. BARKER, Phys. Rev. Bd. 42, S. 777. 1932.

anderen zwei Maxima, deren Abstand nach (72) Ziff. 46 Trägheitsmomente ergibt, die nicht mit den aus der Feinstruktur bestimmten zusammenfallen. Manche dieser Doppelbanden sind vielleicht (s. Tabelle 40) nicht zusammengehörig, andere sind vielleicht durch Resonanz aufgespalten, doch scheint keine dieser Erklärungen für das Dublett 14,33 μ , 13,60 μ zu reichen¹.

Tabelle 40. Schwingungen von HCN.

Deutung	λ	ν	Deutung	λ	ν
ω_3	14,33	698	?		2790
	13,60	735	$\omega_1 + \omega_3$.	3,564	2805
$2\omega_3$	7,22	1403	$4\omega_3^2$		2830
	6,95	1437	ω_2	3,04	3290
ω_1	4,79	2090	$3\omega_2 + \omega_1$.	0,8563	11675
$3\omega_3$	4,756	2100	$4\omega_2$	0,7912	12636
	4,723	2110			

mit $\omega_1 = 2090$, $\omega_2 = 3333,7$, $\omega_{22} = -43,7$, $\omega_3 = 710$.

Man erhält für das Verhältnis der Valenzkräfte CN und CH (bzw. evtl. CN und NH) 3,2 (bzw. 3,1). Das Trägheitsmoment ist $18,79 \cdot 10^{-40}$. Da die Lage des H keinen sehr großen Einfluß auf $[J]$ hat, ergibt sich der Abstand CN zu etwa 1,15 (im freien CN-Radikal 1,17). Je nachdem das Molekül HCN oder HNC ist, findet man den Abstand HC zu etwa 1,09 oder den HN zu 1,17; daraus schließen die Autoren auf HCN.

δ) DADIEU und KOHLRAUSCH² haben das Ramanspektrum von Kohlenoxysulfid COS gemessen, während über das Ultrarotspektrum nur eine vorläufige Mitteilung vorliegt³. Es wird angenommen $\omega_3 = 524$, $\omega_2 = 859$, $\omega_1 = 2055$, alle sowohl im Raman- wie im Ultrarotspektrum vertreten, nebst mehreren

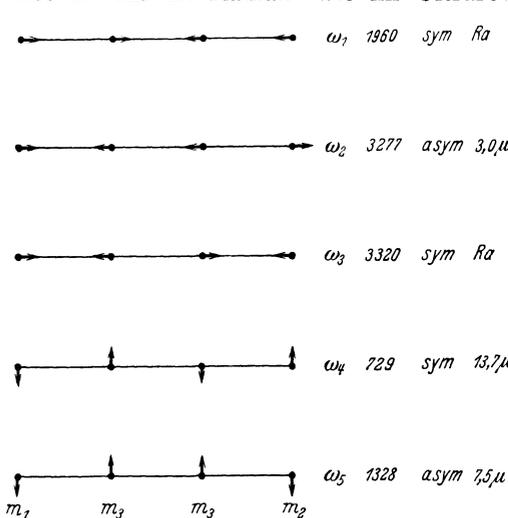


Abb. 22. Eigenschwingungen von C_2H_2 nach MECKE (ZS. f. Phys. Bd. 64).

Kombinationen (!). Es ergeben sich unter der Annahme der Geradlinigkeit vier mögliche Lösungen für die Kraftkonstanten: $\frac{a_{0-c}}{2} = 31,6 \cdot 10^4$; $\frac{a_{0-s}}{2} = 86,6 \cdot 10^4$; $\frac{\delta_0}{2} = 1,9 \cdot 10^4$; oder 68,05; 40,2; $1,9 \cdot 10^4$ oder 9,95; 97,5; $5,05 \cdot 10^4$ oder 80,45; 12,65; $5,05 \cdot 10^4$, von denen die zweite am wahrscheinlichsten ist. Aus dem Abstand der Doppelbanden folgt $[J] = 230 \cdot 10^{-40}$; Abstand $OC \approx 1,04 \text{ \AA}$, $CS 2,38 \text{ \AA}$.

ε) C_2H_2 , Azetylen⁴. In einem linearen Molekül der Bauart $XY Y X$ gibt es drei longitudinale Schwingungen ($\omega_1, \omega_2, \omega_3$), von denen nur eine (ω_2) aktiv ist, und vier trans-

¹ R. C. TOLMAN u. R. M. BADGER, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 45, S. 2277. 1923; CL. SCHAEFER, l. c. S. 247.

² A. DADIEU u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Phys. ZS. Bd. 33, S. 165. 1932.

³ C. R. BAILEY u. A. B. D. CASSIE, Nature Bd. 128, S. 637. 1931; ZS. f. Phys. Bd. 79, S. 35. 1932.

⁴ R. MECKE, ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 173. 1930; DENNISON I, S. 299; H. A. KRAMERS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 54, S. 136. 1932.

versale. Ist die Bindung YY zylindersymmetrisch, so zerfallen die vier transversalen Schwingungen in zwei Doppelschwingungen, eine aktiv (ω_5) und eine inaktiv (ω_4). In dem speziellen Fall der dreifachen Kohlenstoffbindung trifft dies zu. An Oberschwingungen sind nach DENNISON nur diejenigen aktiv, für die $\Delta v_2 + \Delta v_5$ ungerade ist (Abb. 22).

Nennt man die äußeren Atome (H) 1, die inneren (C) 2, die auf den Valenzstrich 1—2 (H—C) bezügliche Valenzkraftkonstante $a_0^{(1)}$, die auf die Valenz 2—2 (d. h. C≡C) bezügliche $a_0^{(2)}$, so ist nach MECKE

$$\omega_5 : \omega_4 = \frac{1}{2} \frac{m_1 + m_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \quad (\text{für } C_2H_2 \text{ 1,88}).$$

Ferner ist

$$2\pi\omega_2 = \sqrt{a_0^{(1)} \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}},$$

$$(2\pi\omega_{1,3})^2 = a_0^{(1)} \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} + \frac{2a_0^{(2)}}{m_2} \pm \sqrt{\left(a_0^{(1)} \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} - \frac{2a_0^{(2)}}{m_2}\right)^2 + \frac{8a_0^{(1)}a_0^{(2)}}{m_2^2}}.$$

MECKE deutet die Messungen^{1,2} mit folgenden Zahlen:

$$\omega_1 = 1975; \quad \omega_2 = 3312,83; \quad \omega_{22} = -36,0; \quad \omega_3 = 3365;$$

$$\omega_4 = 729,7; \quad \omega_5 = 1328,5; \quad \omega_5/\omega_4 = 1,82.$$

Man bemerkt hier zwei Biegungsschwingungen, die offenbar (ω_5/ω_4) zusammengehören.

Tabelle 41. Schwingungen in Azetylen.

Deutung	$2\omega_1^*$	$3\omega_1^*$	$2\omega_2^*$	$3\omega_2$	$4\omega_2^*$	$\omega_1 + \omega_4^*$	$\omega_1 + \omega_5$
λ	2,55	1,8?	1,54	1,04	0,7884	3,70	3,0
ω	3897,9		6481	9614	12675,59	2702,2	3300
Deutung	$\omega_1 + \omega_2$	$\omega_1 + 2\omega_2^*$	$\omega_1 + 3\omega_2$	$\omega_2 + \omega_4^*$	$\omega_2 - \omega_4^*$	$\omega_2 + \omega_5$	$\omega_2 + 3\omega_5$
λ	1,90	1,18	0,8622	2,44	3,78	2,14	0,783
ω	5250	8455	11593	4092,0	2643,2	4690	?

In dieser Tabelle 41 sind alle diejenigen Kombinationen mit einem Stern bezeichnet, die nach DENNISON *nicht* auftreten sollten. In einer neueren Arbeit³ gibt MECKE an $\omega_5 = 729$, $\omega_4 = 600$. Dann ist also in der Tabelle 41 ω_4 durch ω_5 , ω_5 durch $\omega_4 + \omega_5$ zu ersetzen. $\lambda = 3,70$, $3,78$, $2,44$ dürfen dann auftreten, ebenso natürlich $3,0$ und $2,14$. Vielleicht sind auch für manche anderen ω ähnliche Umdeutungen möglich. Der Ramaneffekt⁴ zeigt zwei Linien, 1979, 3372, die gut den inaktiven Schwingungen ω_1 , ω_3 entsprechen.

Das Trägheitsmoment $[J]$ ist $23,509 \cdot 10^{-40}$. Nimmt man $CH = 1,08 \text{ \AA}$, so wird $C \equiv C$ 1,49 (CH 1,09 gäbe CC 1,45).

Ferner ergibt sich $a_0^{(1)} = 29 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^2$, $a_0^{(2)} = 74 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^2$.

MECKE ist der Meinung, daß auch $(CN)_2$ und H_2O_2 hierher gehören dürften.

¹ A. LEVIN u. CH. F. MEYER, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 16, S. 137. 1928; K. HEDFELD u. R. MECKE, ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 151. 1930; W. H. J. CHILDS u. R. MECKE, ebenda S. 162; K. HEDFELD u. P. LUEG, ebenda Bd. 77, S. 446. 1932.

² Nachtrag bei der Korr.: W. LOCHTE-HOLTGREVEN u. E. EASTWOOD, ZS. f. Phys. Bd. 79, S. 450. 1932.

³ R. MECKE, in Molekülstruktur. Leipziger Vortr. 1931, S. 52.

⁴ E. SEGRÉ, Lincei Rend. Bd. 12, S. 226. 1930; L. VENKATESACHAR u. L. SIBAYA, Ind. Journ. Phys. Bd. 5, S. 747. 1931; S. BHAGAVANTAM, Nature Bd. 127, S. 817. 1931.

γ) Nichtlineare Moleküle.

56. Allgemeines. Die Theorie für nichtlineare Moleküle ist viel weniger weit entwickelt als für geradlinige. Man kann in rohen Umrissen die Theorie in zwei Stufen teilen:

α) Kenntnis der Symmetrieeigenschaften des Moleküls. Diese Gruppe zerfällt wieder in zwei Unterabteilungen:

α') BRESTER hat gezeigt¹, daß die allgemeine Verteilung der Eigenschwingungen nur von der Symmetrie abhängt. Hierbei ist unter „Verteilung“ eine Einteilung in Gruppen je nach der Schwingungsrichtung (z. B. senkrecht zur und in der Symmetrieebene), Unterscheidung zwischen aktiven und inaktiven Schwingungen und Zusammenfallen von Schwingungen (Vielfachheit der Wurzeln, Entartung der Bewegung) gemeint.

α'') Die Untersuchung der Rotations-Feinstruktur gibt wesentliche Aufschlüsse über die Symmetrie.

β) In manchen Fällen ist durch die Symmetrie die geometrische Struktur vollständig bestimmt (reguläres Tetraeder wie CH_4 , gleichseitiges Dreieck wie CO_3^{--} ?). Das was noch zu bestimmen ist, ist die absolute Dimension, die entweder aus dem Zahlenwert des Trägheitsmoments (nötig: Auflösung der Rotationsfeinstruktur) oder aus anderen (z. B. Röntgen-) Messungen folgt, sowie numerische Bestimmung der Kräfte, die aus den Schwingungen berechnet werden. Die relativen Schwingungszahlen erlauben manchmal zwischen der Valenzkraft- und der Zentralkrafttheorie zu unterscheiden.

Bei niedrigerer Symmetrie jedoch bleibt die Form des Moleküls unbestimmt, Winkel und relative Abstände sind dazu nötig. In besonders einfachen Fällen (z. B. gleichschenkliges Dreieck) würde das Verhältnis der Trägheitsmomente zur Bestimmung genügen (vollständige Feinstrukturanalyse nötig), während die Absolutabstände wieder durch die Absolutwerte von $[J]$ gegeben sind. Im allgemeinen aber ist zur Bestimmung der Winkel eine Deutung der Verhältnisse der Eigenschwingungszahlen notwendig, wobei meist noch eine Annahme über den Typus des Kraftsystems und das Verhältnis der Kräfte nötig ist.

Was die Eigenschwingungen betrifft, so ist schon früher (Ziff. 52, 54) auf die Einteilung in die beiden Gruppen longitudinal und transversal hingewiesen worden. Diese Trennung wird dadurch möglich, daß $\delta : a_0 \sim 1 : 10$ ist. Nimmt man wieder das Bild des Valenzstriches als Stab, so hat ein n -atomiges Molekül $n-1$ Valenz- und $2n-5$ Deformationsschwingungen. Nun werden im allgemeinen in die Berechnung aller Frequenzen sowohl die a_0 als die δ eingehen. MECKE betont aber², daß die Trennung doch möglich ist, da man angenäherte Resultate bekommt, wenn man die Lösung in Reihen nach δ/a_0 entwickelt und nur die nullte Potenz beibehält. Dann zerfallen die Lösungen in zwei Gruppen. Die erste, die $n-1$ Valenzschwingungen enthaltend, hängt nur von den a_0 ab, die zweite, welche aus den $2n-5$ Deformationsschwingungen besteht, nur von den δ .

Ferner bewegen sich dann nach MECKE die endständigen Atome (bei denen nur eine Valenz angreift), nicht aber die mittelständigen, bei der Valenzschwingung in der Richtung des Valenzstriches, bei der Deformationsschwingung senkrecht dazu.

Wir haben bei dieser Darstellung schon von der Ausdrucksweise der Valenzkrafttheorie Gebrauch gemacht. Es scheint dem Verfasser, daß man in dieser Beziehung zwischen Elektronenbindungen (homöopolaren?) und elektrostatischen

¹ C. BRESTER, Kristallsymmetrie und Reststrahlen. Dissert. Utrecht 1923; ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 324. 1924.

² R. MECKE, in Molekülstruktur. Leipziger Vortr. 1931, S. 44.

unterscheiden sollte. In ersteren, die unter anderem bei den organischen Molekülen vorliegen, scheint das Valenzkraftsystem mit seinem Widerstand gegen Richtungsablenkung berechtigt; diese Eigenschaft folgt nämlich aus der Quantentheorie der Elektronenbindung (s. Artikel HUND). Kräfte zwischen Atomen, die nicht direkt durch Valenzstriche verbunden sind, werden schwach sein, es sei denn, daß die Atome geladen sind (für Kräfte zwischen Dipolgruppen s. Ziff. 34, 37).

Handelt es sich dagegen im wesentlichen um elektrostatische Bindung, so wird man keine direkt vom Winkel abhängige Kraft erwarten (oder höchstens eine schwache, von der Wechselwirkung der im Zentralatom induzierten Dipole herrührende), dagegen eine stärkere Wechselwirkung zwischen allen geladenen Atomen.

Eine letzte allgemeine Regel ist zuerst von BATES und ANDREWS¹ dahin ausgesprochen worden, daß die rücktreibende Kraft der Valenzschwingung für alle einwertigen Valenzen nahe gleich ist. Später ist das von ANDREWS² dahin erweitert worden, daß für mehrfache Bindung die Kraft (d. h. a_0) durch Multiplikation mit der Wertigkeit erhalten wird.

MECKE³ betont jedoch, daß man hierbei die übliche chemisch bestimmte Valenz einer Bindung von ihrem Bindungscharakter unterscheiden muß. Vergleicht man nämlich etwa CO mit O₂, so sieht man, daß man C≡O schreiben müßte. Allerdings scheint die *allgemeine* Annahme dieses Gesetzes bei Betrachtung der Tabelle 29, wie schon dort erwähnt, nicht berechtigt. MECKE³ befürwortet die Benutzung von $a_0 r_0^2$ (in der Tabelle $2 \times 2\pi^2 \omega^2 J$) statt a_0 (in der Tabelle $2 \times 2\pi^2 \omega^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$)⁴, doch auch hier scheint der Vergleich etwas Schwierigkeiten zu geben. Man müßte schreiben: H—Cl, Cl—Cl (40 bis 60), O=O, Te=Te (2×45), aber S—S (64, wie Cl—Cl); C≡O (3×40) oder C=O (2×60) s. Kap. 6, Ziff. 26, J≡Cl (3×49). Bei typisch organischen Verbindungen ist die Übereinstimmung besser.

KOHLRAUSCH⁵ endlich hat betont, daß die mittlere Kraft bei einer Schwingung mit derjenigen Energie, die einem Quantum entspricht, ungefähr dieselbe pro Valenzstrich ist. Sie ist durch den Ausdruck

$$\sqrt{2\pi^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \omega^2} \sqrt{\omega h}$$

gegeben.

Die folgende Tabelle gibt die Resultate nach Tabelle 30.

Tabelle 42. Mittlere Kraft in 10^{-4} Dyn.

H ₂	HCl	HBr	HJ	F ₂	Cl ₂	Br ₂	J ₂	BrCl	JCl	BrJ	O ₂	S ₂	Te ₂	CO	NO	N ₂
4,75	3,78	3,15	2,60	2,84	1,32	0,88	0,60	1,08	0,93	0,74	4,14	1,89	0,75	6,3	5,4	7,14

Auch hier ist die Regel viel besser erfüllt, wenn man sich auf Verbindungen von C mit H, O, N beschränkt.

57. Rotation. Ein nichtlineares Molekül hat im allgemeinen drei verschiedene Trägheitsmomente. In einfachen Fällen sind zwei oder drei gleich.

¹ R. BATES u. D. H. ANDREWS, Proc. Nat. Soc. Bd. 14, S. 124. 1928; D. H. ANDREWS u. E. HAWORTH, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 2998. 1928.

² D. H. ANDREWS, Phys. Rev. Bd. 36, S. 544. 1930.

³ R. MECKE, Molekülstruktur, S. 37.

⁴ Z. B. ist $a_0 r_0^2$ für Te₂ kleiner als für HCl, dagegen ist es umgekehrt für a₀.

⁵ K. W. F. KOHLRAUSCH, Wiener Anz. 1929, S. 287; 1931, S. 54; Phys. ZS. Bd. 32, S. 385. 1931.

$\alpha)$ $[J_1] = [J_2] = [J_3]$ kommt praktisch nur beim regulären Tetraeder vor. Dasselbe verhält sich wie ein symmetrisches zweiatomiges Molekül Ziff. 45.

$\beta)$ $[J_2] = [J_3]$, symmetrischer Kreisels. Die Rotationsenergie ist dann

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 [J_2]} J(J+1) + \frac{h^2}{8\pi^2} \left\{ \frac{1}{[J_1]} - \frac{1}{[J_2]} \right\} \Omega^2. \quad (100)$$

$J \geq \Omega \geq 0$. J mißt das Gesamtdrehmoment, Ω das um die Molekülachse 1. Abbildungen von typischen Fällen finden sich bei DENNISON^{1,2}.

Ist die Schwingung parallel zur Figurenachse, so ist $\Delta\Omega = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$, d. h. wir haben eine einfache Bande wie in zweiatomigen Molekülen, aber mit (gewöhnlich unaufgelöstem) Q -Zweig ($\Delta J = 0$); der Linienabstand gehört zu $[J_2]$, d. h. dem Moment um eine Achse senkrecht zur Figurenachse (Typus I).

Die Einfachheit liegt aber nur in erster Ordnung vor; in höherer übt der Absolutwert von Ω auch für $\Delta\Omega = 0$ einen Einfluß infolge der geänderten Zentrifugalkraft und Wechselwirkung mit der Schwingung, so daß die Linien aufspalten. Ist dagegen eine Schwingungskomponente senkrecht zur Figurenachse vorhanden, so ist $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta\Omega = \pm 1$. Es gehört dann zu jedem Ω -Übergang eine vollständige J -Bande mit drei Zweigen. Ist das Trägheits-

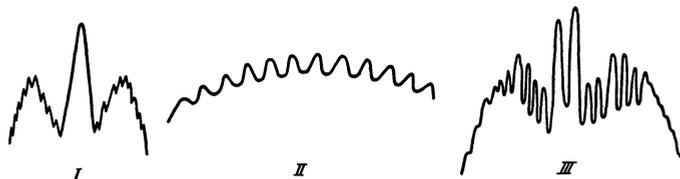


Abb. 23. Schematische Darstellung von Banden des symmetrischen Kreisels. (Aus SCHAEFER-MATOSI, Das ultrarote Spektrum.)

moment um die Figurenachse $[J_1]$ klein gegen das senkrecht dazu $[J_2]$, also $\frac{1}{[J_1]} - \frac{1}{[J_2]} \gg \frac{1}{[J_2]}$, so kann es vorkommen, daß man nur die einzelnen, zu verschiedenen Ω -Übergängen gehörigen Q -Zweige der J -Banden sieht, als breite Maxima im Abstand $\frac{h^2}{4\pi^2} \left(\frac{1}{[J_1]} - \frac{1}{[J_2]} \right)$ (s. Abb. 23) (Typus II), während die P - und R -Zweige infolge des kleinen Linienabstandes und Überlappens als kontinuierlicher Untergrund erscheinen. Endlich ist ein dritter Typus möglich, wenn die Trägheitsmomente nicht so sehr verschieden sind.

$\gamma)$ Im allgemeinen Fall ist die Diskussion zu kompliziert, obwohl die vollständigen Formeln bekannt sind. Es muß auf den Artikel HUND und die Darstellung von DENNISON (l. c.) verwiesen werden (s. auch Kap. 2, Ziff. 3). Für ebene Anordnungen gilt $[J_1] + [J_2] = [J_3]$.

In einer noch auf Grund der alten Quantentheorie angestellten Untersuchung hat LÜTGEMEIER Formeln abgeleitet³, die erkennen lassen, daß je nach der Größe der einzelnen Quantenzahlen in verschiedenen Gebieten verschiedene Annäherungsformeln gelten⁴ (s. auch Ziff. 64).

TELLER und TISZA⁵ haben darauf hingewiesen, wie sich gewisse Schwierigkeiten erklären lassen, die daher stammen, daß die Spektren hochsymmetrischer

¹ W. H. BENNETT u. CH. F. MEYER, Phys. Rev. Bd. 32, S. 888. 1928; D. M. DENNISON, l. c.

² Nachtrag bei der Korrr.: Theorie der Umhüllenden: SH. L. GERHARD u. D. M. DENNISON, Phys. Rev. Bd. 43, S. 197. 1933.

³ F. LÜTGEMEIER, ZS. f. Phys. Bd. 38, S. 251. 1926; Bd. 40, S. 166. 1927.

⁴ C. R. BAILEY, A. B. D. CASSIE u. W. R. ANGERS, Trans. Faraday Soc. Bd. 26, S. 197. 1930.

⁵ E. TELLER u. L. TISZA, ZS. f. Phys. Bd. 73, S. 791. 1932. Nachtrag bei der Korrr.: N. ROSEN u. Ph. M. MORSE, Phys. Rev. Bd. 42, S. 210. 1932.

Moleküle wie Methan meist nicht so einfach sind als man erwartet. Bei mehrfachen entarteten Schwingungen können sich durch Kombination der linearen Schwingungen solche mit Drehmoment ergeben, wie das schon im Fall des linearen dreiatomigen Moleküls in Ziff. 52 besprochen wurde. Ist nun die Amplitude groß, wie es bei Wasserstoffatomen infolge der geringen Masse eintritt, so ist die Wechselwirkung mit der Molekularrotation stark, und man erhält Aufspaltung in zwei Terme, je nachdem der Rotationssinn von „Schwingung“ und „Rotation“ übereinstimmt oder nicht. Die Autoren wenden das auf Methan und Methylhalide an.

58. Symmetrie. Wie schon erwähnt, ist die Verteilung der Eigenschwingungen nach BRESTER vollkommen durch die Symmetrie bedingt. Es sollen hier nur einzelne seiner Resultate wiedergegeben werden:

α) Ebene Anordnungen.

α') Ebene Anordnung ohne weitere Symmetrie. $n - 3$ Schwingungen senkrecht zur Ebene, $2n - 3$ Schwingungen in der Ebene.

α'') Eine p -zählige Symmetrieachse senkrecht zu dieser Ebene; d. h. p Symmetrieachsen in der Ebene (BRESTER S. 50), $D_{p\hbar}$ nach SCHÖNFLIESS.

Es liegen n_0 (0 oder 1) Punkte im Mittelpunkt (bei BRESTER δ), ferner auf einem Halbstrahl der Symmetriegeraden n_s (bei BRESTER h_h^0) Punkte. Es gibt ferner p Halbstrahlen, die den Winkel zwischen zwei Symmetriegeraden halbieren; auf jedem liegen n_h (bei BRESTER h_h) Punkte. In jedem der p Zwischenräume zwischen diesen Halbierungsgeraden liegen endlich $2n'$ (bei BRESTER $2k_h$) Punkte außerhalb der Symmetriegeraden. Es ist also die Gesamtzahl der Atome

$$n = 2pn' + p(n_s + n_h) + n_0.$$

(Bei dieser ebenen Anordnung ist BRESTERS $m, k_v, k_s, h_v = 0$.)

Es ergibt sich dann

für $p = 2$

$$7n' + 3n_s + 3n_h - 3$$

inaktive Schwingungen,

$$n' + n_s + n_h + n_0 - 1$$

aktive Schwingungen mit Komponente senkrecht zur Ebene,

$$4n' + 2n_s + 2n_h + 2n_0 - 2$$

aktive Schwingungen mit Komponente in der Ebene;

für $p > 2$, gerade

$$11n' + 5n_s + 5n_h - 1$$

inaktive Schwingungen,

$$n' + n_s + n_h + n_0 - 1$$

aktive Schwingungen (Komponente senkrecht zur Ebene).

$$\frac{3p-10}{2}(2n' + n_h + n_s) - 1$$

inaktive Doppelschwingungen,

$$4n' + 2n_s + 2n_h + n_0 - 1$$

aktive Doppelschwingungen;

für $p > 2$, ungerade

$$5n' + 2n_s + 2n_h - 1$$

inaktive Schwingungen,

$$n' + n_s + n_h + n_0 - 1$$

aktive Schwingungen (Komponente senkrecht zur Ebene),

$$\frac{3p-7}{2}(2n' + n_h + n_s) - 1$$

inaktive Doppelschwingungen,

$$4n' + 2n_s + 2n_h + n_0 - 1$$

aktive Doppelschwingungen.

Zwei Beispiele seien besprochen:

CO_3 als gleichseitiges Dreieck mit C in der Mitte

$$p = 3, \quad n' = n_h = 0, \quad n_s = n_0 = 1$$

- 1 inaktive einfache Schwingung in der Ebene,
- 1 aktive einfache Schwingung (Komponente senkrecht zur Ebene),
- 2 aktive Doppelschwingungen in der Ebene.

Ebenes Benzolmodell (H-Atome in der Ebene, auf der Verbindungslinie von C zur Mitte)

$$p = 6, n' = n_h = n_o = 0, n_s = 2$$

- 9 inaktive einfache Schwingungen (4, wenn H nicht betrachtet wird),
- 1 aktive einfache Schwingung (0, „ „ „ „ „ „),
- 7 inaktive Doppelschwingungen (3, „ „ „ „ „ „),
- 3 aktive Doppelschwingungen (1, „ „ „ „ „ „).

Ist das Benzolmodell nicht eben, so werden die Formeln viel komplizierter.

β) p -zählige Symmetrieachse, p (halbe) Symmetrieebenen (BRESTER S. 41). (SCHÖNFLIESS C_{pv}).

Es mögen n_a Punkte auf der Symmetrieachse (bei BRESTER h_a) liegen, auf jeder (Halb-) Symmetrieebene n_e (bei BRESTER k_e^0); auf jeder Halbebene, die den Winkel zwischen Symmetrieebenen halbiert, n_h (bei BRESTER k_v); endlich in jedem Keilgebiet zwischen zwei Symmetrieebenen $2n'$ ($2m$) Punkte. Es ist also die Gesamtzahl der Atome

$$n = 2pn' + p(n_h + n_e) + n_a.$$

Dann ergeben sich folgende Schwingungen:

$$p = 2$$

- $3n' + 2(n_e + n_h) + n_a - 1$ aktive Schwingungen, Moment parallel zur Achse,
- $3n' + n_e + n_h - 1$ inaktive Schwingungen,
- $3n' + 2n_h + n_e + n_a - 2$ aktive Schwingungen, parallel zu einer Symmetrieebene.
- $3n' + n_h + 2n_e + n_a - 2$ inaktive Schwingungen parallel zu Halbierungsebenen.

$$p > 2$$

- $3n' + 2(n_e + n_h) + n_a - 1$ aktive Schwingungen, Moment parallel zur Achse,
- $3n' + n_e + n_h - 1$ inaktive Schwingungen,
- $6n' + 3(n_e + n_h) + n_a - 2$ aktive Doppelschwingungen, Moment senkrecht zur Achse,

außerdem für p ungerade

$$\frac{p-3}{2}(6n' + 3n_h + 3n_e) \quad \text{inaktive Doppelschwingungen,}$$

für p gerade

$$6n' + 3n_h + 3n_e \quad \text{einfache inaktive Schwingungen,}$$

$$\frac{p-4}{2}(6n' + 3n_h + 3n_e) \quad \text{inaktive Doppelschwingungen.}$$

Als Beispiel ist für die symmetrische dreieckige Pyramide NH_3 $p = 3, n' = 0, n_a = 1$ (N), $n_e = 1, n_h = 0$ (oder $n_e = 0, n_h = 1$).

Das gibt 2 aktive Schwingungen parallel zur Achse,

2 aktive Doppelschwingungen senkrecht zur Achse,

keine inaktiven.

Für ein Modell wie H_3CCl ist ebenfalls $p = 3, n' = 0, n_a = 2$ (Cl, C), $n_e = 1, n_h = 0$, also

3 aktive Schwingungen parallel zur Achse,

3 aktive Doppelschwingungen senkrecht zur Achse.

γ) Modell mit Tetraedersymmetrie (BRESTER S. 73). (SCHÖNFLEISS T).

Es seien n_0 (1 oder 0) Punkte im Mittelpunkt (BRESTER δ), n_3 auf jeder der vier durch den Mittelpunkt und einen der vier Eckpunkte gehenden dreizähligen Symmetrieachsen (bei BRESTER h_3), n_x auf jeder der Halbachsen, die den Mittelpunkt mit der Mitte einer der sechs Kanten verbindet (diese Halbachsen können zwei- oder vierzählige Symmetrieachsen sein; n_x heißt bei BRESTER h_x). Endlich sollen n' (bei BRESTER m) entsprechende Punkte in jeder der zwölf räumlichen Ecken liegen. Es ist also

$$n = 12n' + 6n_x + 4n_3 + n_0.$$

Dann sind vorhanden:

$3n' + n_3 + n_x$	einfache inaktive symmetrische Schwingungen,
$3n' + n_3 + n_x$	inaktive Doppelschwingungen,
$9n' + 3n_3 + 5n_x + n_0 - 2$	aktive dreifache Schwingungen.

Z. B. ist für CH_4 $n' = 0$, $n_0 = 1$, $n_3 = 1$, $n_x = 0$, also sind vorhanden: eine inaktive einfache, eine inaktive Doppelschwingung, zwei aktive dreifache Schwingungen.

59. Ramaneffekt. PLACZEK¹ hat die theoretische Untersuchung des Ramaneffekts auf mehratomige Moleküle ausgedehnt und zugleich hierfür das geleistet, was BRESTER (Ziff. 58) für das Ultrarot getan hat. Wir vernachlässigen die Rotationsfeinstruktur. Die Polarisierbarkeiten bei verschiedener Feldrichtung bilden einen Tensor; es ist für die Ramanlinien wieder die Änderung von α mit der Amplitude (Normalkoordinate ξ) maßgebend (wie in Ziff. 50). Sei wieder

$$\alpha'_{ix} = \frac{\partial \alpha_{ix}}{\partial \xi}.$$

Auch die α'_{ix} bilden einen Tensor, der in bestimmter Orientierung im Molekül drei Hauptachsen hat (die nicht notwendig gleichzeitig die Hauptachsen von α_{ix} sind). Seien die Werte von α' in den Hauptachsen $\alpha'_1, \alpha'_2, \alpha'_3$, dann ist die parallel zur einfallenden polarisierte Lichtintensität proportional mit

$$\frac{1}{45} \{ 5(\bar{\alpha}'_1 + \bar{\alpha}'_2 + \bar{\alpha}'_3)^2 + \frac{1}{4} [(\bar{\alpha}'_1 - \bar{\alpha}'_2)^2 + (\bar{\alpha}'_2 - \bar{\alpha}'_3)^2 + (\bar{\alpha}'_1 - \bar{\alpha}'_3)^2] \},$$

die senkrecht dazu polarisierte $\frac{1}{40} [\dots]^2$, wobei $\bar{\alpha}'_i = \int \alpha'_i \xi \psi_v \psi_{v \pm 1} d\xi$ bedeutet.

Das Resultat ist für die in der vorigen Ziffer besprochenen Anordnungen (PLACZEK gibt eine vollständige Tabelle):

α'') $p = 2$. Alle inaktiven Schwingungen und nur diese erscheinen im Raman-effekt.

$p = 3$. Von den inaktiven Einzelschwingungen erscheinen $2n' + n_s + n_h$ im Ramaneffekt, ebenso alle inaktiven Doppelschwingungen; alle anderen Schwingungen fehlen.

Für $p = 4$ erscheinen $3(2n' + n_s + n_h)$ von den inaktiven Einzelschwingungen, für $p = 6$ $2n' + n_s + n_h$; ferner $2n' + n_s + n_h$ inaktive Doppelschwingungen für $p = 4$, dreimal soviel für $p = 6$, sonst nichts.

Beispiele: Von CO_3 erscheint nur die inaktive einfache Schwingung im Ramaneffekt (geometrisch ähnliche Dehnung und Schrumpfung des Dreiecks). Im ebenen Sechsring erscheinen nur drei optisch inaktive Doppel- und eine optisch inaktive Einzelschwingung.

β) Für $p = 3$: Alle und nur die optisch aktiven Schwingungen treten im Ramaneffekt auf. Für $p = 4$ und 6 : Alle optisch aktiven Schwingungen treten

¹ G. PLACZEK, ZS. f. Phys. Bd. 70, S. 84. 1931; in „Molekülstruktur“, S. 71f. Leipzig 1931.

im Ramaneffekt auf, außerdem für $p = 4$ $6n' + 3n_h + 3n_e$ einfache und für $p = 6$ $6n' + 3n_h + 3n_e$ doppelte, optisch inaktive Schwingungen. Beispiel: In der dreiseitigen symmetrischen Pyramide erscheinen alle vier optisch aktiven Schwingungen und nur diese, ebenso in H_3CCl alle sechs Schwingungen, die im Ultrarot auftreten.

γ) Im Tetraedermodell treten *alle* Schwingungen im Ramaneffekt auf, also bei CCl_4 eine einfache, eine doppelte und zwei dreifache Schwingungen.

Außerdem erwähnt PLACZEK, daß beim gleichschenkligen Dreieck alle drei Schwingungen nicht nur optisch aktiv sind, sondern auch im Ramaneffekt auftreten.

Er bespricht auch die Frage der Resonanzentartung¹ und betont die Wichtigkeit von Messungen des Depolarisationsgrades für die Festlegung des zu einer bestimmten Linie gehörigen Schwingungszustandes.

60. Lösungen für bestimmte Modelle (s. auch Kap. 2, Ziff. 17).

A. Gleichschenkliges Dreieck (Abb. 24); $\mu = \frac{m_1 m_2}{2m_1 + m_2}$.

α) Valenzkraftsystem^{2,3}:

$$4\pi^2 \omega_1^2 = \frac{a_0}{\mu} \left\{ 1 + \left(\frac{\mu}{m_1} - 1 \right) \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right\}, \quad (101)$$

$$16\pi^4 \omega_2^2 \omega_3^2 = a_0 \delta_0 \frac{1}{\mu m_1}, \quad (101')$$

$$4\pi^2 (\omega_2^2 + \omega_3^2) = \frac{a_0}{m_1} \left\{ 1 - \left(1 - \frac{m_1}{\mu} \right) \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right\} + \frac{\delta_0}{\mu} \left\{ 1 + \left(\frac{\mu}{m_1} - 1 \right) \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right\}. \quad (101'')$$

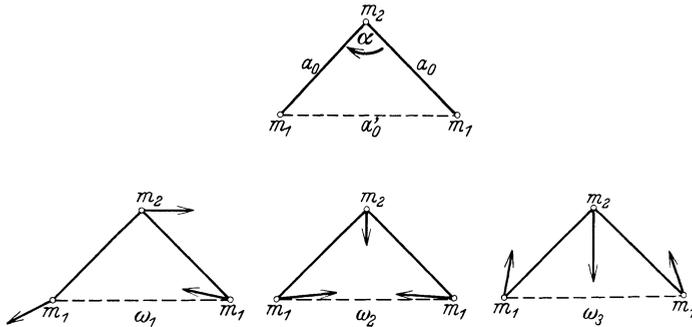


Abb. 24. Eigenschwingungen des gleichschenkligen Dreiecks (aus KOHLRAUSCH).

β) Zentralkraftsystem^{2,3,4}: Kraftkonstante zwischen den Atomen $1-2$ a_0 , zwischen den Atomen $1-1$ a'_0 .

$$4\pi^2 \omega_1^2 = \frac{a_0}{\mu} \left\{ 1 + \left(\frac{\mu}{m_1} - 1 \right) \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right\}, \quad (102)$$

$$16\pi^4 \omega_2^2 \omega_3^2 = 2a_0 a'_0 \frac{1}{\mu m_1} \cos^2 \frac{\alpha}{2}, \quad (102')$$

$$4\pi^2 (\omega_2^2 + \omega_3^2) = \frac{2}{m_1} a'_0 + \frac{a_0}{m_1} \left\{ 1 - \left(1 - \frac{m_1}{\mu} \right) \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right\}. \quad (102'')$$

Die Formel für ein beliebiges Dreieck nach dem Zentralkraftsystem ist von RADAČOVIC entwickelt⁵.

¹ Nur $\omega_j \approx 2\omega_k$ oder $\omega_j = \omega_l + \omega_k$.

² N. BJERRUM, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 737. 1914.

³ R. C. YATES, Phys. Rev. Bd. 36, S. 55. 1930; Bd. 37, S. 616. 1931.

⁴ D. M. DENNISON, Phil. Mag. Bd. 1, S. 195. 1926.

⁵ M. RADAČOVIC, Wiener Ber. Bd. 139, S. 107. 1930; s. KOHLRAUSCH S. 170.

B. Gleichseitiges Dreieck mit Punkt in der Mitte ($\text{CO}_3^?$). Die Theorie wurde zuerst von KORNFIELD¹ unter der speziellen Annahme COULOMBScher Kräfte nebst Berücksichtigung der induzierten Dipole gegeben. Später hat dann NIELSEN² das Zentralkraftsystem unter Hinzunahme vorgespannter Federn (s. Ziff. 54) durchgerechnet. Doch scheint ein Fehler unterlaufen zu sein und die Rechnungen sind von RADA KOVIC³ und MENZIES⁴ korrigiert. Während RADA KOVIC explizit in der Ruhelage vorgespannte Federn annimmt, macht MENZIES einen Ansatz, der dasselbe Resultat ergibt, aber besser ersehen läßt, worin die Natur dieser Federn besteht (s. Ziff. 54). Bezeichnet man das Zentralatom mit 4 und alles, was sich auf die Kraft zwischen den Eckatomen bezieht, mit einem Strich, so wird angesetzt

$$W = \frac{a_0}{2} \{ (r_{14} - r_0)^2 + (r_{24} - r_0)^2 + \dots \} + \frac{a'_0}{2} \{ (r'_{12} - r'_0)^2 + (r'_{23} - r'_0)^2 + \dots \}. \quad (103)$$

Im Gleichgewicht ist

$$a_0 (r_{s4}^0 - r_0) + \sqrt{3} a'_0 (\sqrt{3} r_{s4}^0 - r'_0) = 0, \quad s = 1, 2, 3, \quad (103')$$

d. h. im Gleichgewicht ist der Abstand vom Zentral- zum Eckatom

$$r_{s4}^0 = r_0 \frac{1 + \sqrt{3} \frac{a'_0 r'_0}{a_0 r_0}}{1 + 3 \frac{a'_0}{a_0}}. \quad (103'')$$

Damit die Kraft zwischen Eckatomen abstoßend ist, muß $\sqrt{3} r_0 < r'_0$ sein.

Schreibt man ferner wieder $\mu = \frac{m_1 m_4}{3 m_1 + m_4}$, so wird

$$4\pi^2 \omega_1^2 = \frac{a_0}{\mu} \frac{r_{s4}^0 - r_0}{r_{s4}^0} = \frac{a'_0}{\mu} \sqrt{3} \frac{\frac{r'_0}{r_0} - \sqrt{3}}{1 + \sqrt{3} \frac{a'_0 r'_0}{a_0 r_0}}. \quad (104)$$

Das ist eine einfache Schwingung senkrecht zur Modellebene, das Zentralatom schwingt nach einer Seite, die drei Eckatome als gleichseitiges Dreieck nach der anderen. Im Sinn der Ziff. 50 ist die Schwingung symmetrisch.

$$4\pi^2 \omega_4^2 = \frac{a_0}{m_1} \left(1 + 3 \frac{a'_0}{a_0} \right). \quad (104')$$

Diese Schwingung liegt in der Ebene, ist einfach und inaktiv, das Zentralatom bleibt in Ruhe, die drei Eckatome schwingen in Phase gleichzeitig ein und aus, d. h. nur die absoluten Dimensionen wechseln. Im Sinn der Ziff. 50 ist die Schwingung stark unsymmetrisch.

$$4\pi^2 \omega_{2,3}^2 = \frac{a_0}{m_1} \left\{ \frac{1}{4} \frac{m_1}{\mu} (1 + \beta) + \frac{1}{4} \left(1 + 3 \frac{a'_0}{a_0} \right) \right. \\ \left. \pm \sqrt{\left[\frac{1}{4} \frac{m_1}{\mu} (1 + \beta) + \frac{1}{4} \left(1 + 3 \frac{a'_0}{a_0} \right) \right]^2 - \frac{1}{4} \frac{m_1}{\mu} \left[\left(1 + 3 \frac{a'_0}{a_0} \right) (1 + \beta) - (1 - \beta)^2 \right]} \right\} \quad (104'')$$

¹ H. KORNFIELD, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 205. 1924.

² H. H. NIELSEN, Phys. Rev. Bd. 32, S. 773. 1928.

³ M. RADA KOVIC, in KOHLRAUSCH S. 200. KOHLRAUSCHS Bedenken, daß die vorgespannten Federn (in der Elastizitätstheorie: statisch unbestimmte Systeme) nur bei ebenem Modell möglich sind, also bei geringem Heraustreten des Zentralatoms eine Unstetigkeit eintreten müßte, ist dahin zu beantworten, daß gerade die Existenz dieser Kräfte, wenn sie abstoßend sind, das Modell eben erhält, während es unbestimmt wird, wenn sie verschwinden, und zusammenklappt, wenn sie anziehend werden.

⁴ A. C. MENZIES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 134, S. 265. 1931.

mit

$$\beta = \frac{r_{s_4}^0 - r^0}{r_{s_4}^0} = \sqrt{3} \frac{\frac{r'_0}{r_0} - \sqrt{3}}{1 + \sqrt{3} \frac{a'_0 r'_0}{a_0 r_0}} \frac{a'_0}{a_0}. \quad (104''')$$

ω_2 und ω_3 sind beide aktiv und Doppelschwingungen in der Ebene des Modells und beide unsymmetrisch nach Ziff. 50.

In ω_2 sowohl wie in ω_3 schwingt ein Eckatom längs der Zentrillinie auswärts, das Zentralatom schwingt in ω_3 in derselben, in ω_2 in entgegengesetzter Phase auf derselben Zentrillinie; die beiden anderen Eckatome schwingen in ω_2 auswärts und voneinander weg, in ω_3 auswärts und aufeinander zu. Man erhält die beiden zur selben Frequenz ω_2 bzw. ω_3 gehörigen Schwingungsformen, je nachdem, welches Eckatom man als ausgezeichnetes annimmt (nur zwei der drei so erhaltenen Formen sind unabhängig, die dritte läßt sich als Überlagerung der beiden anderen aufbauen).

Natürlich stimmt die Verteilung der Eigenschwingungen mit Ziff. 58 überein.

ω_1 ist, so wie ω_3 beim linearen Modell Ziff. 54, nur bei Vorhandensein der Vorspannung von Null verschieden.

Das gleichseitige Dreieck (O_3 ?) ist von BHAGAVANTAM¹ und YATES² behandelt worden.

C. Die gleichschenklige Pyramide (NH_3 , NO_3) ist von DENNISON³ unter Annahme des Zentralkraftsystems durchgerechnet. Bei dieser räumlichen Anordnung ist keine Vorspannung nötig, um alle Schwingungszahlen von Null verschieden zu machen. Drei gleiche Atome bilden ein gleichseitiges Dreieck mit der Seite r'_0 , die gegenseitige potentielle Energie jedes Paares ist wieder durch $a'_0/2(r' - r'_0)^2$ gegeben, wobei r' der Abstand zwischen zwei Atomen der Grundfläche ist. Die potentielle Energie zwischen dem Atom (4) an der Spitze der Pyramide und einem der drei Eckatome ist $a_0/2(r_{14} - r_0)^2$. Die Form der Pyramide ist durch r'_0 und r_0 vollständig bestimmt. Es ist die Höhe

$$h^2 = r_0^2 - \frac{r_0'^2}{3}, \quad (105)$$

der Winkel zwischen Höhe und Seitenkante

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{r'_0}{h\sqrt{3}}.$$

Die Eigenschwingungen sind, geschrieben nach KOHLRAUSCH⁴, wenn man wieder $\frac{1}{\mu} = \frac{3m_1 + m_4}{m_1 m_4}$ setzt,

$$16\pi^4 \omega_1^2 \omega_2^2 = \frac{3a'_0 a_0}{m_1 \mu} \cos^2 \beta, \quad (106)$$

$$4\pi^2 (\omega_1^2 + \omega_2^2) = \frac{3a'_0}{m_1} + \frac{a_0}{m_1} \left[1 - \left(1 - \frac{m_1}{\mu} \right) \cos^2 \beta \right]. \quad (106')$$

ω_1 und ω_2 sind einfach, die Schwingung des Spitzenatoms erfolgt längs der Achse, die drei Eckatome bilden dauernd ein gleichseitiges Dreieck und bewegen sich längs der Achse in einer Richtung entgegengesetzt dem Spitzenatom, aber bei ω_1 wird das Dreieck bei Bewegung weg vom Spitzenatom größer, bei ω_2 kleiner.

¹ S. BHAGAVANTAM, Ind. Journ. Sc. Bd. 5, S. 73. 1930.

² R. C. YATES, Phys. Rev. Bd. 37, S. 616. 1931.

³ D. M. DENNISON, Phil. Mag. Bd. 1, S. 195. 1926.

⁴ KOHLRAUSCH, S. 196.

Ferner ist

$$\left. \begin{aligned} 16\pi^4 \omega_3^2 \omega_4^2 &= \frac{3a'_0}{m_1} \frac{a_0}{\mu} \left\{ 1 + \left(\frac{2\mu}{m_1} - 1 \right) \cos^2 \beta \right\}, \\ 4\pi^2 (\omega_3^2 + \omega_4^2) &= \frac{3a'_0}{m_1} + \frac{a_0}{m_1} \left\{ 1 + \frac{m_1}{\mu} + \left(1 - \frac{m_1}{\mu} \right) \cos^2 \beta \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (106'')$$

Beide Eigenschwingungen sind aktiv und doppelt; das Spitzenatom beschreibt eine Ellipse in einer Ebene senkrecht zur Achse, bezüglich des Doppelcharakters ist dasselbe zu sagen wie unter B. DENNISON hat auch die Intensitäten unter der Annahme berechnet, daß die Ladung sich mit den Kernen starr (oder wenigstens proportional) bewegt. Da aber diese Annahme z. B. bei CO_2 keineswegs zutrifft (s. Ziff. 54), sei die Formel hier übergangen.

Alle Schwingungen scheinen im Sinne der Ziff. 50 unsymmetrisch. HUND¹ hat darauf hingewiesen, daß für das Spitzenatom zwei Stellungen gleicher Energie möglich sind, nämlich über und unter der Dreiecks-(3 H-)Ebene. „Über“ bzw. „unter“ sei z. B. durch eine Rechtsschraube in bezug auf die Rotation um die Achse bestimmt. Dann lehrt die Quantenmechanik, daß das Spitzenatom zwischen den beiden Stellungen periodisch wechselt. Sei die Periode (doppelte mittlere Lebensdauer in einer Stellung) $1/\omega'$, so spalten die Schwingungen parallel der Achse jede in zwei auf, $\omega_1 + \omega'$ und $\omega_1 - \omega'$ bzw. $\omega_2 + \omega'$ und $\omega_2 - \omega'$. ω' ist nur dann nicht zu klein, wenn die Potentialschwelle zwischen den beiden möglichen Lagen des Spitzenatoms nicht zu hoch ist, d. h. wenn die Pyramide flach ist. HUND gibt als Beispiel ($[\hbar]$ Höhe; \hbar Wirkungsquantum) für $\omega = 1000 \text{ cm}^{-1}$.

Tabelle 43.

$\frac{2\pi^2 \omega^2 m [\hbar]^2}{\hbar \omega}$	10	20	30
ω/ω'	$2,4 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^8$	$6,9 \cdot 10^{12}$

D. GUILLEMIN² hat die Schwingungen einer symmetrischen Pyramide mit quadratischer Grundfläche behandelt, und zwar unter der Annahme von COULOMBSchen, Dipol- und Abstoßungskräften.

E. Das reguläre Tetraeder (CH_4 , SO_4^{--}) ist von DENNISON³ untersucht worden; diese Arbeit war, abgesehen von der BJERRUMSchen, die erste systematische Behandlung eines solchen Modells. Es werden Zentralkräfte zwischen dem Zentralatom und allen Eckatomen angesetzt (Stärke a_0), sowie zwischen den Eckatomen untereinander (a'_0), aber es wird nicht angenommen, daß die natürliche Ruhelage der Eckatome unter Einfluß der zwischen ihnen allein wirkenden Kräfte ein Tetraeder derselben Größe geben müßte, wie unter dem Einfluß der Kraft des Zentralatoms allein. D. h. es wird angesetzt (s. B und Ziff. 54)

$$E_{\text{pot.}} = \frac{a'_0}{2} \sum_{i, \alpha, 1}^4 \frac{(r_{i\alpha} - r'_0)^2}{2} + \frac{a_0}{2} \sum_i^4 (r_{i5} - r_0)^2 \quad \text{mit } r_0 \neq r'_0. \quad (107)$$

Die Gleichgewichtslage ergibt sich zu

$$r_{15}^0 = r_0 \frac{1 + \sqrt{6} \frac{a'_0}{a_0} \frac{r'_0}{r_0}}{1 + 4 \frac{a'_0}{a_0}}. \quad (107')$$

¹ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 805. 1927.

² V. GUILLEMIN, Ann. d. Phys. Bd. 81, S. 173. 1926.

³ D. M. DENNISON, Astrophys. Journ. Bd. 62, S. 84. 1925.

DENNISON gibt die Resultate nur für das Massenverhältnis $m_5 : m_1 = 12 : 1$. SCHAEFER¹ hat die allgemeinen Formeln entwickelt. Man schreibe²

$$\beta = -\frac{r_{15}^0 - r_0}{r_{15}^0} = \frac{4a'_0}{a_0} \frac{1 - \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{r'_0}{r_0}}{1 + \sqrt{\frac{6}{a_0}} \frac{a'_0}{r_0}}. \quad (107'')$$

Bei dieser Definition ist β negativ bei Abstoßung zwischen den Eckatomen, $r'_0 > \sqrt{\frac{8}{3}} r_0$. Ferner sei wieder $\mu = \frac{m_1 m_5}{4m_1 + m_5}$.

Man erhält

$$4\pi^2 \omega_1^2 = \frac{a_0}{m_1} \left(1 + 4 \frac{a'_0}{a_0}\right). \quad (108)$$

Diese Schwingung ist einfach, inaktiv und unsymmetrisch nach Ziff. 50. Sie besteht in geometrisch ähnlicher Ausdehnung und Schrumpfung des Tetraeders.

$$4\pi^2 \omega_2^2 = \frac{a'_0}{m_1} \left(1 - \frac{a_0}{4a'_0} \beta\right) \quad (108')$$

inaktive, doppelte Schwingung;

$$4\pi^2 \omega_{3,4}^2 = \frac{a_0}{m_1} \left\{ \frac{a'_0}{a_0} + \frac{\beta}{12} + \frac{1}{3} + \left(\frac{1}{6} - \frac{\beta}{3}\right) \frac{m_1}{\mu} \right. \\ \left. \pm \sqrt{\left[\frac{a'_0}{a_0} + \frac{\beta}{12} + \frac{1}{3} + \left(\frac{1}{6} - \frac{\beta}{3}\right) \frac{m_1}{\mu} \right]^2 - \frac{m_1}{3\mu} \left[2 \frac{a'_0}{a_0} (1 - 2\beta) - \frac{5}{2} \beta - \beta^2 \right]} \right\}. \quad (108'')$$

ω_3 und ω_4 sind aktiv und dreifach.

UREY und BRADLEY³ haben das Valenzkraftsystem mit zusätzlicher Abstoßung zwischen den Eckatomen 1 bis 4 durchgerechnet. Für das Potential der letzteren ist der Ansatz k_3/r^n gemacht, so daß der Potentialansatz lautet⁴:

$$E = a_0 \sum_s (r_{15}^0 - r_0) (r_{s5} - r_{15}^0) + \frac{a_0}{2} \sum_s (r_{s5} - r_{15}^0)^2 + \frac{1}{2} r_{15}^0 \delta^0 \sum (\Delta \vartheta_s)^2 \\ - \frac{n k_3}{r_{12}^{0n+1}} \sum_{s,j} (r_{sj} - r_{12}^0) + \frac{1}{2} \frac{n(n+1) k_3}{r_{12}^{0n+2}} \sum_{s,j} (r_{sj} - r_{12}^0)^2. \quad (109)$$

Mit der Abkürzung

$$\mu = \frac{m_1 m_5}{4m_1 + m_5}, \quad \gamma_3 = \frac{4n k_3}{r_{12}^{0n+2}} \quad (109')$$

ergibt sich

$$4\pi^2 \omega_1^2 = \frac{a_0 + (n+1) \gamma_3}{m_1}, \quad (110)$$

$$4\pi^2 \omega_2^2 = \frac{\delta^0 + \frac{n+2}{4} \gamma_3}{m_1}, \quad (110')$$

$$4\pi^2 \omega_{3,4}^2 = \frac{1}{6m_1} \left(2a_0 + \delta^0 + \frac{3n+2}{2} \gamma_3 \right) + \frac{1}{6\mu} (a_0 + 2\delta^0 + 2\gamma_3) \\ \pm \frac{1}{6m_1} \sqrt{\left[2a_0 + \delta^0 + \frac{3n+2}{2} \gamma_3 - \frac{m}{\mu} (a_0 + 2\delta^0 + 2\gamma_3) \right]^2 + \frac{8m}{\mu} (a_0 - \delta^0 - \gamma_3)^2}. \quad (110'')$$

¹ CL. SCHAEFER, ZS. f. Phys. Bd. 60, S. 586. 1930.

² Vorzeichen nach UREY und BRADLEY, s. nächste Anmerkung.

³ H. C. UREY u. CH. A. BRADLEY jun., Phys. Rev. Bd. 38, S. 1969. 1931.

⁴ Setzt man die Deformationsenergie proportional der Summe der sechs Quadrate der Winkeländerungen zwischen jedem Paar von Valenzstrichen, so ist der Koeffizient $\delta' = \frac{1}{2} \delta^0$.

F. Reguläres Sechseck. Die Schwingungen von sechs gleichen, in den Ecken eines regulären Sechsecks angeordneten Massen sind von YATES¹ berechnet worden. Er setzt die Valenzkrafttheorie voraus, wobei jedes Atom durch je einen Valenzstrich mit seinen beiden Nachbarn verbunden ist, während ein dritter Valenzstrich mit denselben Konstanten es mit dem gegenüberliegenden Atom verbindet. Infolge der Kompliziertheit des Problems ist keine vollständige Lösung gegeben, sondern es wurden die zu einfachen Bewegungen gehörigen Frequenzen berechnet.

Diese sind

$$4\pi^2 \omega_1^2 = \frac{3a_0}{m_1} + \frac{12\delta_0}{m} \text{ einfach; } \left\{ \begin{array}{l} \text{geometrisch ähnliche Aus-} \\ \text{dehnung und Schrumpfung,} \end{array} \right.$$

$$4\pi^2 \omega_2^2 = \frac{3}{4} \frac{a_0}{m} + \frac{15\delta_0}{m} \text{ doppelt.}$$

Bewegung auf einem Kreis mit gedehnten Sechseckseiten:

$$4\pi^2 \omega_3^2 = \frac{1}{\left(1 + \frac{Ar_{12}}{r_{12}^2}\right)^2} \left(\frac{9a_0}{2m} + \frac{9\delta_0}{m} \right).$$

Ob 2 und 3 freien Schwingungen entsprechen, steht nicht fest. Nach Ziff. 58 α'') sind zwei weitere einfache und drei weitere Doppelschwingungen zu erwarten.

KETTERING, SHUTTS und ANDREWS² haben aus Kugeln und Federn mit dem Verhältnis $a_0 : \delta = 4 : 0,66 = 6 : 1$ Modelle gebaut und die Eigenschwingungen experimentell bestimmt.

Die folgenden Modelle sind untersucht:

I. Nichtebeines Kekulé-Modell. Abwechselnd einfache und doppelte Bindungen, der Winkel zwischen den Federn Tetraederwinkel.

II. Kekulé-Formel, eben. Federn so angeordnet, daß das Modell flach bleibt.

III und IV. Einfache Bindungen zwischen den Atomen und Bindungen zwischen gegenüberliegenden Atomen, in a so, daß die sich im Zentrum kreuzenden Federn frei sind, in b so, daß sie im Zentrum aneinander festgeklemmt sind.

In III ist die Bindungsstärke jeder durch das Zentrum gehenden Bindung a_0 , in IV $a_0/2$ (zwei hintereinander geschaltete Federn). In III und IV ist das Modell geknickt. V wie IV, aber eben.

Die Resultate in relativen Zahlen sind in der folgenden Tabelle 44 angegeben, die letzte Spalte enthält zum Vergleich beobachtete Werte von Benzol.

Tabelle 44. Schwingungen eines Sechsrings.

Modell	I	II	III a	III b	IV a	IV b	V a	V b	C ₆ H ₆ beob.
ω_1	300	320	435	340	385	400	325	335	360 ³
ω_2	615	770	755	—	650	665	580	585	605 ⁴
ω_3	390	400	—	550	735	850	680	815	849 ⁴
ω_4	950	940	1035	1000	1015	1015	945	955	991 ⁴
ω_5	—	865	1160	1150	1150	1150	1090	1080	1176 ⁴
ω_6	1080	1135							(1176) ⁴
ω_7	(1540)	(1540)							1592 ⁴

In ω_1 schwingen zwei gegenüberliegende Atome aufwärts, die anderen vier abwärts (senkrecht auf die Ebene); in ω_3 zwei gegenüberliegende Atome aus-

¹ R. C. YATES, Phys. Rev. Bd. 36, S. 563. 1930.

² C. F. KETTERING, L. W. SHUTTS u. D. H. ANDREWS, Phys. Rev. Bd. 36, S. 531. 1930.

³ J. W. ELLIS, Phys. Rev. Bd. 27, S. 298. 1926 (ultrarot).

⁴ C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Proc. Roy. Soc. London Bd. 122, S. 23. 1929.

wärts, die vier anderen paarweise gegeneinander, alles in der Ebene; ω_1 und ω_3 sind Doppelschwingungen. In ω_2 schwingen aufeinanderfolgende Atome in entgegengesetzter Phase senkrecht zur Ebene, in ω_5 alle Atome in Phase auswärts und einwärts in der Ebene (entspricht ω_1 von YATES); ω_2 und ω_5 sind einfach. In ω_4 fallen zwei dreifache ebene Schwingungen zusammen, in denen je zwei

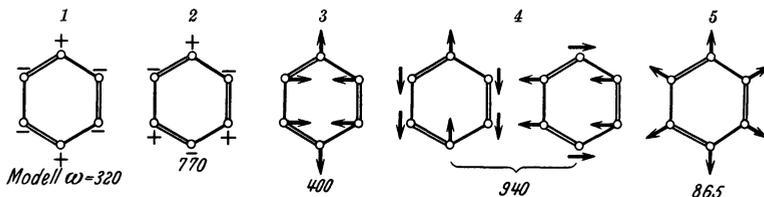


Abb. 25. Eigenschwingungen eines Sechsrings. Die Zahlen für ω entsprechen Modell II. (Aus KOHLRAUSCH, Smekal-Ramaneffekt.)

gegenüberliegende Atome in derselben Phase längs des Valenzstrichs bzw. senkrecht zum Valenzstrich, die anderen vier gemeinsam in entgegengesetzter Richtung schwingen.

61. Gewinkelte Moleküle (H_2O , SO_2 , H_2S). Wasser hat ein Dipolmoment und ein ultrarotes Rotationsspektrum, kann daher nicht symmetrisch-geradlinig sein; das Rotationsspektrum besteht nicht aus einer einzigen Serie, daher muß das Molekül gewinkelt sein; daß das Dreieck allerdings gleichschenkelig ist, ist nur plausibel.

Das Rotationsspektrum läßt sich nach EUCKEN¹ und WITT² durch die Überlagerung zweier Serien mit $2B = 16,83$ und $24,55 \text{ cm}^{-1}$ darstellen; das ist zu erwarten, da die Rotation um die dritte Achse infolge der Symmetrie inaktiv sein wird. Ob dieses Argument erlaubt ist, scheint dem Referenten nicht ganz sicher.

Doch muß man nach SCHAEFER noch eine dritte, schon von EUCKEN eingeführte Serie mit $2B = 57$ hinzunehmen (s. Rotationsschwingungsspektrum). Nach SCHAEFER könnten allerdings die ihr zugeschriebenen Linien durch Intensitätswechsel infolge Molekülsymmetrie erklärt werden, in welchem Fall das zu 57 gehörige Trägheitsmoment der durch O gehenden, in der Molekülebene liegenden Achse zuzuordnen wäre.

Die Rotationsschwingungsfeinstruktur ist von SLEATOR und PHELPS³, WITT² und MECKE⁴ neuerdings untersucht worden. Nach WITT braucht man zur Darstellung alle drei angeführten B -Werte, die zu den Trägheitsmomenten

$$[J_1] = 3,28 \cdot 10^{-40}, \quad [J_2] = 2,25 \cdot 10^{-40} \quad \text{und} \quad [J_3] = 0,97 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$$

führen. Die notwendige Relation (Ziff. 57 γ) $[J_2] + [J_3] = [J_1]$ ist nahe erfüllt.

NEUNHÖFFER⁵ hat im Emissionsspektrum bei $6,2 \mu$ nur die Serie mit $2B = 24$ gefunden. Andererseits deutet MECKE⁶ die Konstante $16,8$ als dem Ausdruck (100) Ziff. 57 entsprechend $\frac{1}{[J_1]} - \frac{1}{[J_2]}$, was zu $[J_1] = 1,35 \cdot 10^{-40}$ führt.

MECKE⁶ hat kürzlich eine neue experimentelle Methode eingeführt, die wesentlich genauere Messungen gestattet, indem er Oberbanden im nächsten Ultrarot (8000 bis 10000 Å) mit einem großen Gitter photographiert. Nach seiner Deu-

¹ A. EUCKEN, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 1159. 1913; Jahrb. d. Radioakt. Bd. 16, S. 361. 1920; s. auch N. BJERRUM, Nernst-Festschrift 1912, S. 90.

² H. WITT, ZS. f. Phys. Bd. 28, S. 249. 1924.

³ W. W. SLEATOR, Astrophys. Journ. Bd. 48, S. 125. 1918; W. W. SLEATOR u. E. R. PHELPS, ebenda Bd. 62, S. 28. 1925.

⁴ R. MECKE, Phys. ZS. Bd. 30, S. 907. 1929; Trans. Faraday Soc. Bd. 26, S. 213. 1930.

⁵ M. NEUNHÖFFER, Ann. d. Phys. (5) Bd. 2, S. 334. 1929.

⁶ R. MECKE, Fortschritte der Chemie Bd. 20, Nr 3, „Bandenspektren“ 1929, S. 14.

tung^{1,2} ist 1,35 das Trägheitsmoment um die durch O gehende Symmetrieachse, 0,97 das um die andere in der Molekülebene liegende Achse. Dann ist der Abstand O—H 0,86 Å, der Abstand H—H 1,28 Å, die Höhe des Dreiecks 0,58 Å, der Winkel am Scheitel 96°, während nach der EUCKENSCHEN Deutung die Zahlen 1,030, 1,696, 0,583 Å; 110° 56' sind.

In einer neueren Untersuchung hat MECKE² als Trägheitsmomente $[J_1] = 2,80$, $[J_2] = 1,80$, $[J_3] = 0,98$ angegeben, entsprechend einem O—H-Abstand von 0,94, H—H-Abstand 1,48, Höhe 0,58 Å ($[J_3]$!) und einem Scheitelwinkel von 104°.

BAILEY³ stützte sich auf eine Arbeit von LÜTGEMEIER, der den unsymmetrischen Kreisel nach der alten Quantentheorie untersucht. Er findet, daß in derselben Serie der Abstand aufeinanderfolgender Linien sich ändern kann und folgende Werte in erster Näherung annimmt:

$$\frac{\hbar}{8\pi^2 c} \left(\frac{1}{[J_1]} + \frac{1}{[J_2]} \right); \quad \frac{\hbar}{8\pi^2 c} \left(\frac{2}{[J_3]} - \frac{1}{[J_1]} - \frac{1}{[J_2]} \right); \quad \frac{\hbar}{4\pi^2 c} \frac{1}{[J_3]}; \quad \frac{\hbar}{4\pi^2 c} \frac{1}{[J_1]};$$

$$\frac{\hbar}{8\pi^2 c} \left(\frac{1}{[J_3]} - \frac{1}{[J_1]} \right); \quad \frac{\hbar}{4\pi c^2} \frac{1}{[J_1]}$$

danach berechnet BAILEY die Trägheitsmomente zu

$$[J_1] = 2,91 \cdot 10^{-40}, \quad [J_2] = 1,91 \cdot 10^{-40}, \quad [J_3] = 0,97 \cdot 10^{-40},$$

also Abstand O—H 0,96 Å, H—H 1,52 Å, Höhe 0,58 Å; Winkel 105°.

Die ultraroten Absorptionsbanden lassen sich nach HETTNER⁴ als Kombinationsbanden von nur zwei Eigenschwingungen darstellen.

Tabelle 45. Ultrarotabsorption des Wassers.

Deutung	ω_3	ω_1	$2\omega_3$	$\omega_1 + \omega_3$	$2\omega_1$	$3\omega_3$	$\omega_1 + 2\omega_3$	$2\omega_1 + \omega_3$	$3\omega_3 + \omega_1$	$2\omega_1 + 2\omega_3$
$\omega_{\text{ber.}}$	1595,6	3742,5	3191,2	5338,1	7485,0	4800	6930	9090	8530	10650
$\lambda_{\text{ber.}}$	(6,2673)	(2,6720)	3,1337	1,8733	1,3360	2,09	1,44	1,10	1,17	0,94
$\lambda_{\text{beob.}}$	6,2673 ⁴	2,6720 ⁵	3,1087 ⁵	1,8700 ⁵	1,3821 ⁵	2,00	1,46	1,13	1,16	0,94
	6,198 ⁶	2,677 ⁶	3,19 ⁴	1,870 ⁶	1,37 ⁴	2,05	1,448 ⁶	1,128 ⁶		0,954 ⁶
			3,156 ⁶		1,382 ⁶					

Neuerdings hat BAILEY⁶ eine genaue Durchmessung des Spektrums gegeben, seine Deutung stimmt meist mit der obigen überein. Er schreibt genauer

$$\nu_1 = 3864\nu - 123\nu^2, \quad \nu_3 = 1607\nu - 11\nu^2,$$

während MECKE⁷ ansetzt $\nu_1 = 3830\nu - 95\nu^2$.

MECKE hat ferner die dritte Schwingung zu

$$\nu_2 = 3950\nu - 100\nu^2$$

festgelegt, indem er die von ihm untersuchten Banden folgendermaßen erklärt⁸:

Tabelle 46. Wasserdampfbanden im kurzwelligen Ultrarot.

Deutung	$3\omega_1$	$3\omega_2$	$3\omega_1 + \omega_3$	$4\omega_1$	$4\omega_2$	$4\omega_1 + \omega_3$
$\lambda \dots$	9400	9050	8230	7220	6960	6530

¹ R. MECKE, Phys. ZS. Bd. 30, S. 907. 1929.

² R. MECKE, Trans. Faraday Soc. Bd. 26, S. 213. 1930; „Molekülstruktur“, S. 30. Leipzig 1931.

³ C. R. BAILEY, A. B. D. CASSIE u. W. R. ANGUS, Trans. Faraday Soc. Bd. 26, S. 197. 1930.

⁴ G. HETTNER, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 345. 1920; nach SCHAEFER, S. 237.

⁵ W. W. SLEATOR u. E. R. PHELPS, Astrophys. Journ. Bd. 62, S. 28. 1925.

⁶ C. R. BAILEY, Trans. Faraday Soc. Bd. 26, S. 203. 1930.

⁷ R. MECKE, Phys. ZS. Bd. 30, S. 907. 1929.

⁸ In der Deutung der Frequenzen sind wir MECKE gefolgt statt SCHAEFER, der 1600 ω_2 und 3950 ω_3 schreibt.

Allerdings wendet BAILEY dagegen ein, daß die Grundschiwingung ω_3 selbst nicht auftritt.

Im Ramaneffekt¹ kommen nur die Schwingungsdifferenzen 3240 und 3420 vor; keine von ihnen stimmt mit den ultraroten Banden überein. Nach BAILEY² tritt 3446 als starkes Maximum in der komplizierten, zu ω_1 gehörigen Bande auf und wird von ihm als der stärkste der vielen möglichen Q -Zweige ($\Delta J' = \pm 1$, $\Delta J'' = 0$) des Rotationsschwingungsspektrums gedeutet³.

Daß 1600 ω_3 sein muß, sieht man, wenn man nach KOHLRAUSCH⁴ die Lösungen von (101), (101'), (101'') Ziff. 60 für kleine m_1/m_2 entwickelt. Dann ist

$$4\pi^2\omega_1^2 = \frac{a_0}{m_1} \left(1 + \frac{2m_1}{m_2} \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right),$$

$$4\pi^2\omega_2^2 = \frac{a_0}{m_1} \left(1 + \frac{2m_1}{m_2} \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right),$$

$$4\pi^2\omega_3^2 = \frac{\delta_0}{\mu} \left(1 - \frac{2m_1}{m_2} \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right).$$

Anderserseits sieht man, daß die Frage, ob 3830, 3950 ω_1 , ω_2 sind oder umgekehrt, davon abhängt, ob $\alpha/2 \leq 45^\circ$ ist.

Da aus den Modellbetrachtungen $\alpha > 90$ wahrscheinlich ist, wäre 3830 ω_2 , 3950 ω_1 .

Es ergeben sich folgende Möglichkeiten:

Tabelle 47.

	$\omega_1 = 3830$; $\omega_2 = 3950$	$\omega_1 = 3950$; $\omega_2 = 3830$	$\omega_1 = 3420$; $\omega_2 = 3240$ ¹	$\omega_1 = 3240$; $\omega_2 = 3420$ ¹
$a_0/2$. .	$41,8 \cdot 10^4$	$41,8 \cdot 10^4$	$30,5 \cdot 10^4$	$30,5 \cdot 10^4$
$\delta_0/2$. .	$7,32 \cdot 10^4$	$6,98 \cdot 10^4$	$6,78 \cdot 10^4$	$7,68 \cdot 10^4$
α . . .	$60^\circ 30'$	$119^\circ 30'$	157°	23°

Für das gasförmige O—H-Radikal ist⁵ $r_0 = 0,979 \text{ \AA}$; $a_0/2 = 35 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^2$. Der Zahlenwert des O—H-Abstandes im freien Radikal hat MECKE bewogen, diesen Abstand im Molekül ähnlich zu wählen. All die obigen Rechnungen sind recht unsicher, im ganzen aber scheint das zweite der obigen vier Modelle am ehesten zu entsprechen.

Das elektrische Dipolmoment von Wasser ist $1,9 \cdot 10^{-18}$ est. E.⁶ Wäre die Ladung von O $2e$, die jedes Wasserstoffs e , so entspräche der Dreieckshöhe $0,58 \text{ \AA}$ das Moment $5,55 \cdot 10^{-18}$.

Andere Moleküle, die vermutlich Dreiecksform haben, sind H₂S (elektrisches Moment 1,10 oder $0,931 \cdot 10^{-18}$)⁷ und SO₂ (1,76 oder $1,61 \cdot 10^{-18}$)⁸. Schwefel-

¹ Literatur bei KOHLRAUSCH, S. 352.

² Siehe Fußnote 6, S. 131.

³ *Nachtrag bei der Korr.:* Ultrarotspektrum: L. R. WEBER u. H. M. RANDALL, Phys. Rev. Bd. 40, S. 835. 1932; W. BAUMANN u. R. MECKE, Vortrag auf der Naturforschervers. 1932, Phys. ZS. Bd. 33, S. 833. 1932, $[J_1] = 2,98 \cdot 10^{-40}$, $[J_2] = 1,91 \cdot 10^{-40}$, $[J_3] = 1,10 \cdot 10^{-40}$ Abstand O—H $0,972 \text{ \AA}$, H—H $1,516 \text{ \AA}$ $\sphericalangle 102^\circ 30'$; P. LUEG u. K. HEDFELD, ZS. f. Phys. Bd. 77, S. 512. 1932, $[J_1] = 3,07$, $[J_2] = 2,13$, $[J_3] = 0,97 \cdot 10^{-40}$, O—H Abstand $0,98 \text{ \AA}$; H—H $1,6 \text{ \AA}$ $\sphericalangle 109^\circ$.

⁴ Siehe KOHLRAUSCH, S. 185.

⁵ R. BIRGE, in Int. Crit. Tables Bd. V, S. 415.

⁶ J. W. WILLIAMS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 52, S. 1838. 1930; s. auch R. SÄNGER u. O. STEIGER, Helv. Phys. Acta Bd. 1, S. 369. 1928 ($1,847 \cdot 10^{-18}$); M. JONA, Anm. 8.

⁷ H. J. v. BRAUNMÜHL, Phys. ZS. Bd. 28, S. 141. 1927; C. T. ZAHN u. J. B. MILES, Phys. Rev. Bd. 32, S. 497. 1928.

⁸ M. JONA, Phys. ZS. Bd. 20, S. 14. 1919; C. T. ZAHN, Phys. Rev. Bd. 27, S. 455. 1926.

dioxyd ist kürzlich von BAILEY, CASSIE und ANGUS im Ultraroten genauer untersucht worden¹. Ihre Resultate nebst Deutung sind in folgender Tabelle gegeben:

Tabelle 48. Ultrarote Absorption von SO₂.

Deutung	ω_3	ω_1	ω_2	$\omega_1 + \omega_2 - \omega_3$	$2\omega_1$	$\omega_1 + \omega_2$
ω_{exp} . . .	606	1152	1361	1871	2305	2499
λ	16,494	8,680	7,347	5,345	4,338	4,003

Ramanlinien² geben 1340, 1146 und 525 in guter Übereinstimmung mit dem Obigen, die letzte Linie sehr schwach, die mittlere am stärksten.

Daß 606 ω_3 entspricht, ist zweifellos³. Nach BAILEY¹ usw. ist die Wahl von ω_1 und ω_2 so zu treffen wie oben, wenn das Zentralkraftsystem richtig ist, umgekehrt für das Valenzsystem mit großem Winkel. Es ergeben sich wie stets zwei mögliche Scheitelwinkel, 140° und 24°, zwischen denen die Autoren dadurch zu entscheiden suchen, daß für die verschiedenen Fälle die Reihenfolge der Amplituden verschieden ist. Da diese 1361, 1152, 606 ist, entscheiden sie sich für das spitze Modell. Allerdings läßt die Erfahrung bei Kohlensäure das Argument zweifelhaft erscheinen. Feinauflösung ist nicht möglich, doch waren 606, 1152, 2499⁴ doppelt, 1361 dreifach (*P*-, *Q*-, *R*-Zweig). Als Momente werden 550 und $47 \cdot 10^{-40}$ berechnet; nimmt man diese als das größte und kleinste, so muß wegen $[J]_1 + [J]_2 = [J]_3$ das dritte Moment 500 sein. Dann ist nach BAILEY, CASSIE und ANGUS bei einem Scheitelwinkel von 24° der Abstand O—S 4,8 Å, der Abstand S—S 2 Å.

Die Autoren haben die Frequenzen mit der elektrostatischen Theorie von HUND⁵ verglichen.

Die Schwingungszahlen von BAILEY, CASSIE und ANGUS sind kürzlich von WATSON und PARKER⁶ durch Messung des ultravioletten Absorptionsspektrums bestätigt worden. Dagegen zeigt der Ramaneffekt⁷ die niedrigste Frequenz bei 525 statt 605, und MECKE⁸ sowie PLACZEK⁹ erklären dies als ω_3 , in Übereinstimmung mit einer direkten Ultrarotmessung von STRONG¹⁰.

KOHLRAUSCH⁷ hat unter Benutzung der Ramanfrequenzen und der angenäherten Formeln (111) die Kraftkonstanten gerechnet und findet:

$$\begin{array}{l} \text{Valenzkraftsystem} \quad \omega_1 = 1340; \quad \omega_2 = 1146; \\ \quad \quad \quad \frac{a_0}{2} = 48,6 \cdot 10^4; \quad \frac{\delta_0}{2} = 7,45 \cdot 10^4; \quad 118^\circ; \\ \text{oder} \\ \quad \quad \quad \omega_1 = 1146; \quad \omega_2 = 1340; \\ \quad \quad \quad \frac{a_0}{2} = 48,6 \cdot 10^4; \quad \frac{\delta_0}{2} = 1,02 \cdot 10^4; \quad 62^\circ. \end{array}$$

¹ C. R. BAILEY, A. B. D. CASSIE u. W. R. ANGUS, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 130, S. 142. 1930.

² Literatur bei KOHLRAUSCH, S. 352.

³ Siehe jedoch S. BHAGAVANTAM, Ind. Journ. of Phys. Bd. 5, S. 73. 1930; s. KOHLRAUSCH, S. 186.

⁴ CH. F. MEYER, D. W. BRONK u. A. A. LEVIN, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 15, S. 257. 1927.

⁵ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 81. 1925; Bd. 43, S. 805. 1927.

⁶ W. W. WATSON u. A. E. PARKER, Phys. Rev. Bd. 37, S. 1484. 1931.

⁷ KOHLRAUSCH, S. 185; Literatur S. 352; A. DADIEU u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Phys. ZS. Bd. 33, S. 165. 1932.

⁸ R. MECKE, ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 173. 1930.

⁹ G. PLACZEK, in „Molekülstruktur“, S. 98. Leipzig 1931.

¹⁰ J. STRONG, Phys. Rev. Bd. 37, S. 1565. 1931.

Zentralkraftsystem $\omega_2 = 1340$, $\omega_1 = 1146$ entweder $\frac{a_0}{2} = 47,6 \cdot 10^4$, $\frac{a'_0}{2} = 7,9 \cdot 10^4$.
Scheitelwinkel 61° oder $\frac{a_0}{2} = 36,2 \cdot 10^4$, $\frac{a'_0}{2} = 24,7 \cdot 10^4$; Winkel $113^\circ 40'$.

In der neuesten Arbeit haben DADIEU und KOHLRAUSCH¹ mit den genauen Formeln des Valenzkraftsystems (101), (101'), (101'') Ziff. 60 statt der angenäherten Formeln (111) erhalten (mit $\omega_1 = 1334$)

$$\frac{a_0}{2} = 47,8 \cdot 10^4; \quad \frac{\delta_0}{2} = 8,0 \cdot 10^4, \quad 119^\circ 40'.$$

Mit diesen Zahlen und den folgenden Trägheitsmomenten:

[J] entweder $47,05 \cdot 10^{-40}$ oder $176,2 \cdot 10^{-40}$, erhalten aus dem Doppelbandenabstand, ergibt sich im Mittel der Abstand S—O 2,24 Å, S—S 3,87 Å.

Die Autoren geben auch eine Umdeutung der Banden in Tabelle 48.

Ebenso haben dieselben Autoren SH₂ untersucht, dessen Ultrarotspektrum mehrfach gemessen worden ist². Sie geben

[J] (aus dem Feinstrukturabstand) $6,52 \cdot 10^{-40}$, Valenzwinkel 90° , Abstand S—H 1,43 Å, H—H 2,02 Å. Die Kraftkonstanten nach dem Valenzkraftsystem sind $a_0/2 = 19,4 \cdot 10^4$, $\delta_0/2 = 1,1 \cdot 10^4$, wenn man annimmt $\omega_3 = 685$ (14,6 μ), (Ultrarotspektrum), $\omega_1 \approx \omega_2 = 2578$, woraus als Winkel 90° folgt.

62. Das Karbonat-Ion. Daß die Absorptionsspektren von Radikalen in allen Salzen dieselben sind, ist zuerst bei Sulfaten von PFUND³ gefunden worden; dieselbe Erscheinung an Karbonaten hat MORSE⁴ untersucht. Insbesondere SCHAEFER und SCHUBERT⁵ haben genaue Messungen an zahlreichen Karbonaten gemacht, die neben einer Konstanz in den Hauptzügen eine systematische Variation von Salz zu Salz zeigen.

Diese Variation kann entweder in einer direkten Änderung der inneren Kräfte des CO₃-Ions oder in einem einfachen Effekt der Koppelung der inneren Schwingung mit den äußeren (Gitter-) Schwingungen seine Ursache haben. Diese letztere Erscheinung ist in einem idealisierten eindimensionalen Fall von LEWIS⁶ untersucht worden. Es ergibt sich, daß jede Absorptionslinie, die in der freien Gruppe vorhanden wäre, in ein Band ausgedehnt wird, dessen langwellige Grenze mit der „freien“ Linie übereinstimmt (quantentheoretisch entspricht das gleichzeitigen Sprüngen von inneren und äußeren Schwingungen). Wo der optische Schwerpunkt des Bandes liegt, geht aus der LEWISSchen Überlegung nicht hervor, da dies von dem elektrischen Moment der verschiedenen Schwingungsformen abhängt.

Anwendungen auf ein so kompliziertes System wie die CO₃-Gruppe in einem Kristall liegen nicht vor, so daß man nicht entscheiden kann, ob die inneren Kräfte sich von Kristall zu Kristall ändern, doch sind die Änderungen klein genug, um vernachlässigt zu werden⁷.

Nach Ziff. 58 haben wir neben einer inaktiven eine aktive einfache Schwingung senkrecht zur Ebene und zwei aktive Doppelschwingungen in der Ebene.

¹ Siehe Fußnote 7, S. 133.

² W. W. COBLENTZ, Publ. Carn. Inst 1905, Nr. 35; A. H. ROLLEFSON, Phys. Rev. Bd. 34, S. 604. 1929; W. MISCHKE, ZS. f. Phys. Bd. 67, S. 106. 1931; H. H. NIELSEN u. E. F. BARKER, Phys. Rev. Bd. 37, S. 727. 1931; H. H. NIELSEN u. A. D. SPRAGUE, ebenda S. 1183.

³ A. H. PFUND, Astrophys. Journ. Bd. 24, S. 19. 1906.

⁴ L. B. MORSE, Astrophys. Journ. Bd. 26, S. 225. 1907.

⁵ CL. SCHAEFER u. M. SCHUBERT, Ann. d. Phys. Bd. 50, S. 283. 1916; CL. SCHAEFER, C. BORMUTH u. F. MATOSSI, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 648. 1926.

⁶ A. B. LEWIS, Phys. Rev. Bd. 36, S. 568. 1930.

⁷ Siehe F. J. G. RAWLINS u. E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London Bd. 116, S. 140. 1927.

In der Tat sind als für Karbonate charakteristisch drei starke Absorptionsbanden bekannt, nämlich etwa $7\ \mu$, $11\ \mu$, $14\ \mu$. Man hat sogar im Kristall den Vorteil, daß man mit Hilfe polarisierten Lichts die Lage der Schwingungsrichtung zum Radikal festlegen kann. Es zeigt sich¹, daß in Licht, das senkrecht zur Ebene des CO_3 -Ions schwingt (a.o. Strahl) nur $11\ \mu$ absorbiert wird, im ordentlichen Strahl nur 7 und $14\ \mu$, so daß ω_1 [Ziff. 60 (104)] $11\ \mu$ ist, die Doppelschwingungen ω_2 und ω_3 $7\ \mu$ und $14\ \mu$.

Das Ramanspektrum von Kalkspat zeigt als stärkste Linien² 155, 282, 714, 1088, 1438, 1741, die letzten beiden sehr schwach. Davon gehören die ersten zwei Linien zu den äußeren (Gitter-) Schwingungen, entsprechend Wellenlängen von 65 und $36\ \mu$. Die anderen Linien entsprechen Wellenlängen von $13,99$, $9,19$, $6,96$, $5,75\ \mu$. Die Linie 1088 ($9,19$) ist die weitaus stärkste, sie entspricht der im Absorptionsspektrum nicht direkt gefundenen inaktiven Eigenschwingung ω_4 ; doch haben SCHAEFER, BORMUTH und MATOSS³ schon früher aus Kombinationschwingungen die inaktive Schwingung zu $9,10$ berechnet, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Ramanbefund. Auch die Ramanlinien 714 ($13,99$) und 1438 ($6,96$) stimmen gut mit den Ultrarotzahlen $7,0$ und $14,16$ ($\omega_{2,3}$) überein, nur die Schwingung $\omega_1 = 870$ ($11,38\ \mu$) fehlt, da sie symmetrisch (Ziff. 50) ist. Die Ramanlinie 1741 wird von SCHAEFER und seinen Mitarbeitern als $\omega_4 + \omega_3$ gedeutet.

Außer den Grundschwingungen sind noch zahlreiche Kombinationsschwingungen vorhanden^{3,4}; eine Tabelle nebst Deutung findet sich in SCHAEFER und MATOSSIS Buch S. 345, 346.

Eine große Schwierigkeit entsteht dadurch, daß die Maxima bei $7\ \mu$ und $14\ \mu$ doppelt sind⁵, was sich bei ihren Obertönen besonders deutlich zeigt. In Reflexion sind die Maxima $6,685$, $6,975\ \mu$, in Absorption⁶ liegen sie bei $7,14$ und $7,40$.

BRESTER führt⁷ die Verdoppelung darauf zurück, daß das Dreieck nicht genau gleichseitig ist, so daß die Entartung aufgehoben und jede Doppelschwingung in zwei etwas verschiedene einfache gespalten wird, und SCHAEFER stimmt ihm zu⁸. Andererseits müssen die Scheitel dieser gleichschenkligen Dreiecke bei einachsigen Kristallen im Mittel gleichmäßig um die Kristallachse angeordnet sein, da sonst der Kristall nicht einachsig wäre. Dem Referenten scheint die Erklärung höchst unsympathisch. PAULING⁹ hat angenommen, daß das CO_3 -Ion vielleicht eine flache Pyramide sein könnte, wobei das die Spitze bildende C-Atom mit meßbarer Häufigkeit nach HUND (Ziff. 60 C) durch den Potentialberg durchtritt, so daß es sich bei der Verdoppelung um die Summe bzw. Differenz der eigentlichen Schwingung und dieses Wechsels zwischen Spiegelbildformen des Ions handelt. Endlich besteht vielleicht die Möglichkeit, daß auch hier wie in CO_2 (Ziff. 54) ein Resonanzeffekt infolge der zufälligen Entartung $\omega_2 \approx 2\omega_3$ auftritt, obgleich dann die Aufspaltung von ω_3 nur ein Effekt höherer

¹ E. R. NYSWANDER, Phys. Rev. Bd. 28, S. 291. 1909; CL. SCHAEFER u. M. SCHUBERT, Ann. d. Phys. Bd. 50, S. 283. 1916.

² CL. SCHAEFER, F. MATOSI u. H. ADERHOLD, ZS. f. Phys. Bd. 65, S. 289. 1930; weitere Literatur bei KOHLRAUSCH, S. 353.

³ CL. SCHAEFER, C. BORMUTH, F. MATOSI, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 648. 1926.

⁴ Z.B.: E. K. PLYLER, Phys. Rev. Bd. 33, S. 948. 1929.

⁵ CL. SCHAEFER u. M. SCHUBERT, Ann. d. Phys. Bd. 50, S. 283. 1916.

⁶ CL. SCHAEFER, F. MATOSI u. F. DANE, ZS. f. Phys. Bd. 45, S. 493. 1927.

⁷ C. J. BRESTER, ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 324. 1924; Dissert. Utrecht 1924.

⁸ CL. SCHAEFER (ZS. f. Phys. Bd. 54, S. 676. 1929) hat gezeigt, daß eine von K. F. HERZFELD (Handb. d. Experimentalphysik, Bd. VII, 2, S. 372) versuchte Erklärung abwegig ist.

⁹ L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 1367. 1931.

Ordnung sein könnte. Endlich sei bemerkt, daß genauere Messungen von SILVERMAN¹ eine sehr komplizierte Struktur der Absorptionsbanden bei $7\ \mu$ zeigen, die das Doppelmaximum zwar als Einhüllende erkennen läßt, aber seine Bedeutung vielleicht nicht als so ganz sicher erscheinen macht.

Um die Theorie der Ziff. 60 B zu prüfen, hat MENZIES² $\omega_1 = 865$, $\omega_4 = 1087$, $\omega_2 = 1440$ aus dem Ramaneffekt angenommen. Es folgt

$$\frac{a'_0}{a_0} = 0,315, \quad \beta = 0,2462, \quad \frac{a_0}{2} = 28,5 \cdot 10^4 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}.$$

Dann ergibt sich $\omega_3 = 644$ gegen 715 beob.

Der Abstand C—O ist in Kalzit 1,24 Å (O—O 2,16 Å) nach Röntgenmessungen (s. Ziff. 8), doch variiert diese Größe zwischen 1,23 und 1,27 bei verschiedenen Karbonaten.

Andere Ionen derselben chemischen Formel sind NO_3^- , ClO_3^- , BrO_3^- , JO_3^- ; die Schwingungen, die im Ultraroten³ und durch Ramaneffekt⁴ von SCHAEFER und seinen Mitarbeitern untersucht sind, sind ganz entsprechend denen von Karbonaten⁵.

Entsprechend hat auch MENZIES die Nitrate durchgerechnet, indem er als ω_1 die ultrarote Frequenz 835, als ω_2 und ω_4 die Ramanfrequenzen 1389 (stimmt gut mit Ultrarot) und 1070 ansetzt und ω_3 zu 634 berechnet, während 727 beobachtet ist.

Die Kraftkonstanten sind $a_0/2 = 29,6 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^2$, $a'_0/a_0 = 0,2717$, $\beta = 0,2493$. Es ist bemerkenswert, wie nahe $a'_0/2$ ($8,1 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^2$) mit dem Wert bei CO_3 ($9,0 \cdot 10^4$) übereinstimmt, bei einem O—O-Abstand von 2,6 Å hier, berechnet für das ebene Modell, gegen 2,16 Å dort.

Im Gegensatz zu dieser Analogie im Spektrum ergibt die Röntgenanalyse⁶ in den meisten obigen Ionen flache Pyramiden, während JO_3^- überhaupt kein geschlossenes Radikal zeigt (Ziff. 8). Im KBrO_3 ist der Abstand Br—O 1,68 Å, O—O 2,56 (Höhe 0,56 Å). In KClO_3 ist der Abstand des Cl von einem O 1,60, von den zwei anderen 1,42 Å. Dagegen ist nach ZACHARIASEN ClO_3 eine Pyramide mit Cl—O-Abstand 1,48, O—O 2,38, Höhe 0,48—0,50 Å.

63. Ammoniak und andere pyramidenförmige Hydride. Das reine Rotationsspektrum des Ammoniaks ist, nach älteren Experimenten von RUBENS⁷, durch BADGER und CARTWRIGHT⁸ untersucht worden, die eine einzige Serienfolge mit $2B = 19,957$ fanden, entsprechend einem Trägheitsmoment von $2,77 \cdot 10^{-40}$. Zugleich beweist die Tatsache einer *einzig*en Serie, daß es sich um eine symmetrische Figur handeln muß, da nur so die Rotation um die andere Achse inaktiv sein kann. Daß die Figur kein ebenes gleichschenkliges Dreieck ist, folgt aus der Existenz⁹ eines elektrischen Dipolmoments von $1,44 \cdot 10^{-18}$ est. E. Es bleibt dann nur eine symmetrische Pyramide oder eine ebene Figur $\text{H}-\text{N} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$, in der

¹ SH. SILVERMAN, Phys. Rev. Bd. 39, S. 72. 1932.

² A. C. MENZIES, Proc. Roy. Soc. London Bd. 134, S. 265. 1931.

³ CL. SCHAEFER u. M. SCHUBERT, Ann. d. Phys. Bd. 55, S. 577. 1918; ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 309. 1921.

⁴ CL. SCHAEFER, F. MATOSI u. H. ADERHOLD, ZS. f. Phys. Bd. 65, S. 289. 1930.

⁵ Für die Nitrate s. CL. SCHAEFER, ZS. f. Phys. Bd. 68, S. 766. 1931.

⁶ Die Zahlen nach EWALD und HERMANN, LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physik.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II 2, S. 613—615. Berlin 1931; W. H. ZACHARIASEN, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 2123. 1931; er gibt eine Regel, die Gestalt des Radikals und Zahl der Elektronen verknüpft (s. auch Kap. 6, Ziff. 50).

⁷ H. RUBENS u. H. v. WARTENBERG, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 13, S. 796. 1911.

⁸ R. M. BADGER u. C. H. CARTWRIGHT, Phys. Rev. Bd. 33, S. 692. 1929.

⁹ Letzte Bestimmung: F. G. KEYES u. J. G. KIRKWOOD, Phys. Rev. Bd. 36, S. 1570. 1930.

das dritte Wasserstoffatom von den anderen beiden verschieden ist. Die im folgenden zu besprechenden Untersuchungen sind der ersten Annahme günstig. Sie deutet 2,77 als das Trägheitsmoment einer Achse senkrecht zur Pyramidenhöhe. Die Feinstruktur der Rotationsschwingungsbanden ist für einzelne Banden durch SPENCE¹, COLBY, STINCHCOMB und BARKER² mittels eines Echelette-Gitters, für ein weites Gebiet von ROBERTSON und FOX³ mittels Prismas, endlich mit großem Gitter von BADGER und MECKE⁴ für Oberbanden, die nahe dem Sichtbaren liegen, durchgeführt worden. Hierbei finden sich einzelne Banden, in denen der Linienabstand gut durch $2B \approx 20$ wiedergegeben ist ($[J]$ zu 2,8 berechnet). Bei anderen Banden ist die Struktur viel komplizierter. STINCHCOMB und BARKER und ROBERTSON und FOX haben auf eine weitere $2B$ -Größe von 9,98 (bzw. 9,3) und die letzteren sogar auf eine dritte von 13,8 geschlossen, doch meinen BADGER und MECKE, daß es sich dabei um Ineinanderschachtelung mehrerer Serien handelt und daß die wirkliche Größe $2B = 3,56$ oder vielleicht 4,6 ist. Diese Zahl ist nach Ziff. 57 $\frac{h}{4\pi^2 c} \left| \frac{1}{[J_2]} - \frac{1}{[J_1]} \right|$; bei gegebenem $[J_1]$ erhält man daher zwei Werte von $[J_2]$, je nachdem es $\geq [J_1]$ angenommen wird. Im ersteren Fall, den MECKE vorzieht⁵, ist der Abstand N—H 0,977, Höhe 0,517, H—H-Abstand 1,43 Å. Das Trägheitsmoment $[J_2]$ ist $3,40 \cdot 10^{-40}$ (nach „Molekülstruktur“ 3,49); das stimmt ausgezeichnet mit dem von ROBERTSON und FOX aus dem Abstand der Maxima der Umhüllenden berechneten Wert 3,49, obwohl nicht klar ist, warum die letztere Rechnung $[J_2]$ geben soll. Nimmt man an, daß N dreifach, jedes H einfach geladen ist, so ergibt sich ein elektrisches Moment von $7,38 \cdot 10^{-18}$; das experimentell gefundene ist 0,196 hiervon. Die andere Möglichkeit $[J_2] < [J_1]$ ergibt eine Höhe von 0,627 bei einem N—H-Abstand von 0,934 Å, H—H-Abstand von 1,2 Å, $[J_2] = 2,38 \cdot 10^{-40}$; BARKER⁶, der, allerdings mit einem anderen Linienabstand, $(1/[J_2] - 1/[J_1])$ ansetzt, schließt aus den Intensitäten ebenfalls auf die flache Form. DICKINSON, DILLON und RASETTI⁷ haben im Ramaneffekt reine Rotationslinien beobachtet und schließen auf $[J_1] = 2,792 \cdot 10^{-40}$, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Ultrarotmessungen.

Es seien gleich hier die von ROBERTSON und FOX gemessenen Trägheitsmomente von PH₃ und AsH₃ angeschlossen. Sie geben je zwei Werte, einen aus Feinstrukturmessungen analog wie bei NH₃, einen aus dem Abstand der Doppelmaxima der Umhüllenden. Versuchsweise kann man in Analogie zu NH₃ annehmen, daß die erste Zahl $[J_1]$, die Rotation um eine der Achsen senkrecht zur Pyramidenhöhe, die zweite $[J_2]$, die Rotation um die Pyramidenhöhe gibt.

Tabelle 49. Trägheitsmomente der Hydride.

Molekül	$[J_1]$	$[J_2]$
NH ₃	$2,77 \cdot 10^{-40}$	$3,49 \cdot 10^{-40}$
PH ₃	4,78	6,24
AsH ₃	5,53 oder 6,51	8,28

¹ B. J. SPENCE, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 10, S. 127. 1925.

² W. F. COLBY u. E. F. BARKER, Phys. Rev. Bd. 29, S. 923. 1927; G. A. STINCHCOMB u. E. F. BARKER, Phys. Rev. Bd. 33, S. 305. 1929; E. F. BARKER, ebenda S. 684.

³ R. ROBERTSON u. J. J. FOX, Proc. Roy. Soc. London Bd. 120, S. 128, 149, 161, 189. 1928.

⁴ R. MECKE, Trans. Faraday Soc. Bd. 25, S. 936. 1929; R. M. BADGER u. R. MECKE, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 5, S. 333. 1929; R. MECKE, in „Molekülstruktur“, S. 30. Leipzig 1931; R. M. BADGER, Phys. Rev. Bd. 35, S. 1038. 1930.

⁵ Auch Messungen über die Streuung von Röntgenstrahlen sprechen für dieses Modell: H. GAJEWSKI, Phys. ZS. Bd. 32, S. 219. 1931.

⁶ E. F. BARKER, Phys. Rev. Bd. 31, S. 1131 (A). 1928.

⁷ R. G. DICKINSON, R. T. DILLON u. F. RASETTI, Phys. Rev. Bd. 34, S. 582. 1929.

Es sei noch bemerkt, daß sich in den Bandenlinien nach MECKE Störungen finden.

Das Schwingungsspektrum, das außer von den obgenannten noch von COBLENTZ¹ und SCHIERKOLK² untersucht wurde, hat verschiedene Deutungen erfahren. DENNISON³ setzt an: $\omega_{1,2} = 10,7 \mu$, $2,22 \mu$ (935, 4500), $\omega_{3,4} = 6,14 \mu$, $2,97 \mu$ (1620, 3370). ROBERTSON und FOX⁴ nehmen 948 und 1630 als Schwingungen an; nun hatte SALANT⁵ in Aminen die Schwingung bei 3μ gefunden und der Valenzschwingung N—H zugeordnet; da ROBERTSON und FOX 2,97 als Oktav von 6,14 auffassen, deuten sie das letztere als NH-Valenzschwingung (ω_1 bzw. ω_2). MECKE weist darauf hin, daß bei dieser Deutung eine Reihe von Banden mit genügender Stärke auftreten sollten, die fehlen, und setzt an:

$$\nu_1 = 1630, \quad \nu_2 = 3396 v - 60 v^2, \quad \nu_3 = 966.$$

Im Ramaneffekt⁶ ist die stärkste Linie 3334, doch kommt auch 1070 (ν_3), 1580 (ν_1) in höherer Konzentration (Lösung und flüssigem NH_3) heraus. Außerdem ist ν_2 in zwei oder drei Komponenten aufgebrochen (Resonanzeffekt $2\nu_1 \approx \nu_2$ oder mehrere Q -Zweige?).

Entsprechend deutet MECKE die Resultate von ROBERTSON und FOX

$$\text{für } \text{PH}_3: \quad \nu_1 = 1125, \quad \nu_2 = 2374 v - 47 v^2, \quad \nu_3 = 993;$$

$$\text{für } \text{AsH}_3: \quad \nu_1 = 906, \quad \nu_2 = 2160 v - 40 v^2, \quad \nu_3 = 1005.$$

In Wirklichkeit vermag keiner der Autoren die hier als ν_1 bezeichnete Bande mit Sicherheit zu deuten; wenn die vierte Schwingung bei 4500 liegt, ist sie wohl ω_1 und die von uns so bezeichnete Bande ω_4 .

Es liegen keine Kraftberechnungen vor, außer von DENNISON, der für NH_3 mit dem Zentralkraftsystem sehr gute Übereinstimmung für alle vier von ihm angenommenen Frequenzen erhält, wenn er die drei auftretenden Konstanten so bestimmt:

$$\frac{a_0}{2} = 18,4 \cdot 10^4 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}, \quad \frac{a'_0}{2} = 13,9 \cdot 10^4, \quad \frac{\text{Höhe}}{r'_0} = 0,255.$$

Für das MECKESCHE Modell ist diese Größe $\frac{0,517}{1,43} = 0,36$.

DENNISON und HARDY⁷ haben aus der einfachen Struktur der von BARKER untersuchten Bande bei $10,5 \mu$ geschlossen, daß es sich hier um eine Schwingung parallel zur Achse handelt, wahrscheinlich um ω_2 ; die bei 3μ liegende, auf ihre Feinstruktur von STINCHCOMB und BARKER untersuchte Bande gehört zum selben Typus; aus der Stärke von 3350 im Ramanspektrum folgt, daß auch dies einer Grundschwingung entspricht, also ω_1 . (Die Autoren beziffern: 1 und 3.)

Beide Banden bestehen aus zwei überlagerten; für $10,5$ ist der Abstand $\Delta\nu = 33 \text{ cm}^{-1}$ von BARKER gemessen worden, für 3μ finden DENNISON und

¹ W. W. COBLENTZ, *Investig. of Infrared spectra*, S. 53. 1905.

² K. SCHIERKOLK, *ZS. f. Phys.* Bd. 29, S. 277. 1924.

³ D. M. DENNISON, *Phil. Mag.* Bd. 1, S. 195. 1926.

⁴ Ebenso G. HETTNER, *ZS. f. Phys.* Bd. 31, S. 273. 1925. Dagegen nimmt F. HUND (ebenda S. 81) noch 4500 hinzu. ROBERTSON u. FOX nehmen versuchsweise noch eine dritte Schwingung an.

⁵ E. O. SALANT, *Proc. Nat. Acad. Amer.* Bd. 12, S. 74. 1926; *Nature* Bd. 119, S. 926. 1927; J. W. ELLIS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* Bd. 49, S. 347. 1927.

⁶ Literatur bei KOHLRAUSCH, S. 353; A. DADIEU u. K. W. F. KOHLRAUSCH, *Phys. ZS.* Bd. 33, S. 165. 1932. *Nachtrag bei der Korr.*: J. W. WILLIAMS u. A. HOLLÄNDER, *Phys. Rev.* Bd. 42, S. 379. 1932; A. LANGSETH, *ZS. f. Phys.* Bd. 77, S. 60. 1932; [J_1] = 2,8, [J_2] = $1,4 \cdot 10^{-40}$.

⁷ D. M. DENNISON u. J. D. HARDY, *Phys. Rev.* Bd. 39, S. 938. 1932.

HARDY $\approx 1,6$. Als Deutung wird die HUNDSche der Oszillation des Stickstoffatoms (Ziff. 60C) zwischen zwei gleichberechtigten Lagen zu beiden Seiten der Grundebene vorgeschlagen; die Aufspaltung hängt vom Verhältnis der Amplitudenkomponente parallel zur Figurenachse zur Pyramidenhöhe ab. Damit läßt sich sowohl das Verhalten der Intensitäten wie das der beiden Abstände erklären¹.

Es ergibt sich für $[J_1]$ 2,81 oder $2,84 \cdot 10^{-40}$ in guter Übereinstimmung mit dem vorigen, $[J_1]/[J_2] - 1 \approx -0,412$, also $[J_2] \approx 4,78 \cdot 10^{-40}$.

MORSE und ROSEN² berechnen als Abstand der Potentialminima (doppelte Pyramidenhöhe) 0,73 Å mit einem Potentialberg von $\frac{1}{4}$ Volt dazwischen.

Nach HARDY³ sind 1,9 und 2,2 μ „senkrechte“ Schwingungen, beide wahrscheinlich nicht Grundtöne, 1,5 μ entsteht aus Überlagerung mehrerer Banden.

ELLIS⁴ hat die Untersuchung der Ammoniakbanden bis weit ins Sichtbare durch die Untersuchung von Lösungen ausgedehnt und betont^{5, 6}, daß die Banden sehr genau einer Gleichung (83) Ziff. 48 genügen (er benutzt gegenüber MECKE etwas andere Konstanten) und so die Berechnung der Dissoziationsenergie $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H} - 118$ kcal gestatten, gegen 92 kcal thermochemisch. MECKE gibt nach ähnlicher Methode 140 kcal für NH_3 , 85 kcal für PH_3 , 80 für AsH_3 .

64. Tetraedermoleküle und -radikale: Methan, Tetrahalogenide, Sulfat-, Perchlorat-, Chromat-, Permanganat-Ion. Das Methanspektrum macht die größten Schwierigkeiten bei der Einordnung. Das Rotationsschwingungsspektrum ergibt nämlich⁷ drei Trägheitsmomente, aus (Tab. 50) $\omega_3 = [J] = 5,66 \cdot 10^{-40}$, aus ω_4 10,2, aus $\omega_4 + \omega_2$ $3,61 \cdot 10^{-40}$. Versuche von DENNISON⁸, das durch die Überlagerung zweier Serienformeln, bedingt durch die Anwesenheit von Elektronenmomenten zu erklären, sind wegen der Abwesenheit eines resultierenden Momentes (Diamagnetismus von NH_4) fehlgeschlagen, auch die Untersuchung der Symmetrieeigenschaften nach der neuen Quantenmechanik durch ELERT⁹ hat keine Erklärung gegeben. MOORHEAD¹⁰ hat bei einer Untersuchung der Gegend zwischen 1,6 und 2,5 μ mit hoher Dispersion bei zwei Banden, bei denen keine störende Überlagerung vorkommt, die Linienstruktur analysiert. Er erhält bei einer Bande in der Gegend von 2,2 μ (letzte in Tabelle 50) als Linienabstand $10,7 \text{ cm}^{-1}$, was $[J] = 5,17 \cdot 10^{-40}$ ergibt. In guter Übereinstimmung ergibt die Bande, deren Zentrum bei 1,6645 liegt ($2\omega_3$ in Tab. 50), $\Delta\nu = 10,4$, $[J] = 5,32 \cdot 10^{-40}$.

GUILLEMIN¹¹ hat als Erklärung der vorerwähnten Schwierigkeit ein Pyramidenmodell (Ziff. 60D) vorgeschlagen, und diese Auffassung wird durch Beobachtung¹² über die Depolarisation gestreuten Lichtes (Ziff. 39) nach HENRIS Auffassung gestützt. Dagegen spricht die Überzeugung der Chemiker und die Tetraederstruktur von CCl_4 usw. (s. weiter unten). MORSE¹³ hat darauf hingewiesen, daß man bei Annahme des Abstandes C—H für verschiedene Formen des Moleküls („dynamische Isomeren“) = $2 \cdot 0,75$ bzw. $\frac{3}{2} \cdot 0,75$ zu Werten von $[J]$ gelangt,

¹ *Nachtrag bei der Korr.*: H. J. UNGER, Phys. Rev. Bd. 43, S. 123. 1933. Theorie: E. FERMI, Atti dei Lincei (6) Bd. 16, S. 179. 1932.

² PH. M. MORSE u. N. ROSEN, Phys. Rev. Bd. 40, S. 1039 A. 1932; Bd. 42, S. 210. 1932.

³ J. D. HARDY, Phys. Rev. Bd. 40, S. 1039 A. 1932.

⁴ J. W. ELLIS, Journ. Frankl. Inst. Bd. 208, S. 507. 1929.

⁵ J. W. ELLIS, Trans. Faraday Soc. Bd. 25, S. 888. 1929.

⁶ *Nachtrag bei der Korr.*: G. JUNG u. H. GUDE, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 18, S. 380. 1932.

⁷ J. P. COOLEY, Astrophys. Journ. Bd. 62, S. 73. 1925.

⁸ D. M. DENNISON, Astrophys. Journ. Bd. 62, S. 84. 1925.

⁹ W. ELERT, ZS. f. Phys. Bd. 51, S. 6. 1928.

¹⁰ J. G. MOORHEAD, Phys. Rev. Bd. 39, S. 83. 1932.

¹¹ V. GUILLEMIN, Ann. d. Phys. Bd. 81, S. 173. 1926.

¹² J. CABANNES u. J. GAUZIT, Journ. de phys. et le Radium Bd. 6, S. 182. 1926; V. HENRI, Chem. Rev. Bd. 4, S. 189. 1927.

¹³ J. K. MORSE, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 14, S. 166. 1928.

die den COOLEYSchen sehr naheliegen. Vielleicht liegt die Erklärung der Anomalie auch hier, wie bei CO_2 (Ziff. 54), in einer Resonanzstörung (s. auch TELLER und TISZA, Ziff. 57). Das Ramanspektrum ist von DICKINSON, DILLON und RASETTI¹ untersucht. Sie finden nahe der Linie 3022,1, die wohl als ω_3 aufzufassen ist (bzw. als Q -Zweig) schwache, nahe beieinander liegende Linien, die sie als Rotationsschwingungslinien deuten. Das zugehörige Trägheitsmoment ist $5,17 \cdot 10^{-40}$. Interessant ist das Auftreten dieser Rotationsschwingungslinien überhaupt. Nach MANNEBACK² sollte ihre Intensität proportional sein zu

$$\frac{B}{\omega} (\alpha'_{||} - \alpha'_{\perp})^2,$$

(94'), Ziff. 50, also bei isotropen Molekülen $\alpha_{||} = \alpha_{\perp}$ verschwinden. Entweder geben auch isotrope Moleküle in höherer Näherung (höhere Potenzen von B/ω) diesen Effekt, was durch Weitertreiben der Rechnung und Intensitätsmessung entschieden werden muß, oder Methan ist nicht isotrop. Dasselbe Trägheitsmoment 5,17 ist von MECKE³ aus Banden bestimmt worden. Es entspricht $\nu_{35}^0 = 1,08 \text{ \AA}$.

Die folgende Tabelle gibt die Deutung der Ultrarotbanden nach DENNISON und ELLIS⁴, nach S. 259 des SCHAEFERSchen Buches.

Tabelle 50. Ultrarotbanden von Methan.

Deutung	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	$2\omega_4$	$2\omega_3$	$3\omega_3$	$\omega_4 + \omega_2$
$\omega_{\text{ber.}}$	(4217)	(1520)	3019	1304	2600	6030 ⁵	9045 ⁵	2824
$\lambda_{\text{ber.}}$		6,58			3,84	1,66	1,11	3,54
$\lambda_{\text{beob. COOLEY}}$	2,37		3,32	7,67	3,84			3,54
$\lambda_{\text{beob. ELLIS}}$	2,37					1,69	1,15	

Deutung	$\omega_3 + \omega_4$	$\omega_4 + \omega_1$	$\omega_3 + \omega_2$	$\omega_4 + 2\omega_3$	$\omega_2 + 2\omega_4$	$\omega_3 - \omega_4$	$2\omega_3 - \omega_4$
$\omega_{\text{ber.}}$	4313	5520	4530	7334	4124	1715	4726
$\lambda_{\text{ber.}}$	$\left. \begin{array}{l} 2,38 R \\ 2,32 Q \\ 2,26 P \end{array} \right\}$	1,80	2,20	1,36	2,42	5,85	2,12
$\lambda_{\text{beob. COOLEY}}$	2,32		2,20		2,42	5,8 ⁶	
$\lambda_{\text{beob. ELLIS}}$	$\left. \begin{array}{l} 2,37 \\ 2,32 \\ 2,26 \end{array} \right\}$	1,80	2,20	1,37	2,42		2,16

Doch betont SCHAEFER, daß ω_1 nur auf der Deutung von 1,80 als $\omega_4 + \omega_1$ beruht; diese letztere Bande kann aber auch als $\omega_3 + 2\omega_4$ (5627, 1,78 μ) gedeutet werden, dann ist ω_1 noch nicht bestimmt. Im Ramanspektrum erscheinen drei Linien, 2914,8; 3022,1 (ω_3), 3071,5; die erste ist weitaus am stärksten. Es wäre sehr erstaunlich, wenn ω_1 , das stark unsymmetrisch ist, im Ramaneffekt nicht auftreten würde, so daß die Angabe $\omega_1 = 4217$ wohl falsch ist. Andererseits können die drei Ramanlinien wohl nicht einfach gedeutet werden, da $\omega_2 \approx \omega_4$ und $2\omega_2 \approx \omega_3$ ist, also der Resonanzeffekt wie bei CO_2 eine große Rolle spielen wird.

CH_4 hat kein Dipolmoment⁷.

¹ R. G. DICKINSON, R. T. DILLON u. F. RASETTI, Phys. Rev. Bd. 34, S. 582. 1929.

² C. MANNEBACK, ZS. f. Phys. Bd. 62, S. 224. 1930.

³ R. MECKE, in „Molekülstruktur“, S. 30. Leipzig 1931.

⁴ J. W. ELLIS, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 13, S. 202. 1927.

⁵ ELLIS benutzt $3070 \nu - 55 \nu^2$.

⁶ W. W. COBLENTZ, Invest. of Infrared. Spectra Bd. I, S. 43. 1906.

⁷ R. SÄNGER, Phys. ZS. Bd. 27, S. 556. 1926.

Die Tetrahalogenide sind sicher tetraedrisch. Die Dipolmomente derer, die untersucht sind, nämlich CCl_4^1 und SnJ_4^2 , sind Null. WIERL³ hat die Elektronenbeugung (Ziff. 13) an CCl_4 , SiCl_4 , GeCl_4 , TiCl_4 , SnCl_4 , CBr_4 untersucht und in Übereinstimmung mit der Tetraederform gefunden.

SCHAEFER⁴ hat als erster die Zuordnung der ultraroten Banden und Streulinien von CCl_4 und SiCl_4 durchgeführt und gezeigt, daß die theoretische Formel ungefähr stimmt. Er gibt eine Deutung der einzelnen Absorptionsbanden, für die auf seine Arbeit hingewiesen sei.

In der folgenden Tabelle sind die beobachteten Ramanfrequenzen für die Halogenide der Form XY_4 mit den Formeln verglichen. Unter ber. ist zuerst die Rechnung von TRUMPY⁵ nach der Zentralkraftformel (108), Ziff. 60, dann die von UREY und BRADLEY⁶ nach der reinen Valenzkraftformel (109) (Ziff. 60 mit $\gamma_3 = 0$), dann die derselben Autoren mit ihrer vollständigen Formel angeführt.

Tabelle 51. Schwingungen der Tetrahalogenide.

Molekül	ω_1		ω_2		ω_3				ω_4			
	beob.	ber. Zentralk.	beob.	ber. Zentralk.	beob.	ber.		komb.	beob.	ber.		komb.
						Zentralk.	Valenzk.			Zentralk.	Valenzk.	
CCl_4^7	460	454	217	194	760—790	785	1168	771,2	315	300	299	316,6
SiCl_4^7	422	422	149	141	608	594	724	609,5	220	230	210	216,0
$\text{TiCl}_4^{5,8}$	386	386	119	110	491	471	552	482,0	139	157	164	166,2
$\text{SnCl}_4^{5,8}$	367	367	104	104	401	382	437	403,4	136	129	132	128,7
CBr_4^9	265		123		667		864,6	666,7	183		156,2	183,8
SnBr_4^5	220		64		279		309,0	279,0	88		87,4	88,0

Hierbei gleicht TRUMPY die Formel an alle vier Beobachtungen so gut wie möglich an, während UREY und BRADLEY aus ω_1 und ω_2 die Konstanten berechnen und dann den Vergleich für ω_3 und ω_4 durchführen.

Die Schwingung ω_3 ist bei CCl_4 aufgespalten; das ist wohl wieder eine Resonanzfrage^{10, 11}.

Tabelle 52. Abhängigkeit der Schwingungen von SiCl_4 von n nach UREY und BRADLEY.

n	ω_3	ω_4	a_0	δ	γ_3
5	607,3	222,1	$25,3926 \cdot 10^4$	$1,2420 \cdot 10^4$	$1,8584 \cdot 10^4$
6	608,3	219,1	25,6494	1,3815	1,5563
7	609,5	216,0	25,8321	1,4818	1,3387
8	610,0	214,5	25,9705	1,5574	1,1745
10	610,9	211,9	26,1670	1,6644	0,9431
beob.	608	220			

¹ Siehe Fußnote 7, S. 140.

² J. W. WILLIAMS u. R. J. ALLGEIER, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 49, S. 2416. 1927.

³ R. WIERL, Ann. d. Phys. (5) Bd. 8, S. 521. 1931. Weitere Lit. Ziff. 13.

⁴ CL. SCHAEFER, ZS. f. Phys. Bd. 60, S. 586. 1930; anders S. BHAGAVANTAM, Ind. Journ. of Phys. Bd. 5, S. 73. 1930.

⁵ B. TRUMPY, ZS. f. Phys. Bd. 66, S. 790. 1930.

⁶ H. C. UREY u. CH. A. BRADLEY jun., Phys. Rev. Bd. 38, S. 1969. 1931.

⁷ CL. SCHAEFER, ZS. f. Phys. Bd. 60, S. 586. 1930. CL. SCHAEFER und R. KERN, ZS. f. Phys. Bd. 78, S. 609. 1932.

⁸ P. DAURE, Ann. de phys. Bd. 12, S. 373. 1929.

⁹ A. DADIEU u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Wiener Monatshefte Bd. 57, S. 488. 1931.

¹⁰ G. PLACZEK, in „Molekülstruktur“, S. 98. Leipzig 1931; s. dagegen A. LANGSETH, ZS. f. Phys. Bd. 72, S. 350. 1931.

¹¹ Nachtrag bei der Korr.: Ramanspektrum von GeCl_4 : R. R. HAUN und W. D. HARKINS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 54, S. 3917. 1932; Intensitäten bei CCl_4 u. C_6H_6 : A. CARRELLI u. J. J. WENDT, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 236. 1932.

In die UREY-BRADLEYSche Rechnung geht der Abstoßungsexponent ein, doch hängt die Übereinstimmung nicht sehr von der gewählten Zahl ab (in der Tabelle 51 war $n = 7$ benutzt) (s. Tab. 52).

Die zur Rechnung benutzten Dimensionen sind die von WIERL mittels Elektronenbeugung bestimmten. Die Kraft zwischen den Eckatomen ergibt sich als gut mit der von LENNARD-JONES und DENT für die Kraft zwischen Gasatomen berechneten (Ziff. 94) übereinstimmend.

Die folgende Tabelle stellt die Messungen von WIERL und die Kraftkonstanten zusammen. In der dritten Spalte sind die Summen der benützten Ionenradien nach GOLDSCHMIDT¹ und PAULING² gegeben, multipliziert mit 0,93.

Tabelle 53. Größe und Kraftkonstanten der Tetrahalogenide.

Molekül	Abstand Eckatom- Kernatom nach WIERL	Σr		a_0 erg/cm ²	δ erg/cm ²	γ_3 erg/cm ²
		G.	P.			
CCl ₄ . . .	1,82	1,87	1,82	17,3771 · 10 ⁴	2,0735 · 10 ⁴	3,2553 · 10 ⁴
SiCl ₄ . . .	2,02	2,05	2,06	25,8321	1,4818	1,3387
TiCl ₄ . . .	2,21	2,28	2,32	22,7998	0,7194	0,9717
SnCl ₄ . . .	2,33	2,37	2,34	23,0638	0,9337	0,5718
CBr ₄ ³ . . .	1,95	2,00	1,95	13,9954	1,7684	2,3677
SnBr ₄ . . .	2,48	2,51	2,38	18,3407	0,6949	0,5450
GeCl ₄ . . .	2,10	2,09	2,18			

Die Abstände zwischen den Atomen wurden auch mittels Streuung von Röntgenstrahlen im Dampf gewonnen⁴. Man findet für CCl₄ für den Abstand C—Cl 1,83, berechnet aus dem Cl—Cl-Abstand von $2,99 \pm 0,03$ Å.

CBr₄ und CJ₄ im festen Zustand ergeben⁵ Tetraeder mit C—Br = 2,26 Å, C—J = 2,32 Å. Ferner finden sich Tetraeder bei SiJ₄⁵ (Abstand Si—J 2,46 Å), TiJ₄⁶, GeJ₄⁷, SnJ₄⁸ (Abstand Sn—J 2,63 Å) und TiBr₄⁶.

Die Reflektionsspektren der Sulfate, Chromate und Selenate wurden zuerst nach älteren Arbeiten von COBLENTZ⁹ und PFUND¹⁰ von SCHAEFER und SCHUBERT¹¹ systematisch durchgemessen und ihre Analogie hervorgehoben. Diese Messungen sind dann durch TAYLOR¹² für Perchlorat und Permanganat ergänzt. Es finden sich natürlich von Kation zu Kation Verschiedenheiten, die ganz analog den in Ziff. 62 für die Karbonate besprochenen sind; es kommt (infolge der räumlichen Tetraederanordnung gegenüber der ebenen CO₃-Anordnung) eine vom Kristall-

¹ V. M. GOLDSCHMIDT, Trans. Faraday Soc. Bd. 25, S. 253. 1929; s. auch Kap. 6, Ziff. 7.

² L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 49, S. 765. 1924.

³ L. BEWLOGUA, Phys. ZS. Bd. 32, S. 114, 265, 740. 1931; P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 31, S. 419. 1930.

⁴ H. MARK, Chem. Ber. Bd. 57, S. 1820. 1924; Zahlen nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, Erg.: Bd. II 2, S. 628.

⁵ Siehe dagegen E. RUMPF, Phys. ZS. Bd. 31, S. 791. 1930; Ann. d. Phys. Bd. 9, S. 704. 1931.

⁶ O. HASSEL u. H. KRINGSTAD, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 13, S. 1. 1931; Bd. 15, S. 274. 1932.

⁷ F. M. JÄGER, P. TERPSTRA u. H. G. K. WESTENBRINK, Proc. Amsterdam Bd. 28, S. 747. 1925.

⁸ H. MARK u. K. WEISSENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 1. 1923; H. OTT, ZS. f. Krist. Bd. 63, S. 222. 1926; R. G. DICKINSON, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 45, S. 958. 1923; ZS. f. Krist. Bd. 64, S. 400. 1926.

⁹ W. W. COBLENTZ, Invest. of infrared spectra. Washington 1905.

¹⁰ A. H. PFUND, Astrophys. Journ. Bd. 24, S. 19. 1906.

¹¹ CH. SCHAEFER u. M. SCHUBERT, Ann. d. Phys. Bd. 50, S. 283. 1916; ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 297. 1921.

¹² A. M. TAYLOR, Trans. Faraday Soc. Bd. 25, S. 830, 856, 860. 1929.

gitter bedingte Aufspaltung hinzu, die sich z. B. in¹ $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ in einer Deformation des Tetraeders äußert, so daß 3 O von S den Abstand 1,63, eines den Abstand 1,64 hat.

Für die Ramanspektren sehe man die Literatur bei KOHLRAUSCH, S. 218.

Die Analogie des Baues dieser Ionen wurde von SCHAEFER und SCHUBERT sowie TAYLOR auf Grund ihrer Mischkristallbildung erschlossen.

ROLAN² hat sie als Tetraeder angesetzt, die Kräfte als durch COULOMBSche Anziehung und Polarisierbarkeit bedingt angesehen und dementsprechend die Schwingungen berechnet, in genauer Analogie zu den KORNFELDSchen Untersuchungen bei CO_3^{2-} (s. Ziff. 62).

Endlich haben UREY und BRADLEY ihre Rechnungen auf SO_4^{2-} und ClO_4^- ausgedehnt, aber zu dem Glied mit r^{-n} noch ein COULOMBSches Glied, d. h. außer γ_3 noch additiv $\gamma_4 = \frac{4e'^2}{r_{12}^0}$ hinzugenommen. Hierbei zeigt sich als effektive Ladung des O $e' \approx 1 e_0$ (genauer 1,15 e), weder $e' = 0$ noch $e' = 2 e$ geben erträgliche Übereinstimmung.

Tabelle 54. Ramanspektren des Sulfat- und Perchlorat-Ions.

Ion	r_{0-0} (= r_{12}^0)	ω_1	ω_2	ω_3		ω_4		$\frac{e'}{e_0}$	a_0	δ_0	γ_3	γ_4
				beob.	ber.	beob.	ber.					
SO_4^{2-}	1,63 ³	980	451	1113	1127,8		592,4	0	63,4805 · 10 ⁴	11,5960 · 10 ⁴	3,3262 · 10 ⁴	0
					1113,6	620	618,9	1	60,6406	9,8922	2,4742	4,8278 · 10 ⁴
					1079,4		676,4	2	52,1209	4,7803	-0,0816	19,3111
ClO_4^-	1,60 ⁴	935	467	1121	1140,8		594,4	0	67,4150	16,3539	1,8239	0
					1125,4	634	623,3	1	64,4802	14,5714	0,9147	5,1044
					1096,3		672,7	2	55,6757	9,2240	-1,8131	20,4176

65. Benzol. Untersuchungen des Benzolmoleküls sind mittels Röntgenstrahlen⁵ und Elektronenstrahlbeugung⁶ vorgenommen worden. Während RUMPF für die Seite des Sechsecks 1,36 Å erhält, findet WIERL das Molekül mit Sicherheit eben oder fast eben, bei einem C—C-Abstand von $1,39 \pm 0,03$ Å. Ebenso hat K. LONSDALE⁷ im festen Kristall des Hexamethylbenzols $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ ein ebenes Modell mit einem Abstand von $1,42 \pm 0,03$ Å zwischen den Kohlenstoffatomen des Ringes gefunden, wobei eine Wellung unter 0,1 Å möglich bleibt. Beim festen Benzol läßt sich die Frage nicht mit Sicherheit entscheiden. Dampfdruckmessungen von DIETZ⁸ führen auf eine Symmetriezahl $6 \pm 0,5$ (Ziff. 69), was gegen das ebene Modell entscheidet.

Im ultraroten Spektrum ist es unmöglich, Feinstruktur der Banden zu erhalten; doch hat SILVERMAN⁹ mit hoher Auflösung an der 6,75-Bande drei Maxima gefunden, die er als *RQR*-Zweige deutet; *P*—*R* entspricht einem Trägheitsmoment von $[J] = 81 \cdot 10^{-10}$ cm. Eine Zusammenstellung der beobachteten Absorptionsbanden¹⁰ und Ramanlinien¹¹ ist in folgender Tabelle gegeben.

¹ L. VEGARD u. A. MAURSTAD, ZS. f. Krist. Bd. 69, S. 519. 1928.

² K. ROLAN, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 588. 1926.

³ Kristallgittermessung von L. VEGARD u. A. MAURSTAD, ZS. f. Krist. Bd. 69, S. 519. 1928.

⁴ Berechnet nach GOLDSCHMIDT u. PAULING.

⁵ L. BEWLOGUA, Phys. ZS. Bd. 32, S. 740. 1931; E. RUMPF, Ann. d. Phys. Bd. 9, S. 704. 1931.

⁶ R. WIERL, Ann. d. Phys. (5) Bd. 8, S. 521. 1921.

⁷ K. LONSDALE, Proc. Roy. Soc. London Bd. 123, S. 494. 1929.

⁸ V. DIETZ, Dissert. Johns Hopkins Un. 1932; V. DIETZ u. D. H. ANDREWS, Journ. Chem. Phys. Bd. 1, S. 62. 1933.

⁹ SH. SILVERMAN, Phys. Rev. Bd. 41, S. 486. 1932.

¹⁰ Die Absorptionslinien nach SCHAEFER-MATOSSI, S. 272; dort Literatur.

¹¹ Die Ramanlinien nach KOHLRAUSCH; dort Literatur.

· Tabelle 55. Schwingungen des Benzolmoleküls.

λ Abs. . .	— 12,95	12,45	11,8	10,3	9,78	8,67	7,8	7,25
ω Abs. . .	— 772	803	848	970	1022	1155	1280	1380
ω RAMAN .	605 —	—	849	991	—	1178	—	—
λ Abs. . .	6,75	6,25	5,5	4,9	4,4			
ω Abs. . .	1480	1600	1820	2040	2270			
ω RAMAN .		1584 1605				2460	2597	2617 2784
λ Abs. . .		3,30				2,72	2,486	2,188
ω Abs. . .		3030*				3660**	4020**	4560**
ω RAMAN .	2928 2947	3047 3060		3162 3185				
λ Abs. . .	1,688	1,45		1,179	1,1409	0,8744	0,7133	0,6060
ω Abs. . .	5930*	6880		8460	8760*	11430*	14016*	16495*

Die stärksten Linien sind fett gedruckt. Die mit einem Stern bezeichneten Banden lassen sich nach BARNES und FULWEILER¹ durch die Formel darstellen

$$\omega = 3085,8 \nu (1 - 0,01823 \nu).$$

Auch ELLIS² hat schon früher, wenn auch weniger genau, diese Serie gefunden und später³ noch weiter ($\lambda = 0,532 \mu$, $0,476 \mu$) ausgedehnt. Er deutet auch³ die mit zwei Sternen bezeichneten Linien als Kombinationsfrequenzen, und zwar $3660 = 605 + 3030$, $4020 = 991 + 3030$, $4560 = 1480 + 3030$ und gibt eine mögliche Deutung für eine weitere, oben nicht aufgeführte Linie bei 2,15 und das Gebiet um 1,45.

Vielleicht sind 2040 und 2270 Obertöne von 1020 und 1155.

Im ultravioletten Absorptionsspektrum ergeben sich zwei Frequenzen, 981,7 und 162⁴. Als Trägheitsmoment läßt sich aus der Feinstruktur $145 \cdot 10^{-40}$ schätzen.

Die Linien 849 und 2947 verschwinden in substituierten Benzolen, was entweder bedeutet, daß ein H-Atom für diese Schwingungen verantwortlich und gleichzeitig leichter ersetzbar ist⁵, oder daß nach RADA KOVIC⁶ diese Schwingungen an die Symmetrie des Moleküls gebunden sind.

In Ziff. 60 F wurden die Resultate der mechanischen Lösung der Schwingungsgleichungen verschiedener Benzolmodelle durch KETTERING, SHUTTS und ANDREWS⁷ besprochen; den Autoren scheint Modell Vb am besten zu entsprechen, Modell V ist eben, in Übereinstimmung mit den Elektronenbeugungsbefunden.

PLACZEK⁸ hat aber betont, daß für ein ebenes Modell und ebenso für ein solches, in welchem die H-Atome abwechselnd symmetrisch ober- und unterhalb des Kohlenstoffringes liegen, nur solche Frequenzen im Ramaneffekt auftreten dürfen, die nicht im Ultrarot erscheinen, und umgekehrt.

Bei Benzol sind aber viele Frequenzen in beiden vertreten, so daß die Symmetrie anders sein muß. Es wäre z. B. erlaubt, daß alle H-Atome ein ebenes Sechseck oberhalb des (evtl. ebenfalls ebenen Kohlenstoffsechseckes) bilden; das wäre wohl mit den Elektronenbeugungsversuchen verträglich (s. dagegen Ziff. 27).

¹ J. BARNES u. W. H. FULWEILER, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 49, S. 2034. 1927; Phys. Rev. Bd. 32, S. 618. 1928.

² J. W. ELLIS, Phys. Rev. Bd. 27, S. 298. 1926; Bd. 28, S. 25. 1926; Bd. 32, S. 906. 1928.

³ J. W. ELLIS, Trans. Faraday Soc. Bd. 25, S. 888. 1929.

⁴ V. HENRI, Journ. de phys. Bd. 3, S. 181. 1922; J. ERRERA u. V. HENRI, ebenda Bd. 9, S. 249. 1928; V. HENRI, La structure des molecules, S. 104 ff. Paris 1925.

⁵ A. DADIEU u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Phys. ZS. Bd. 30, S. 384. 1929; Wiener Ber. Bd. 138, S. 339, 607. 1929.

⁶ Siehe KOHLRAUSCH, S. 225.

⁷ C. F. KETTERING, L. W. SHUTTS u. D. H. ANDREWS, Phys. Rev. Bd. 36, S. 531. 1931.

⁸ G. PLACZEK, in „Molekülstruktur“, S. 100. Leipzig 1931.

PLACZEK hält die Identifikation der Schwingungen von KETTERING-SHUTTS-ANDREWS für falsch¹ und identifiziert 991 mit ω_5 . Die Gruppe der Schwingungen bei 3000 ist im wesentlichen² eine Valenzschwingung C—H.

66. Angenäherte Lösungen. α) Das Modell $Z-Y\langle\frac{X}{X}$ (Formaldehyd OCH_2 , S_2Cl_2 , OSCl_2 , Phosgen OCCl_2). Dieses Modell ist nach dem Valenzkraftsystem teilweise, nämlich unter Vernachlässigung der Deformationsschwingungen, von MATOSSI und ADERHOLD³ unter einigen Vereinfachungen behandelt worden. Es sei Z mit 1, Y mit 2, X mit 3 bezeichnet, die Kraftkonstante zwischen 1 und 2 mit a_0 , zwischen 2 und 3 mit a'_0 . Es ergibt sich angenähert

$$4\pi^2\omega_1^2 = \frac{a_0}{m_3} \frac{4 \frac{m_3^2}{m_1^2} \cos^2\alpha + 2 \frac{a'_0}{a_0}}{1 + 2 \frac{m_3}{m_1} \cos^2\alpha}. \quad (112)$$

Bei dieser Schwingung bleibt 2 in Ruhe, beide Atome 3 schwingen in gleicher Phase miteinander und in entgegengesetzter Phase von 1 ein und aus. Ferner

$$4\pi^2\omega_2^2 = \frac{2a_0}{m_2} \frac{\left(1 + \frac{m_2}{m_1}\right)^2 + 2 \frac{a'_0}{a_0} \cos^2\alpha}{1 + \frac{m_2}{m_1}}. \quad (112')$$

Die Atome 3 sind in Ruhe, 1 und 2 schwingen gegeneinander. Schließlich

$$4\pi^2\omega_3^2 = \frac{2a'_0}{m_3} \left(1 + \frac{2m_3}{m_1 + m_2} \cos^2\alpha\right). \quad (112'')$$

1 und 2 schwingen in Phase längs der Achse, die beiden Atome 3 schwingen in derselben Phase miteinander und in entgegengesetzter Phase zu 1, 2. Bei der Annäherung an 2 nähern sich auch die Atome 3 einander. Diese drei Schwingungen sind alle einfach, aktiv und unsymmetrisch. Nur wenn $Z = Y$, ist ω_2 fast inaktiv. Dann gibt es noch drei einfache Deformationsschwingungen; davon sind zwei aktiv und symmetrisch, eine schwach oder nicht aktiv und unsymmetrisch. Die Autoren geben noch eine andere Annäherungsrechnung unter Benutzung der Zentralkrafthypothese, aber für gleiche Massen.

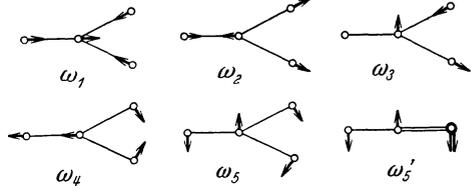


Abb. 26. Eigenschwingungen von OCH_2 nach MECKE (Molekülstruktur).

MECKE⁴ gibt etwas andere Formeln. Es gibt drei Valenz- und drei Deformationsschwingungen, alle aktiv und einfach (Abb. 26). Die von ADERHOLD und MATOSSI ω_1 und ω_3 genannten Schwingungen sind nicht getrennt, dafür gibt es eine dritte Valenzschwingung analog ω_1 in Wasser. Er gibt, mit $\frac{1}{\mu'} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ und $\frac{1}{\mu''} = \frac{1}{m_3} + \frac{2\cos^2\alpha}{m_2}$

$$(2\pi\omega_{1,2})^2 = \frac{a_0}{2\mu'} + \frac{a'_0}{2\mu''} \mp \sqrt{\left(\frac{a_0}{2\mu'} - \frac{a'_0}{2\mu''}\right)^2 + \frac{2a_0a'_0\cos^2\alpha}{m_2^2}}. \quad (113)$$

¹ Ebenso die von S. BHAGAVANTAM, Ind. Journ. of Phys. Bd. 5, S. 615. 1930.

² J. W. ELLIS, l. c.; D. H. ANDREWS, Phys. Rev. Bd. 36, S. 544. 1930.

³ F. MATOSSI u. H. ADERHOLD, ZS. f. Phys. Bd. 68, S. 683. 1931; H. NISI, Jap. Journ. of Phys. Bd. 6, S. 1. 1930.

⁴ R. MECKE, in „Molekülstruktur“, S. 47. Leipzig 1931.

Die dritte Valenzschwingung ist durch

$$(2\pi\omega_3)^2 = \frac{a'_0}{m_3} \left(1 + 2 \frac{m_3}{m_2} \sin^2 \alpha \right) \quad (113')$$

gegeben, zwei der drei Deformationsschwingungen durch

$$(2\pi\omega_4)^2 = 2\delta_0 \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right), \quad (2\pi\omega_5)^2 = 2\delta'_0 \left(\frac{1}{m_3} + \frac{2\sin^2\alpha}{m_2} \right). \quad (113'')$$

Das ultraviolette Absorptionsspektrum von Formaldehyd ist von HENRI und SCHOU¹ gemessen. Da $[J_1] < [J_2]$ ($[J_1]$ entspricht der Rotation um die C—O-Bindung), ist $[J_3] = [J_2] + [J_1] \approx [J_2]$ und die Formel des symmetrischen Kreisels gilt angenähert. Es ist $[J_1] = 1,38 \cdot 10^{-40}$; $[J_2] = 23 \cdot 10^{-40}$; die Abstände sind O—C 1,09 Å, C—H 1,3 Å, H—H 1,3 Å. Die Abstände OC, CH sind unter *Annahme* eines Winkels von 60° zwischen den beiden C—H-Valenzen gerechnet. Das Dipolmoment ist nicht bekannt. Als Schwingungsfrequenzen finden sie 1572 und 441.

DIEKE und KISTIAKOWSKI² ist es zum erstenmal gelungen, mit Hilfe sehr hoher Dispersion die vollständige Analyse der Struktur der Rotationsbanden eines nichtlinearen Moleküls auszuführen. Sie benutzen (vom Grundzustand ausgehende) Absorptionsbanden bei 3520 und 3390 Å. Es ergibt sich $[J_3] = 24,58 \cdot 10^{-40}$, $[J_2] = 21,63$, $[J_1] = 2,951 \cdot 10^{-40}$. Daraus folgt der H—H-Abstand zu 1,88 Å. Nimmt man den C—H-Abstand gleich 1,1 Å, so ergibt sich als Valenzwinkel 120° und C—O 1,21 Å; setzt man hingegen den Tetraederwinkel von 110° an, so wird C—H 1,15 Å und CO 1,19 Å, also in beiden Fällen etwas größer als gewöhnlich.

Ramanlinien³ sind bei 917, 1039, 1461, 1768, 2945 gefunden. MECKE⁴ deutet 2945 als $\omega_{1,3}$ (113), (113'), 1770 als ω_2 (113), die anderen drei als Deformationsschwingungen.

Schwefelchlorür⁵ SCl₂. Die Ramanfrequenzen 200, 247, 451 werden von ADERHOLD und MATOSI als Schwingung ω_3 , ω_1 , ω_2 gedeutet, (112''), (112), (112'), und ergeben

$$a_0 = 9,32 \cdot 10^4 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}, \quad a'_0 = 2,64 \cdot 10^4 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}, \quad \alpha = 44^\circ.$$

Die Kräfte sind also sehr schwach. Das Verhältnis der mittleren Kräfte nach KOHLRAUSCH (Ziff. 56) ist 2,4.

Thionylchlorid⁵ OSCl₂, Ramanfrequenzen 192, 282, 343, 443, 488, 1229. 192 als ω_3 (ber. 212), ω_1 488; ω_2 1229, die anderen unerklärt (drei Deformationsschwingungen?). Angesetzt a'_0 wie oben, ergibt

$$a_0 = 46,6 \cdot 10^4 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}, \quad \alpha = 76^\circ.$$

COCl₂ gehört auch noch in diese Gruppe.

β) Modelle Z—Y—X₃ (Methylchlorid, ClCH₃; Chloroform, HCCl₃ usw.). Alle Moleküle dieses Baues haben elektrische Momente, deren Werte in der Tabelle 56 gegeben sind. Sie sind in bezug auf ihren Bau mittels Röntgenstrahlen

¹ V. HENRI u. S. A. SCHOU, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 774. 1928; G. HERZBERG, Trans. Faraday Soc. Bd. 27, S. 379. 1932, hält das für einen angeregten Zustand.

² G. H. DIEKE u. G. B. KISTIAKOWSKY, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 18, S. 367. 1932.

³ Gemessen: N. N. PAL u. P. N. SEN GUPTA, Ind. Journ. of Phys. Bd. 5, S. 13. 1930; KOHLRAUSCH, S. 314; hier zum erstenmal gerechnet. *Nachtrag bei der Korrv.:* Fluoreszenz: G. HERZBERG u. K. FRANZ, ZS. f. Phys. Bd. 78, S. 720. 1932.

⁴ Siehe Fußnote 4, S. 145.

⁵ F. MATOSI u. H. ADERHOLD, ZS. f. Phys. Bd. 68, S. 683. 1931.

und Elektronenbeugung untersucht worden. DEBYE¹ hatte zuerst bemerkt, daß der Cl—Cl-Abstand in Chloroform CHCl_3 größer ist als in Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 . Das konnte entweder auf eine Dehnung des C—Cl oder auf eine Spreizung des Valenzwinkels $\angle \text{Cl} < \text{Cl}$ im Chloroform zurückgeführt werden. Die zweite Erklärung ergibt sich als wahrscheinlich, erstens weil der Vergleich des C—Cl-Abstandes bei H_2CCl_2 wo er direkt aus den Streuungsmessungen folgt², und bei CCl_4 , wo er aus dem Chlor-Chlorabstand infolge der Tetraedergestalt sicher berechnet werden kann, keinen merklichen Unterschied gibt (H_2CCl_2 $1,88 \pm 0,1$, CCl_4 $1,83 \pm 0,02$ gegen $1,90$ berechnet aus CHCl_3 unter Annahme des Tetraederwinkels). Ferner ist für CH_2Cl_2 der C—Cl-Abstand aus der direkten Abstandsmessung^{2,3} $1,86$ bis $1,88$ Å, während der Abstand Cl—Cl $3,16 \pm 0,06$ ³ bzw. $3,23$ ² einen C—Cl-Abstand von $1,98$ unter Annahme der Tetraederwinkel berechnen ließe. Zweitens sollten bei unveränderten Winkeln die Dipolmomente von H_3CCl und HCCl_3 die gleichen sein (im ersten Fall Ersatz von CH durch CCl im dipollosen CH_4 , im zweiten Ersatz von CCl durch CH im kompensierten CCl_4), das letztere hat aber experimentell ein kleineres Moment, das sich aber aus der mit Röntgeninterferenz bestimmten Anordnung unter Annahme des H_3CCl -Momentes gut berechnen läßt.

Dipolmoment von Chloroform, exp. $1,2 \cdot 10^{-18}$ est. E., ber. aus Tetraeder (= H_3CCl) $1,9 \cdot 10^{-18}$, ber. aus Röntgendimensionen $1,2 \cdot 10^{-18}$ (s. Ziff. 26).

Drittens⁴ läßt sich die Spreizung aus den Abstoßungskräften zwischen den Chloratomen verstehen, nicht aber eine Dehnung.

Als Winkel ergeben sich² CCl_4 $109,5^\circ$ (Tetraeder) CHCl_3 $116^\circ \pm 3$, CH_2Cl_2 124 ± 6 .

Die Feinstruktur der ultraroten Absorptionsspektren der Methylhalide ist von BENETT und MEYER untersucht worden⁵. Da es sich um symmetrische Kreisel handelt, gelten Formel (100) und die Überlegungen des Teiles β von Ziff. 57. Die einfache Linienfolge, die der Rotation um eine Achse senkrecht zur Verbindungslinie C—Halogen entspricht, ist nur bei H_3CF aufgelöst worden, mit $2B = 1,688$; $[J_2] = [J_3] = 32,8 \cdot 10^{-40}$. Vernachlässigt man die H-Atome, so ergibt das einen Abstand C—F = $1,65$ Å.

Außerdem sind Banden des zweiten, in β , Ziff. 57, beschriebenen Typs vorhanden. Allerdings geben nicht alle Banden dieser Art, die in einer gegebenen Verbindung auftreten, denselben Abstand der Maxima, wie es nach der Theorie sein sollte. Vielleicht ist das durch Überlagerung vorgetäuscht. Nimmt man die einfachsten, von BENETT und MEYER bestimmten Banden, mit einem Abstand der Maxima von $5,65$; $6,95$; $7,42$; $7,70$ für die vier Monohalogenide, so sollten diese Zahlen gleich $\left\{ \frac{1}{[J_1]} - \frac{1}{[J_2]} \right\} \cdot 55,4 \cdot 10^{-40}$ sein. Da $[J_1]$ der Rotation um die C—Halogen-Verbindungslinie entspricht, sollte es gleich dem Trägheitsmoment von Methan sein, wenn keine Spreizung oder Dehnung der C—H-Valenzen angenommen wird. Jedoch ergibt sich auf diese Weise für das Fluorid $10,8 = [J_2]$, während oben der dreifache Wert gefunden wurde; $10,8$ ergäbe einen unmöglich kleinen Wert für den Abstand C—F. Zwei Erklärungen sind möglich: Entweder die Deutung der Banden ist falsch, oder das Moment $[J_2]$ ist größer als in Methan (Spreizung oder Dehnung der C—H-Bindungen). Subtrahiert man den Fluorid-

¹ P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 30, S. 524. 1929; ZS. f. Elektrochem. Bd. 36, S. 614. 1930.

² L. BEWILOGUA, Phys. ZS. Bd. 32, S. 265. 1931.

³ R. WIERL, Ann. d. Phys. (5) Bd. 8, S. 521. 1931.

⁴ H. STUART, Phys. ZS. Bd. 32, S. 793. 1931.

⁵ W. H. BENETT u. CH. F. MEYER, Phys. Rev. Bd. 32, S. 888. 1928.

vom Chloridwert unter Annahme gleicher $[J_1]$ für beide, so erhält man für letzteres $[J_2] = 160$, einen viel zu hohen Wert. Andererseits gibt MECKE¹ eine vollständige Tabelle von vernünftigen Zahlen, die in die folgende Zusammenstellung aufgenommen sind, deren Ursprung aber nicht angegeben ist. Darin ist $[J_1]$ für alle vier Verbindungen in die engen Grenzen $4,80$ bis $4,70 \cdot 10^{-40}$ eingeschlossen, was beim Vergleich mit Methan $5,17 \cdot 10^{-40}$ ein geringes Schrumpfen (4%) oder Zusammensinken der C—H-Bindungen bedeutet. Wir hätten oben für das Fluorid ein $[J_1] = 7,5 \cdot 10^{-40}$ erhalten.

Tabelle 56. Bau von Molekülen YCX_3 .

Molekül	H ₃ CF	H ₃ CCl	CCl ₃	H ₃ CBr	HCBr ₃	H ₃ CJ	HCJ ₃
Elektrisches Moment · 10 ¹⁸ est. E.		1,86 ^{2,3} ; 1,89 ² ; 1,861 ⁴ ; 2,00 ⁵ ; 1,60 ⁶	1,27 ⁷ 1,18 ⁸	1,79 ⁵ 1,45 ⁶	0,99 ^{8,9}	1,61 ¹⁰ 1,62 ⁵ 1,35 ⁶	0,97 ⁸ 0,8 ⁹
Abstand Röntgen		C—Cl 1,8	Cl—Cl 3,10 Cl—Cl 3,04				3,56 ¹¹
Abstand Elektronen							
Abstand spektr. in Å	H—H 1,71 C—H 1,05 C—F 1,42	1,69 1,04 C—Cl (1,85)		1,70 1,04 C—Br (2,3)		1,70 1,04 (2,5)	
$[J_1]$	$4,81 \cdot 10^{-40}$	4,70		4,73		4,71	
$[J_2]$	$33,2 \cdot 10^{-40}$	(81)		(170)		—	

Neben den obenerwähnten komplizierten Banden hat MOORHEAD¹² noch andere untersucht. Auch sie ergeben einen verschiedenen Linienabstand für verschiedene Banden. Z. B. in CH₃Br 9,0; 8,1; 9,8 cm⁻¹, in CH₃J 9,5; 10,3; 10,3 cm⁻¹. Eine Deutung steht noch aus. Dasselbe gilt für die Analyse des Abstandes der Maxima der Doppelbanden (Umhüllenden). Zur Deutung der Ultrarot- und Raman-spektren ist es nötig, hier schon zu erwähnen, daß manche Frequenzen für bestimmte Gruppen charakteristisch sind. So treten (s. KOHLRAUSCH, S. 206) bestimmte Schwingungen stets bei Vorhandensein der CH₃-Gruppe auf und werden daher deren inneren Schwingungen zugewiesen. Die folgende Tabelle gibt die ultraroten Messungen von BENNETT und MEYER, zusammen mit den Ramanmessungen nach KOHLRAUSCH¹³ wieder; sie enthält auch die Deutung nach MECKE¹. MECKE gibt angenäherte Formeln für Valenzschwingungen; sei wieder im Molekül YCX₃ die Kraftkonstante zwischen Y und C α_0 , zwischen X und C α'_0 , die Massen der Reihe nach m_1 , m_2 , m_3 , der Valenzwinkel α .

Bezeichne ferner

$$\frac{1}{\mu'} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}; \quad \frac{1}{\mu''} = \frac{1}{m_3} + \frac{3 \cos^2 \alpha}{m_2},$$

¹ R. MECKE, in „Molekülstruktur“, S. 49. Leipzig 1931.

² E. BRETSCHER, Helv. Phys. Acta Bd. 2, S. 257. 1929; und schriftl. Mitteilung, siehe P. DEBYE, Nachtrag zu: Polare Moleküle.

³ O. FUCHS, ZS. f. Phys. Bd. 63, S. 824. 1930.

⁴ R. SÄNGER, Helv. Phys. Acta Bd. 3, S. 161. 1930.

⁵ P. C. MAHANTI, Phys. ZS. Bd. 31, S. 546. 1930.

⁶ S. O. MORGAN u. H. H. LOWRY, Journ. phys. chem. Bd. 34, S. 2385. 1930.

⁷ O. HASSEL u. A. H. UHL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 8, S. 187. 1930.

⁸ H. MÜLLER u. H. SACK, Phys. ZS. Bd. 31, S. 815. 1930.

⁹ C. P. SMYTH u. H. E. ROGERS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 52, S. 2227. 1930.

¹⁰ J. W. WILLIAMS, ZS. f. phys. Chem. Bd. 138, S. 75. 1928.

¹¹ M. L. HUGGINS u. B. A. NOBLE, Am. Min. Bd. 16, S. 519. 1931 (im Kristall).

¹² J. G. MOORHEAD, Phys. Rev. Bd. 39, S. 788. 1932.

¹³ F. DADIEU u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Wiener Ber. Bd. 139, S. 717. 1930; KOHLRAUSCH, S. 208.

so sind die Valenzschwingungen

$$(2\pi\omega_{1,2})^2 = \frac{a_0}{2\mu'} + \frac{a'_0}{2\mu''} \pm \sqrt{\left(\frac{a_0}{2\mu'} - \frac{a'_0}{2\mu''}\right)^2 + \frac{3\alpha_0\alpha'_0\cos^2\alpha}{m_2^2}}$$

$$(2\pi\omega_3)^2 = a'_0\left(\frac{1}{m_3} + \frac{3}{2} \frac{\sin^2\alpha}{m_2}\right) \text{ Doppelschwingung.}$$

In der folgenden Tabelle bedeutet \parallel , daß die Schwingung parallel zur Figuren-achse ist, \perp , daß sie wenigstens eine Komponente senkrecht dazu hat. Das ist aus der Feinstruktur erkennbar.

Tabelle 57. Schwingungen der Methylhalogenide.

Molekül								
H ₃ CF Ultrarot . .	1049	1200	1476	1476	2862	2965	2987	$a_0/2 = 25,2 \cdot 10^4$ erg/cm ²
								$a'_0/2 = 27,5 \cdot 10^4$
H ₃ CCl Ultrarot . .	732	1020	1355	1460	2880	2967	3047	$a_0/2 = 14,4 \cdot 10^4$
RAMAN	712	1098			2815	2955	3024	$a'_0/2 = 28 \cdot 10^4$
H ₃ CBr Ultrarot . .		957	1306	1451	2862	2973	3062	$a_0/2 = 10,3 \cdot 10^4$
RAMAN	594		1296			2956	3050	$a'_0/2 = 28 \cdot 10^4$
H ₃ CJ Ultrarot . .		885	1252	1446	2861	2971	3047	
RAMAN	522		1239	1416	2889	2947	3046	$a'_0/2 = 28 \cdot 10^4$
Schwingungs- richtung	\parallel	\perp	\parallel	\perp	\parallel	\parallel	\perp	
Deutung	ω_2	Def.	Def.	Def.		ω_1	ω_3	

Entsprechend enthält die folgende Tabelle Ramanspektren¹ von Chloroform und Bromoform und ihre Deutung nach MECKE^{2,3}.

Tabelle 58. Ramanspektren von Chloroform und Bromoform⁴.

HCCl ₃	261	366	667	761	1216 (1445)	3018 (3072)	$a_0/2 = 25,7 \cdot 10^4$; $a'_0/2 = 15,8 \cdot 10^4$
HCBBr ₃	154	222	539	655	1144 (1437)	3021	$a_0/2 = 25,7 \cdot 10^4$; $a'_0/2 = 13,3 \cdot 10^4$
Deutung	Def.	Def.	ω_1	ω_3	Def.	ω_2	

Es sei darauf hingewiesen, daß sich a_0 in dieser Tabelle auf die Bindung C—H, in Tab. 57 auf die Bindung C—Halogen bezieht.

67. Spektren und Bau organischer Moleküle. Es ist schon lange bemerkt worden, daß sich bestimmte Banden in den Spektren der verschiedensten organischen Moleküle wiederholen. Solche Banden sind dann bestimmten Gruppen zugeschrieben worden. Als erster hat JULIUS⁵ eine Absorption um 3μ (später genauer $3,4 \mu$) mit dem Vorhandensein einer CH₃- oder CH₂-Gruppe zusammengebracht, nachdem für das kürzeste Ultrarot eine ähnliche Feststellung schon von ABNEY und FESTING⁶ gemacht war. Ähnliche Untersuchungen sind dann von COBLENTZ⁷, RANSOHOFF⁸ (Alkohole), PUCCIANI⁹ (aliphatische Verbindungen,

¹ Literatur bei KOHLRAUSCH, S. 305 u. 308.

² R. MECKE, l. c. S. 47, 48, 54.

³ *Nachtrag bei der Korr.*: Ultrarotabsorption von CH₃J: J. STRONG u. S. C. WOO, Phys. Rev. Bd. 42, S. 267. 1932. Ramanspektrum von SiHCl₃, CHFCl₂, CF₂Cl₂: C. A. BRADLEY, Phys. Rev. Bd. 40, S. 908. 1932. Äthylhalide: P. C. CROSS u. FARRINGTON DANIELS, Journ. Chem. Phys. Bd. 1, S. 48. 1933.

⁴ a_0 und a'_0 aus ω_2 und ω_3 mit $\alpha = 70^\circ$ berechnet; für ω_1 würde sich 750 und 640 ergeben.

⁵ H. JULIUS, Verh. Kon. Akad. v. Wetensch. Amst. Bd. 1, S. 1. 1892.

⁶ W. ABNEY u. E. R. FESTING, Phil. Trans. Bd. 172, S. 887. 1881.

⁷ W. W. COBLENTZ, Invest. of infrared spectra. Carn. Inst. Washington 1905—1908.

⁸ M. RANSOHOFF, Dissert. Berlin 1896.

⁹ L. PUCCIANI, Phys. ZS. Bd. 1, S. 49, 494. 1900; Nuov. Cim. Bd. 11, S. 241. 1900; s. auch B. DONATH, Wied. Ann. Bd. 58, S. 609. 1896.

Benzolderivate), IKLÉ¹ (Methyl- und Äthylhalogenide und -alkohole), WENIGER² (Alkohole, Säuren, Aldehyde und Ester) angestellt worden.

In neuerer Zeit haben besonders ELLIS, LECOMTE, BONINO und BELL das Problem wieder aufgenommen. ELLIS hat besonders die Schwingungen untersucht, die der CH-Gruppe (nicht CH₃ oder CH₂) zuzuschreiben sind, und hat mehrere der so gefundenen Banden als Obertöne bzw. Kombinationstöne gedeutet³ (s. auch Ziff. 64). Messungen von LECOMTE⁴ und BONINO⁵ erstrecken sich auf Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Halogenide und geben auch die Absorptionskoeffizienten κ .

Tabelle 59. Wellenlänge und Stärke der C—H-Absorption nach BONINO 1929.

	λ in μ	κ_{ber}	κ_{exp}
Methan ⁶ CH ₄	3,31		
Äthan ⁶ (CH ₃) ₂	3,39		
Butan ⁶ CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	3,42		
Hexan ⁶ CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	3,43		
Heptan ⁴ CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	3,4		
Methylalkohol ⁴ CH ₃ OH	3,25	26,5	25,9
Äthylalkohol ⁴ CH ₃ CH ₂ OH	3,40	35,1	33,3
Propylalkohol ⁴ CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	3,40	39,7	35,1
Butylalkohol ⁴ (CH ₃ (CH ₂) ₃)OH	3,40	44	46
Hexylalkohol ⁴ CH ₃ (CH ₂) ₅ OH	3,40	50,4	49
Heptylalkohol ⁴ CH ₃ (CH ₂) ₆ OH	3,40	53	59

$\lambda = 3,25$ entspricht der Wellenzahl 3070, $\lambda = 3,43$ der Wellenzahl 2940.

Ein gewisser Einfluß des Baues auf diese Schwingung scheint vorhanden, so setzen Doppelbindungen die Wellenlänge herab, ebenso scheint sie für das C—H in Benzol kleiner.

Mit OH wird eine Schwingung bei 3μ verbunden (WENIGER, LECOMTE, SAPPENFIELD⁷, s. a. HONEGGER⁸, SMITH und BOORD⁹), mit den aliphatischen Ketonen eine solche bei $5,9 \mu$ (LECOMTE).

Die Untersuchung der Amine durch BELL¹⁰, SALANT¹¹ und ELLIS¹² hat gezeigt, daß bei primären ($R-NH_2$) und sekundären ($\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \rangle NH$) Absorptionsbanden bei $2,98-3,05 \mu$ und $6,2 \mu$ auftreten, bei tertiären ($\begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix} \rangle N$) aber nicht, wo R ein

¹ M. IKLÉ, Phys. ZS. Bd. 5, S. 271. 1904.

² W. WENIGER, Phys. Rev. Bd. 31, S. 388. 1910.

³ J. W. ELLIS, Science Bd. 54, S. 315. 1922; Phys. Rev. Bd. 23, S. 48. 1924; Bd. 27, S. 298. 1926; Bd. 32, S. 906. 1928; Bd. 33, S. 27. 1929; Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 8, S. 1. 1924; Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 13, S. 202. 1927; Trans. Faraday Soc. Bd. 26, S. 888. 1929.

⁴ J. LECOMTE, Thèses Paris 1924; C. R. Bd. 178, S. 1530, 1698, 2073. 1924; Bd. 180, S. 825, 1481. 1925; Bd. 183, S. 27. 1926; Trans. Faraday Soc. Bd. 25, S. 864. 1929; Spectre infrarouge. Paris 1930.

⁵ G. B. BONINO, Gazz. Chim. It. Bd. 53, S. 555, 575, 583. 1923; Bd. 54, S. 472. 1924; Bd. 55, S. 335, 341, 576. 1925; Bd. 56, S. 286, 292, 296. 1926; Trans. Faraday Soc. Bd. 25, S. 876. 1929.

⁶ W. W. COBLENTZ, l. c.

⁷ J. W. SAPPENFIELD, Phys. Rev. Bd. 33, S. 37. 1929.

⁸ P. HONEGGER, Dissert. Zürich 1926.

⁹ A. W. SMITH u. C. E. BOORD, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 48, S. 1512. 1926.

¹⁰ F. K. BELL, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 47, S. 2192, 3039. 1925; Bd. 48, S. 813, 818. 1926; Bd. 49, S. 1837. 1927.

¹¹ E. O. SALANT, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 12, S. 74. 1926; Nature Bd. 119, S. 926. 1927.

¹² J. W. ELLIS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 49, S. 347. 1927; Bd. 50, S. 685. 1928; für S—H s. ebenda S. 2113.

organisches Radikal ist. Daraus schloß SALANT, daß diese Banden für die N—H-Bindung charakteristisch sind, ebenso wie ELLIS aus dem Fehlen der 3,4 μ -Bande in CCl_4 auf ihren Ursprung in CH schloß.

Die Intensitäten sind zuerst von HENRI¹ studiert und als additiv (d. h. proportional der Zahl der CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppen) behandelt worden. Doch stimmt das nicht mit der Erfahrung, und BONINO hat folgende Formel vorgeschlagen:

$$\kappa_2 - \kappa_1 = C \log \frac{n_2}{n_1},$$

wo κ der Absorptionskoeffizient im Maximum, n die Zahl der CH-Bindungen ist und C von der Verbindung abhängt.

Tabelle 60. Intensitätskonstante von CH-Bindungen.

Verbindung	Gesättigte Kohlenwasserstoffe	Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	Alkohole	Ketone
C	46,0	22,6	14,27	6,15

Diese Tabelle steht in SCHAEFER-MATOSI S. 281. BONINO gibt für Alkohole 44; mit dieser Zahl hat er die Spalte $\kappa_{\text{ber.}}$ der Tabelle 59 erhalten. Doch hängt die Absorption (d. h. C) sogar von den Einzelheiten der Struktur ab, so hat z. B. BELL gezeigt², daß die Absorption für Dibutyl- und Diisobutylkarbonate $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_2\text{CO}_3$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{CO}_3$, verschieden ist.

Während die kurzen Wellenlängen von der Struktur im wesentlichen unabhängig sind, werden die langen dadurch stark beeinflußt. So verschiebt sich nach LECOMTE das Maximum der Absorption, das bei primären Alkoholen bei $\lambda = 9,7 \mu$ liegt, zu 9,1 in sekundären, zu 8,5 in tertiären, während bei 9,7 nur schwache Banden bleiben.

Ähnlich wie im Ultraroten liegt die Sachlage beim Ramaneffekt³. Es scheint nicht nötig, hier Tabellen zu geben, da ja die Übereinstimmung zwischen den beiden schon besprochen worden ist. Doch ist das von seiten des Ramaneffektes verfügbare Material wesentlich größer und im allgemeinen auch genauer. Die Deutung im obigen Sinn ist besonders von DADIEU-KOHLRAUSCH⁴, aber auch von DAURE⁵ vorgenommen worden. KOHLRAUSCH (Buch S. 150) gibt folgende Erfahrungssätze an:

Den einzelnen Bindungsarten lassen sich bestimmte Frequenzbereiche zuordnen (siehe auch ANDREWS⁶).

Die inneren Schwingungen der Atomgruppen bleiben in verschiedenen Molekülen in erster Näherung erhalten.

Insbesondere⁶ wird der aliphatischen C—H-Bindung eine Wellenzahl 2930, der aromatischen 3050 zugeordnet. Keine andere einfache Bindung gibt Frequenzen über 1800, die C—C-Bindung solche < 1200 . Das liegt daran, daß keine

¹ V. HENRI, Etudes de photochimie. Paris 1919.

² F. K. BELL, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 2940. 1928.

³ *Nachtrag bei der Korrr.*: Neueste Arbeiten: Naphthalinderivate: S. ZIEMECKI, ZS. f. Phys. Bd. 78, S. 123. 1932; SbCl_3 , HSbCl_6 , H_2SnCl_6 , Li_2SnCl_6 , MgSnCl_6 ; O. REDLICH, T. KURZ u. R. ROSENFELD, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 19, S. 231. 1932; Nitrate, Sulfide: V. N. THATTE u. A. S. GANESAN, Phil. Mag. Bd. 14, S. 1070. 1932; Bd. 15, S. 51. 1933; Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2J_2 , PbCl_3 , AsCl_3 , AsBr_3 , SbCl_3 , CdJ_2 ; H. BRAUNE u. G. ENGELBRECHT, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 19, S. 303. 1932; $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ -Halogen: K. W. F. KOHLRAUSCH, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 18, S. 61. 1932; er findet bei freier Drehbarkeit Verdopplung der Linien.

⁴ Zusammengefaßt: A. DADIEU u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Chem. Ber. Bd. 63, S. 251, 1657. 1930.

⁵ P. DAURE, Thèses. Paris 1929; Ann. d. phys. Bd. 12, S. 375. 1929.

⁶ Siehe auch D. H. ANDREWS, Chem. Rev. Bd. 5, S. 533. 1928; Phys. Rev. Bd. 34, S. 1626. 1929; Bd. 36, S. 544. 1930.

einfache Bindung abnorm stark ist und nur das leichte Wasserstoffatom mit dieser Bindungsstärke so schnell schwingen kann. Dagegen gibt C=C Wellenzahlen von 1200 bis 1800, die dreifache C≡C-Bindung solche von 1800 bis 2600.

KOHLRAUSCH betrachtet auch die kleineren Verschiebungen, die den Einfluß der anderen im Molekül vorhandenen Massen darstellen. Er benutzt das Auftreten bestimmter Ramanfrequenzen zu Schlüssen über das Auftreten bestimmter Bindungsarten in Molekülen, deren Konstitution unsicher scheint.

68. Theoretisches. Will man vom theoretischen Standpunkt die in der vorigen Ziffer besprochenen Resultate beurteilen, so hat man zwei Fragen zu unterscheiden:

α) Sind die quasielastischen Kräfte, die zwischen den beiden durch Valenzstriche verbundenen Partnern $A-B$ herrschen, dieselben, gleichgültig, in welcher weiteren Kombination die Gruppe auftritt, also gleich in $X-A-B$ und $Y-A-B$?

β) Wenn die erste Frage mit ja beantwortet ist, ist es mechanisch möglich, daß auch die Schwingungsfrequenzen gleich bleiben?

Bei der Beantwortung der ersten Frage muß man zwischen vergleichbaren und nichtvergleichbaren Molekülen unterscheiden. Zu den ersteren seien alle normalen organischen Moleküle gerechnet, zu den letzteren z. B. freie Radikale oder anorganische Moleküle. Um die letztere Gruppe gleich zu erledigen, folgt aus dem Vergleich der Spektren von H_2O und OH , von CO , CO^+ und CO_2 , daß in den Radikalen gewöhnlich sowohl die Abstände verkürzt als auch die Kräfte verändert sind. Es scheint dem Referenten zweifelhaft, ob man etwa die Bindung in Kohlenoxyd CO und der Karbonylgruppe $-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array}$ vergleichen kann. Da-

gegen sprechen, ganz abgesehen von den Resultaten der Kraftberechnungen in den Spektren, viele Gründe dafür, daß das Verhalten einer C-H-Bindung z. B. wenig davon abhängt, was sonst an dem gleichen Kohlenstoffatom hängt, sobald nur alle Valenzen gesättigt sind. Natürlich ist das nur nach der Valenzkrafttheorie, nicht mit Zentralkräften streng möglich.

Tatsachen, die sich nicht direkt auf die Kräfte beziehen, sind: Die bekannte Additivität der Verbrennungswärmen (Artikel GRIMM-WOLF) spricht dafür, daß die Energie, mit der eine Bindung zusammenhält, nur von dieser abhängt; dann ist aber der Schluß auf die Gleichheit der Kräfte sehr plausibel¹. Allerdings ist diese Additivität nicht genau (s. Ziff. 34), und insofern sind auch Kraftunterschiede zu erwarten.

Die Additivität der Molrefraktion spricht für die Konstanz des Verhaltens der Elektronen, die mit einer Bindung verknüpft sind und, da diese Elektronen auch die Bindung selbst vermitteln (Artikel HUND), auch für die Konstanz der Kraft.

In den Fällen, wo sich die Messung durchführen läßt, bleiben die Abstände erhalten (C-C-Abstand in Diamant und in Kohlenwasserstoffketten, Ziff. 10), C-Cl-Abstand in H_3CCl und CCl_4 , Ziff. 66). Die Untersuchung der Additivität der Dipolmomente (Ziff. 26) macht allerdings in der Bejahung der Behauptung gewisse Vorbehalte nötig, insofern die Influenzwirkung (Ziff. 28) und Verbiegung (Ziff. 66) möglicherweise auch die Kräfte ändert.

Die Fälle, in denen im vorhergehenden die Kraftkonstante aus dem Spektrum eines komplizierten Moleküls zahlenmäßig berechnet ist, machen noch so viele Voraussetzungen nötig, daß das Resultat nicht sehr zwingend erscheint.

Über den Ansatz von ANDREWS, nach dem alle einfachen Bindungen etwa dieselbe Stärke, doppelte bzw. dreifache die doppelte bzw. dreifache Kraft-

¹ A. DADIEU u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Chem. Ber. Bd. 63, S. 251. 1930.

konstante haben, ist schon in Ziff. 56 gesprochen worden. Er ist größenordnungsmäßig richtig, wenn man die gewöhnlich in organischen Molekülen vorkommenden Atome betrachtet, doch beim Versuch, eine ganz allgemeine Regel daraus zu machen, fallen manche Moleküle (Se_2 !) ganz heraus. Zum zweiten Teil ist zu bemerken, daß nach FAJANS¹ die Dissoziationsarbeit der Doppelbindung $\text{C}=\text{C}$ weniger als das zweifache derjenigen der $\text{C}-\text{C}$ -Bindung, die Dissoziationsarbeit von $\text{C}\equiv\text{C}$ weniger als das dreifache der einfachen Bindung beträgt; das fordert auch die chemische Erfahrung.

Die zweite Frage ist wesentlich schwerer zu beantworten. Vom prinzipiellen Standpunkt ist klar, daß man immer nur von Schwingungen des ganzen Moleküls reden kann.

Nimmt man als einfachsten Fall eine Kette von n gleichen, durch Federn verbundenen Atomen, so hat man nicht etwa (für jede Schwingungsrichtung zwei transversale, eine longitudinale) n Schwingungsmöglichkeiten gleicher Frequenz. Sondern diese n Schwingungen sind über ein breites Intervall verteilt. Die kürzeste tritt auf, wenn die Teilchen abwechselnd entgegengesetzte Phasen haben

$$4\pi^2\nu^2 = \frac{2a}{m} \left(1 - \cos \pi \frac{n-1}{n}\right)$$

und ist daher bei genügend langer Kette von n unabhängig, die langsamste aber ist der Grundton der Kette mit

$$4\pi^2\nu^2 = \frac{2a}{m} \left(1 - \cos \frac{\pi}{n}\right),$$

also bei langer Kette $\propto \frac{a}{m} \left(\frac{\pi}{n}\right)^2$.

Man wird demnach erwarten, daß nur die kürzesten Schwingungen von der Kettenlänge unabhängig sind, und auch das nur, wenn diese lang ist. Bei wirklichen Molekülen liegt die Sache etwas anders. Was die CH - (oder OH - oder NH -) Bindung betrifft, so hat schon ANDREWS hervorgehoben, daß der Einfluß der angehängten Teile nur in der Form $1/m_{\text{H}} + 1/m_{\text{X}}$ zum Ausdruck kommt, also in ν höchstens einige Prozent ausmacht.

Eine Untersuchung von LEWIS² zeigt ferner als wahrscheinlich, daß bei der Koppelung von Oszillatoren mit beträchtlich verschiedener Schwingungszahl die gegenseitige Verstimmung nicht groß ist. Wenn man nun eine zickzackförmige Kette $-(\text{CH}_2)_n-$ hat, so wird man die stärkste ultrarote Absorptionsbande erhalten, wenn alle auf einer Seite der Kettenebene liegenden H gleichzeitig ein- und die auf der anderen Seite liegenden ausschwingen. Diese Frequenz wird nahezu gleich der entsprechenden in Methan sein und ziemlich von der Kettenlänge unabhängig; eine andere Möglichkeit scheint zu sein, daß beide an einem C-Atom sitzenden H nach innen, die am nächsten C sitzenden nach außen schwingen. Ob diese beiden Schwingungsarten genügend zusammenfallen, daß sie bisher spektroskopisch nicht getrennt sind, ist unbekannt. Bei roher Überlegung sollte man erwarten, daß im Ramaneffekt diese Schwingungen unwirksam sind und an ihre Stelle diejenige tritt, bei der alle H-Atome im Takt ein- und ausschwingen, die also etwas verschiedene Frequenz haben sollte.

Bei Schwingungen des H in der OH -Gruppe reicht wohl die Überlegung von ANDREWS aus.

Viel schwieriger ist es, sich die Verhältnisse etwa bei $\text{C}-\text{C}$ u. dgl. zurechtzulegen. Hier sollte wegen der elektrischen Symmetrie keinerlei ultrarote Absorption vorliegen oder höchstens schwache durch Koppelung mit einer unsym-

¹ K. FAJANS, Chem. Ber. Bd. 53, S. 643. 1920.

² A. B. LEWIS, Phys. Rev. Bd. 36, S. 568. 1930.

metrischen Bewegung der H-Atome, dagegen sollte diese Schwingung sich im Ramaneffekt zeigen. Allerdings sollte sie hier von der Kette abhängen, etwa in der Weise, wie es oben für die einfache Kette besprochen worden ist. Man hat endlich die komplizierteren Schwingungsformen einschließlich der Biegungsschwingungen zu untersuchen. Hier hat KOHLRAUSCH wahrscheinlich gemacht, daß man etwa die Schwingungen in CH_3-CH_3 als eine Überlagerung der „inneren Schwingungen“ von CH_3 und der Schwingungen der CH_3 -Gruppen gegeneinander ansehen kann. Solange die entsprechenden Frequenzen sehr verschieden sind, ist das wohl richtig. In den von ihm gegebenen Beispielen CH_3-Cl usw. ist das wahrscheinlich genügend der Fall.

MECKE¹ hat die Berechtigung dieser Überlegungen mittels eines Näherungsverfahrens dargetan².

69. Thermodynamische Eigenschaften. Chemische Konstante. Alle thermodynamischen Eigenschaften eines Gases können aus seiner freien Energie abgeleitet werden. Diese freie Energie zerfällt [wenigstens in erster Näherung, d. h. unter Vernachlässigung der Wechselwirkungsglieder in (73), Ziff. 47] in drei Summanden, die sich auf Translation, Rotation und Schwingung beziehen. Der Rotationsanteil ist

$$e^{-\frac{F_{\text{rot.}}}{kT}} = \sum g_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} \quad (114)$$

und kann vollkommen ausgewertet werden, sobald alle Spektraltermine des Rotationsspektrums und ihr Gewicht bekannt sind; bei genauerer Rechnung ist auch noch die Wechselwirkung mit der Schwingung hinzuzunehmen. Die spezifische Wärme folgt aus:

$$C_{\text{rot.}} = -\frac{\partial}{\partial T} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{F_{\text{rot.}}}{T}. \quad (114')$$

Wasserstoff ist infolge seines kleinen Trägheitsmomentes der einzige Stoff, bei dem sich eine genügend tiefe Temperatur erzielen läßt, um Abweichungen von dem gleich zu besprechenden klassischen Wert zu erzielen³. In diesem Fall ist es DENNISON⁴ gelungen, volle Übereinstimmung mit der Rechnung aus den Spektraltermen zu erlangen, indem er berücksichtigt, daß zwei Formen, Ortho- und Parawasserstoff, im Gas vorhanden sind, charakterisiert durch ungerade oder gerade Rotationsquantenzahlen, die infolge geringer Umwandlungsgeschwindigkeit auch bei tiefer Temperatur in dem Verhältnis 1 : 3 stehen, das dem Gleichgewicht bei hoher Temperatur entspricht.

Bei allen anderen Gasen ist die Temperatur stets genügend hoch, um quasi-klassisch rechnen zu können. Man erhält dann für geradlinige Moleküle $C_{\text{rot.}} = \frac{2}{3}R$, für nichtgeradlinige $C_{\text{rot.}} = \frac{3}{2}R$ und hat so ein weiteres Mittel, über die Form des Moleküls zu entscheiden, wenn es gelingt, den Schwingungsanteil der spezifischen Wärme zu eliminieren, was bei einfachen Molekülen entweder mit Hilfe seiner Temperaturabhängigkeit oder einer optisch erreichten Kenntnis der Frequenzen unter Zugrundelegung der EINSTEINSCHEN Formel für die spezifischen Wärmen möglich ist. Auf diese Weise läßt sich die Linearität von CO_2 , die Nicht-linearität von H_2O wahrscheinlich machen (s. Ziff. 54, 61).

¹ R. MECKE, in „Molekülstruktur“. Leipziger Vortr. 1931.

² Nachtrag bei der Korr.: W. D. HARKINS u. R. R. HAUN (Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 54, S. 3920. 1932) betonen, daß die Schwingungen der Endgruppen (z. B. C—Cl) langer Moleküle vom Rest des Moleküls nahe unabhängig sind.

³ A. EUCKEN, Berl. Ber. 1912, S. 141.

⁴ D. M. DENNISON, Proc. Roy. Soc. London Bd. 115, S. 483. 1927; F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 42, S. 93. 1927.

Da im Gleichgewicht zweier Phasen reiner Stoffe die freien Energien bei konstantem Druck, F_p , für beide Phasen, genommen pro Mol, gleich sind (vgl. ds. Handb. Bd. IX), läßt sich aus einer Messung des Sublimationsdruckes die freie Energie des Gases berechnen, wenn die des festen Stoffes bekannt ist. Die erstere ist nun theoretisch für ein ideales Gas

$$\frac{F_p}{RT} = \frac{E_0}{RT} + \ln p - \frac{C_p}{R} \ln T + \sum \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) - 2,303 j. \quad (115)$$

Hier ist C_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck, die Summe ist über alle inneren Eigenschwingungen zu erstrecken, und j ist die chemische Konstante.

Theoretisch ist, wenn p in Atmosphären ausgedrückt wird, für ein lineares Molekül

$$\left. \begin{aligned} j &= \log \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}}{h^3} + \log \frac{8\pi^2 k [J]}{h^2} + \log \frac{g}{\sigma} \\ &= -1,587 + \frac{3}{2} \log M + 38,402 + \log [J] + \log \frac{g}{\sigma}, \end{aligned} \right\} \quad (116)$$

für ein nichtlineares Molekül

$$\left. \begin{aligned} j &= \log \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}}{h^2} + \log \frac{(8\pi k)^{\frac{3}{2}} \sqrt{[J_1][J_2][J_3]}}{h^3} + \log \frac{g}{\sigma} \\ &= -1,587 + \frac{3}{2} \log M + 57,603 + \frac{1}{2} \log [J_1][J_2][J_3] + \log \frac{g}{\sigma}. \end{aligned} \right\} \quad (116')$$

In diesen Ausdrücken rührt der erste Teil von der Translation her, M ist das (übliche) Molekulargewicht; der Rest rührt von der Rotation her, $[J]$ bzw. $[J_1]$, $[J_2]$, $[J_3]$ sind die Trägheitsmomente. Nach der neuen Quantentheorie kommt zu (116') noch $\log \sqrt{\pi} = 0,2486$ hinzu (im SCHOTTKYSCHEN Buch schon berücksichtigt, ebenso in Tab. 61 nach EUCKEN).

Die Einführung des letzten Gliedes ist neueren Datums; σ ist die sog. Symmetriezahl des Moleküls¹. Diese gibt an, wieviel untereinander identische Lagen das Molekül annehmen kann. Damit ist folgendes gemeint: Wenn wir uns einen individuellen Punkt des Moleküls bezeichnet denken und dem Molekül alle möglichen Orientierungen erteilen, so beschreibt der hervorgehobene Punkt eine Kugeloberfläche (Raumwinkel 4π , daher rührt der Faktor 4π in $8\pi^2 [J]$, der andere Faktor 2π gehört wie beim translatorischen Anteil zu h). Es kann aber vorkommen, daß mehrere so (d. h. wenn ein bestimmter Punkt künstlich hervorgehoben ist) definierte Orientierungen untereinander identisch sind. Die Zahl dieser identischen Orientierungen nennt man Symmetriezahl σ . Wenn wir z. B. ein Molekül aus zwei gleichen Atomen haben, so sind je zwei Orientierungen identisch, die durch eine Drehung um 180° auseinander hervorgehen, $\sigma = 2$. g ist das Quantengewicht, das bei Molekülen im $^1\Sigma$ -Zustand oder allgemeiner bei allen diamagnetischen Gasen Eins ist.

EUCKEN² hat die theoretischen chemischen Konstanten einer Reihe zweiatomiger Moleküle berechnet und mit den Dampfdruckmessungen verglichen.

¹ P. EHRENFEST u. V. TRKAL, Ann. d. Phys. Bd. 65, S. 609. 1921; W. SCHOTTKY, Phys. ZS. Bd. 22, S. 1. 1921; Bd. 23, S. 9, 448. 1922; W. SCHOTTKY, H. ULICH u. C. WAGNER, Thermodynamik, S. 258ff. Leipzig 1929; Neue Quantentheorie: G. E. GIBSON u. W. HEITLER, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 465. 1928; H. LUDLOFF, ebenda Bd. 57, S. 227. 1929; Phys. ZS. Bd. 31, S. 362. 1930; *Nachtrag bei der Korr.*: J. E. MAYER, ST. BRUNAUER u. M. GOEPPERT-MAYER, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 55, S. 37. 1933.

² A. EUCKEN, Phys. ZS. Bd. 30, S. 818. 1929; Bd. 31, S. 361. 1930.

Tabelle 61. Chemische Konstanten nach EUCKEN.

Stoff	<i>g</i>	<i>σ</i>	[<i>J</i>]	<i>j</i> _{theor}	<i>j</i> _p
H ₂ bei hoher Temp.	1	2	0,463 · 10 ⁻⁴⁰	-3,363	-3,685 ± 0,03
H ₂ bei tiefer Temp.	1			-0,772	-1,09 ± 0,03
N ₂	1	2	13,8	-0,175	-0,159 ± 0,03
O ₂	3	2	19,15	+0,531	+0,546 ± 0,02
Cl ₂	1	2	114	1,40	1,664 ± 0,08
Br ₂	1	2	329	2,49	2,59 ± 0,10
J ₂	1	2	742,6	2,992	3,078 ± 0,05
HCl	1	1	2,656	-0,419	-0,40 ± 0,03
HBr	1	1	3,314	0,197	0,24 ± 0,04
HJ	1	1	4,309	0,609	0,65 ± 0,05
CO	1	1	14,9	0,159	-0,066 ± 0,05
NO	1	1	16,55	0,76-0,85	0,55 ± 0,03
CO ₂	1	2	63,5	0,782	0,90 ± 0,04
N ₂ O	1	2	52,0	0,695	-0,85 ± 0,05
H ₂ O	1	2	[<i>J</i>] 1,525	-1,878	-1,935 ± 0,025
NH ₃	1	3	2,98	-1,654	-1,50 ± 0,04
CH ₄	1	12	5,17	-1,93	-1,97 ± 0,05

Bei tiefen Temperaturen verhält sich Wasserstoff wie ein einatomiges Gas, worauf sich die zweite Zeile der obigen Tabelle bezieht. Ein Fehler von 10% in [*J*] bedeutet nach (116) einen Fehler von 0,04 in *j*. Um nun *j*_{theor} mit den Resultaten der Dampfdruckmessungen vergleichen zu können, hat man für das Kondensat

$$F'_p = E_1 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT - 2,303 RT j' \quad (117)$$

zu setzen. Nach dem NERNSTschen Theorem ist *j*' = 0, man kann also aus den gemessenen kalorischen Größen und *p* sofort *j* aus dem Experiment erhalten, indem man (115) (mit *RT* multipliziert) und (117) gleichsetzt. Das so gefundene *j* sei *j*_p genannt und steht in der letzten Spalte der Tabelle. Auch bei prinzipieller Gültigkeit des NERNSTschen Theorems kann jedoch *j*_p - *j*_{theor} = *j*'_{scheinbar} aus zwei Gründen von Null verschieden sein. a) Die Extrapolation von *C_p* zu tiefsten Temperaturen kann falsch sein. b) Der erreichte feste Zustand kann vom Gleichgewichtszustand abweichen, wie das vorher vom Wasserstoffgas gesagt wurde.

Dabei hat man noch eine Größe *g*' zu definieren, welche die Anzahl der Möglichkeiten der Einstellungen des Kerndralles angibt. Bei einem *n*-atomigen Molekül stellt sich heraus, daß nach der neueren Theorie die wahre chemische Konstante des Gases *j*_{theor wahr} um *n* log *g*' größer ist als (116), (116').

Für den festen Zustand hat LUDLOFF¹ eine genauere Diskussion für zweiatomige Moleküle (Ortho- und Paramoleküle auch im festen Zustand) gegeben und drei Fälle unterschieden.

Die Gitterkräfte sind so klein, daß die Orientierung der rotierenden Orthomoleküle und des Kerndralles unbeeinflusst bleibt (z. B. H₂)

$$j' = 2 \log g' + \frac{g'(g'+1)}{2g'^2} \log 3. \quad (118)$$

Die Gitterkräfte beeinflussen die Kerndrallorientierung noch nicht, legen aber die Molekülrotationsrichtung fest (N₂)

$$j' = 2 \log g'. \quad (118')$$

¹ H. LUDLOFF, Phys. ZS. Bd. 31, S. 362. 1930; ZS. f. Phys. Bd. 68, S. 433, 446, 460. 1931.

Drittens: die Gitterkräfte sind so stark, daß auch die Richtung des Kern-dralles festgelegt ist (Cl_2 , Br_2)

$$j' = \frac{1}{2} \log \frac{4g'^2}{g'^2 - 1} + \frac{1}{2g'} \log \frac{g' - 1}{g' + 1}. \quad (118'')$$

Unter Berücksichtigung dieses Umstandes haben genaue Durchrechnungen¹ von H_2 , Cl_2 (wobei zu berücksichtigen ist, daß es sich um einen Mischkristall von Isotopen handelt) zu guter Übereinstimmung mit der Messung geführt. Über die Resultate von DIETZ für Benzol ist schon in Ziff. 65 gesprochen worden.

f) Molekularrefraktion und Diamagnetismus.

70. Molekularrefraktion. Die sog. Molekularrefraktion $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}$ ist, durch die LOSCHMIDTSche Zahl N_L dividiert, ein Maß für die Polarisation p/\mathfrak{E} , die ein einzelnes Molekül unbeeinflusst durch andere im elektrischen Feld erleidet, und zwar ist sie $\frac{4\pi}{3} \frac{p}{\mathfrak{E}}$. Hierbei hat man die mit gewöhnlichem Licht gemessene Molekularrefraktion auf unendlich lange Wellen zu extrapolieren. Tut man dies mit Hilfe optischer Daten, so erhält man dabei, wie schon in Ziff. 21 besprochen, nur denjenigen Anteil α , welchen im statischen Fall die Verschiebung der Elektronen liefern würde. Richteffekte und Verschiebungen schwerer Komplexe als Ganzes, welche bei direkter statischer Messung mitbestimmt würden, äußern sich in den optisch bestimmten Werten nicht.

Eine der ersten Theorien über den Bau der Dielektrika, die Theorie von CLAUDIUS²-MOSSOTTI³, hat angenommen, die Moleküle der Dielektrika seien in Vakuum eingebettete, vollkommen leitende Kugeln vom Radius r . Solche Kugeln liefern eine Polarisation von der Größe

$$p = r^3 \mathfrak{E}. \quad (119)$$

Ein nach der CLAUDIUS-MOSSOTTISchen Theorie gebautes Dielektrikum hätte demnach eine Refraktion

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\frac{4\pi}{3} r^3 N_L}{\frac{M}{\rho}}. \quad (120)$$

Die auf der rechten Seite stehende Größe ist das Verhältnis des wahren Volumens der Moleküle zu dem im ganzen eingenommenen Raum, die sog. Raumerfüllung. Wir können heute dieses CLAUDIUS-MOSSOTTISche Bild nicht mehr als unseren Anschauungen entsprechend bezeichnen. Es ist aber bemerkenswert, daß sich nach Formel (120) ganz vernünftige Zahlenwerte ergeben. So ist⁴ beim kritischen Punkt das Molekularvolumen $3b$, also $3 \cdot 4 = 12$ mal so groß als das wahre Volumen der Moleküle, die Raumerfüllung also $1/12$. Demnach sollte auch die Refraktion aller Stoffe beim kritischen Punkt $1/12$ sein. Einige Beispiele zeigt folgende Tabelle:

¹ R. H. FOWLER, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 118, S. 52. 1928; T. E. STERN, ebenda Bd. 130, S. 367. 1931; Bd. 131, S. 339. 1931; Bd. 133, S. 303. 1931; R. H. FOWLER u. T. E. STERN, Rev. of Mod. Phys. Bd. 4, S. 635. 1932.

² R. CLAUDIUS, Mechan. Wärmetheorie Bd. II, S. 64. Breslau 1879.

³ O. F. MOSSOTTI, Mem. Soc. Ital. Bd. 14, S. 49. 1850.

⁴ PH. A. GUYE, C. R. Bd. 110, S. 141. 1890; Arch. de Gen. (3) Bd. 23, S. 197, 204. 1890; C. SMITH, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 87, S. 366. 1912.

Tabelle 62. Molekularrefraktion am kritischen Punkt.

	H ₂	O ₂
$\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)_k$	$\frac{1}{29,3}$	$\frac{1}{18,4}$

An Versuchen, für diese Tatsache eine den heutigen Theorien angepaßte Erklärung zu geben, hat es nicht gefehlt. So hat KELVIN¹ für sein Atommodell, welches aus einer gleichmäßig positiv geladenen Kugel mit z. B. einem Elektron innerhalb besteht, folgendes gezeigt: Die Direktionskraft, welche auf das Elektron wirkt, ist proportional der elektrischen Dichte der Kugel. Da die Gesamtladung vorgegeben ist, ist die Direktionskraft demnach umgekehrt proportional dem Volumen der Kugel. Die Polarisierbarkeit ist umgekehrt proportional der Direktionskraft und daher direkt proportional dem Volumen, und zwar ergibt sich ein Zahlenfaktor, der mit (120) übereinstimmt. WASASTJERNA² hat ähnliche Rechnungen beim BOHRschen Wasserstoffatommodell ausgeführt. Er berechnet die Dielektrizitätskonstante eines solchen (hier sind die anderen anfangs erwähnten Anteile nicht vorhanden) und zeigt, daß die Molekularpolarisation, dividiert durch N_L , gleich dem Volumen einer Kugel ist, welche der kreisförmigen Elektronenbahn umschrieben ist. Auch für kompliziertere Bahntypen hat er Näherungsrechnungen versucht.

Vom Standpunkt der neuen Quantentheorie hat WALLER³ gezeigt, daß für ein wasserstoffähnliches Atom gilt (r_0 erster BOHRscher Radius):

$$\alpha = \frac{1}{8} r_0^3 \frac{n^4}{Z^2} (17n^2 - 3n_e^2 - 9k^2 + 19), \quad (124)$$

d. h. für ein Wasserstoffatom in der Grundbahn ($n = 1$, $n_e = k = 0$)

$$\alpha = 4,5 r_0^3.$$

Für Helium ist die Rechnung von HASSÉ⁴ und SLATER und KIRKWOOD⁵ durchgeführt worden. Es ergibt sich

$$\alpha = 1,43 r_0^3,$$

was gut mit der Erfahrung stimmt.

PAULING⁶ hat die Elektronenverteilung in Ionen mit Hilfe angenäherter Formeln berechnet und daraus

$$\alpha = \text{konst.} \sum_{\text{Schalen}} n^{*6} \sum_{\text{Elek.}} \frac{1}{(Z - \sigma_j)^4} \quad (122)$$

mit gutem Erfolg bestimmt, wo n^* die Gesamtquantenzahl, σ_j die für jede Teilschale verschiedene Abschirmungszahl ist.

KIRKWOOD⁷ hat eine allgemeine Formel für Atome mit N Elektronen angenähert abgeleitet. Es wird die Störungsenergie in einem homogenen Feld (Stark-effekt zweiter Ordnung) berechnet zu

$$W' = E^2 \left\{ \frac{N e^4 r_0}{2} \lambda^2 + 2 \lambda e (\cos^2 \alpha \Theta_x + \cos^2 \beta \Theta_y + \cos^2 \gamma \Theta_z) \right\} = -\frac{\alpha}{2} E^2. \quad (123)$$

¹ Lord KELVIN, Phil. Mag. Bd. 3, S. 257. 1902.

² JARL A. WASASTJERNA, Öfversigt Finska Vetensk.-Soc. Förh. Bd. 63 A, Nr. 4. 1920/21; ZS. f. phys. Chem. Bd. 101, S. 193. 1922.

³ I. WALLER, ZS. f. Phys. Bd. 38, S. 635. 1926.

⁴ H. R. HASSÉ, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 26, S. 542. 1930; J. E. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 129, S. 598. 1930.

⁵ J. C. SLATER u. J. G. KIRKWOOD, Phys. Rev. Bd. 37, S. 682. 1931.

⁶ L. PAULING, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 114, S. 181. 1927.

⁷ J. G. KIRKWOOD, Phys. ZS. Bd. 33, S. 57. 1932. *Nachtrag bei der Korr.*: JARL A. WASASTJERNA, Comm. Fenn. VI, H. 18. 1932.

Hier sind $\Theta_x, \Theta_y, \Theta_z$ die elektrischen „Hauptträgheitsmomente“

$$\Theta_x = e \sum_j^N \int \bar{\psi} x_j^2 \psi d\tau \text{ usw. (Summation über alle Elektronen),} \quad (123')$$

wobei die Achsen x, y, z im Atom so gewählt sind, daß die Deviationsmomente

$$\Theta_{xy} = e \sum_{ij'}^N \int \bar{\psi} x_j y_{j'} \psi d\tau \quad (123'')$$

verschwinden. α, β, γ sind die Winkel des Feldes gegen die Achsen. λ ist ein unbestimmter Entwicklungsparameter, der aus $dW'/d\lambda = 0$ bestimmt wird. So ergibt sich

$$\alpha = \frac{4r_0^3}{N} \left\{ \frac{\Theta_x^2 + \Theta_y^2 + \Theta_z^2 + \frac{2}{3}(\Theta_x \Theta_y + \Theta_y \Theta_z + \Theta_z \Theta_x)}{e^2 r_0^2} \right\}. \quad (124)$$

Wenn das Atom kugelsymmetrisch ist (Edelgas), so ist

$$\Theta_x = \Theta_y = \Theta_z = \frac{1}{3} e \sum \bar{r}^2$$

und

$$\alpha = \frac{4}{9N r_0} (\sum \bar{r}^2)^2. \quad (124')$$

Im allgemeinen kann man qualitativ verstehen, daß die Festigkeit der Bindung, für deren reziproken Wert die Molekularrefraktion ein Maß ist, mit steigendem Atomradius abnimmt, ohne aber noch einen quantitativen Zusammenhang angeben zu können. Anders liegt das bei organischen Molekülen¹, wo eine Gruppe an die andere angebaut wird, ohne daß sich die Nachbarn stören, wenn man von feineren Einflüssen absieht. Daraus folgt, daß sich sowohl die Volumina als auch die Molekularrefraktionen additiv aus den Beiträgen der Gruppen zusammensetzen und daher nahe einander proportional sind².

71. Diamagnetismus³. Nach der LANGEVINSchen Theorie⁴ ist der Diamagnetismus durch den Induktionsstrom hervorgerufen, der beim Einschalten des Magnetfeldes innerhalb des Atoms oder Moleküls entsteht und nach der LENZschen Regel so gerichtet ist, daß er das Magnetfeld im Inneren des Atoms schwächt und daher zwischen den Atomen verstärkt. Für die Rechnung im einzelnen ist zu unterscheiden, ob das Gebilde nur *einen* schweren positiven Kern hat (Atom oder Ion) oder mehrere (Molekül).

$\alpha)$ *Atome.* Bei Atomen äußert sich der Induktionsstrom in der Weise, daß das ganze Gebilde um die Achse des Magnetfeldes eine Rotation mit der Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = -\frac{e}{2mc} \zeta$$

bekommt, ohne sonst sich in seinen Bewegungen zu ändern (Larmorpräzession). Ein Elektron, das einen konstanten Abstand r von der Drehachse hätte, würde einem Kreisstrom vom Radius r und der Stärke $e \cdot \frac{\omega}{2\pi}$ äquivalent sein, also einem Elementarmagneten vom Moment $\frac{e r^2}{2c} \omega$. Die Wirkungen aller Elektronen addieren sich. Mittelt man die Lagen des ganzen Atoms über alle möglichen

¹ Siehe z. B. F. EISENLOHR, Spektrochemie organ. Verbindungen. Stuttgart 1912.

² *Nachtrag bei der Korrr.:* Polarisierbarkeit von H_2 nach der Wellenmechanik B. MROWKA, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 300. 1932.

³ J. H. VAN VLECK, The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford 1932; s. auch Kap. 2, Ziff. 18, Kap. 6, Ziff. 93.

⁴ P. LANGEVIN, Ann. de phys. Bd. 5, S. 70. 1905.

Orientierungen — dabei ist vorausgesetzt, daß alle Orientierungen gleich häufig sind, also keine Quantelung vorkommt —, so ergibt sich für die molekulare Suszeptibilität

$$-\chi = \frac{N_L e^2}{6\pi m c^2} \sum o_s \quad \text{oder} \quad \sum o_s = 1,103 \cdot 10^{-10} \chi, \quad (125)$$

wo die Größen o_s die von der einzelnen Elektronenbahn umschlossene Flächen sind. Aus dieser Formel kann man auch umgekehrt die Flächen der Elektronenbahnen berechnen. PAULI¹ hat diese Rechnung für Edelgase versucht, ist aber infolge der damals vorliegenden falschen Messungen zu viel zu großen Werten gekommen, die mit dem Atommodell unvereinbar sind. Die neuen Messungen² haben es dann JOOS³ und CABRERA⁴ gestattet, die Berechnung wieder aufzunehmen. Bei der Berechnung der Größen der Elektronenbahnen gehen sie folgendermaßen vor. Bei Helium, wo nur zwei gleiche Elektronen vorhanden sind, ist kein Zweifel möglich. Bei Neon wird dann der Beitrag der *K*-Schale zum magnetischen Moment abgezogen, der sich durch Multiplikation mit $(Z_{\text{He}}/Z)^2$ aus dem Heliumwert berechnet, wo Z die Kernladungszahl ist. Entsprechend wird in den höheren Atomen die Neonschale usw. berücksichtigt. Dieselbe Rechnung kann man auch auf die Ionen in Salzen übertragen, wobei noch eine Annahme zur Aufspaltung der am ganzen Salz gemessenen Werte gemacht werden muß. Wären die Bahnen kreisförmig, so würden sich für die Radien folgende Zahlen ergeben:

Tabelle 63. Mittlere Radien der äußeren Schale in Å, berechnet aus dem Diamagnetismus.

			He		
			0,57		
N ⁻⁻⁻	O ⁻⁻	F ⁻	Ne	Na ⁺	Mg ⁺⁺
0,70	0,65	0,55	0,54	0,43	0,39
P ⁻⁻⁻	S ⁻⁻	Cl ⁻	Ar	K ⁺	Ca ⁺⁺
1,37	1,13	0,98	0,85	0,76	0,69
			Kr		
			1,03		
			X		
			1,44		

Man vergleiche diese Zahlen mit denen von Ziff. 12.

VAN VLECK⁵ hat gezeigt, daß dieselbe Formel auch in der neuen Quantentheorie gilt. Setzt man

$$o_s = \pi \sum \bar{r}^2 \quad (126)$$

und vergleicht mit Formel (124') der vorhergehenden Ziffer, so erhält man nach KIRKWOOD (s. dort) und VINTI⁶

$$-\chi = \frac{e^2 N_L}{4 m c^2} \sqrt{\gamma_0 N \alpha}. \quad (127)$$

Der Vergleich mit der Erfahrung gibt gute Übereinstimmung.

PAULING hat seine in der vorigen Ziffer besprochenen Rechnungen auch auf χ angewandt.

¹ W. PAULI, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 201. 1920.

² L. G. НЕКТОР, Phys. Rev. Bd. 24, S. 418. 1924; seitdem noch K. ICKENMEYER, Ann. d. Phys. Bd. 1, S. 169. 1929.

³ G. Joos, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 835. 1925.

⁴ B. CABRERA, An. d. l. Soc. Esp. de Fis. y Quim. Bd. 23, S. 172. 1925.

⁵ J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. Bd. 29, S. 727. 1927; Bd. 30, S. 31. 1927; Bd. 31, S. 587. 1928.

⁶ J. P. VINTI, Phys. Rev. Bd. 41, S. 813. 1932.

SLATER¹ hat angenäherte ψ -Funktionen für verschiedene Atome gegeben, indem er den Radialteil der Wasserstoff-Funktion mit geeigneten effektiven Quantenzahlen und Abschirmungskonstanten für die einzelnen Elektronen ansetzt. Für r^2 in (126) findet er

$$\bar{r}^2 = \frac{n_{\text{eff.}}^2 (n_{\text{eff.}} + \frac{1}{2}) (n_{\text{eff.}} + 1)}{(Z - \sigma)^2}. \quad (128)$$

Seine für He, Ne, Ar geschätzten Werte stimmen gut mit den Messungen. BRINDLEY² hat sie für Ionen mit der Erfahrung verglichen. Diese Rechnungen sind von BISWAS³ auf Kr, X, Rn ausgedehnt worden, doch sind in seiner Rechnung nach ANGUS⁴ Irrtümer enthalten. Dieser Autor ändert die SLATERSche Benutzung der Abschirmungskonstanten etwas ab und kommt dann auch für die drei letztgenannten Edelgase zu sehr guter Übereinstimmung mit der Erfahrung⁵.

Die HARTREESche Ladungsverteilung hat STONER⁶ zur Berechnung von χ benutzt.

β) *Moleküle.* Bei Molekülen mit mehreren Kernen kann das ganze Atom keine gleichmäßige Larmorpräzession annehmen. Der einfachste Fall wäre der, daß man die Kerne als feststehend (bzw. durch das Magnetfeld unbeeinflusst) und die Elektronen in Bahnen laufend ansieht, welche sowohl in Größe als in Lage gegenüber den Kernen unverändert bleiben. Durch das Magnetfeld wird dann nur die Geschwindigkeit der Elektronen in diesen Bahnen geändert. Als grobes Modell einer solchen Bahn kann etwa eine feste Drahtschlinge dienen. Auch dann ist der Induktionsstoß und damit die magnetische Wirkung proportional dem Magnetfeld, und die letztere steigt im allgemeinen mit zunehmenden Dimensionen der Schlinge. Sie hängt aber dann auch von der Gestalt derselben ab und läßt sich im allgemeinen Fall nicht in einfacher Form hinschreiben. Im Falle von kreisförmigen Bahnen wird bei Mittelung über alle Orientierungen die Suszeptibilität

$$-\chi = \frac{N_L e^2}{12\pi m c^2} \sum o_s, \quad (125')$$

also halb so groß wie nach (125), was daher rührt, daß bei festen Drahtschlingen solche, deren Ebene parallel dem Feld steht, durch deren Ebene also keine Kraftlinien durchtreten, keinen Beitrag liefern, während bewegliche (Elektronenbahnen) auch hier die Larmorpräzession annehmen und so magnetische Effekte geben. LANGEVIN hatte (125') allgemein benutzt, während (125) von PAULI abgeleitet ist. Den Unterschied hat A. GLASER⁷ bemerkt. VAN VLECK hat hervorgehoben, daß in der Quantenmechanik bei Molekülen die Verhältnisse wesentlich komplizierter liegen. Er hat die Suszeptibilität von H₂ berechnet.

Für organische Moleküle hat CABRERA⁸ die Größen Σo_s berechnet, doch sei nochmals hervorgehoben, daß im Gegensatz zu (125) diese Formel Kreisbahnen voraussetzt.

¹ J. C. SLATER, Phys. Rev. Bd. 36, S. 57. 1930; für He auch Bd. 32, S. 349. 1928.

² G. W. BRINDLEY, Phil. Mag. Bd. 11, S. 786. 1931.

³ S. C. BISWAS, Phys. Rev. Bd. 38, S. 1785. 1931.

⁴ W. R. ANGUS, Phys. Rev. Bd. 39, S. 844. 1932; Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 136, S. 569. 1932.

⁵ *Nachtrag bei der Korr.:* Ionen: B. MROWKA, ZS. f. Phys. Bd. 80, S. 495. 1933.

⁶ E. C. STONER, Proc. Leeds Phil. Soc. Bd. 1, S. 484. 1929.

⁷ A. GLASER, Dissert. München 1924; S. J. BARNETT, Phys. Rev. Bd. 25, S. 835. 1925.

⁸ B. CABRERA, Journ. chim. phys. Bd. 16, S. 490. 1918.

II. Größe der Moleküle und zwischenmolekulare Kräfte.

a) Gase und Flüssigkeiten.

α) Allgemeines über Zustandsgleichung und Volumgrößen.

72. Die VAN DER WAALSSche Volumkorrektur. In der VAN DER WAALSSchen Theorie wird der Einfluß der Moleküleigenschaften auf die Zustandsgleichung dadurch berücksichtigt, daß man die Moleküle als starre Körper idealisiert, die aufeinander Anziehungskräfte ausüben, und diese beiden Tatsachen getrennt behandelt. Jede von ihnen beeinflusst die Zustandsgleichung dadurch, daß die bei der Ableitung von Gleichung (1), Ziff. 1, gemachte Annahme nicht mehr gilt, nach welcher die Wahrscheinlichkeit für den Aufenthalt eines Moleküls in einem bestimmten Raumteil unabhängig davon ist, ob schon ein anderes Molekül darin enthalten ist; der Einfluß des Eigenvolumens besteht darin, daß es Teile des Raumelementes anderen Molekülen unzugänglich macht, der Einfluß der Anziehungskräfte darin, daß sie die Nähe anderer Moleküle begünstigen.

Der Einfluß des Eigenvolumens läßt sich am leichtesten berechnen, wenn man die Moleküle als Kugeln betrachtet. Dann ist die geringste Entfernung, auf die zwei Moleküle sich einander nähern können, gleich der Summe ihrer beiden Radien. Man kann dies so darstellen, daß man sich um den Mittelpunkt des einen von ihnen eine Kugel geschlagen denkt, deren Radius gleich der Summe der beiden Molekülradien ist, die sog. Deckungssphäre. Der Mittelpunkt des zweiten Moleküls kann dann nur bis an diese Deckungssphäre herankommen. Sind die beiden Moleküle gleich groß, dann ist der Radius der Deckungssphäre gleich dem doppelten Molekülradius. Der Raum nun, der unzugänglich gemacht wird, ist demnach für den Mittelpunkt des einen Moleküls gleich dem Volumen dieser Deckungssphäre, d. h. gleich dem Achtfachen des Einzelvolumens eines Moleküls. Danach würde in einem größeren Volumelement das Achtfache der Summe aller Eigenvolumina der darin enthaltenen Moleküle unzugänglich sein. Diese Größe ist aber noch durch 2 zu dividieren, da man sonst die Moleküle doppelt zählt. Es ist ja bei der obigen Betrachtung immer ein Molekül als mit einer Deckungssphäre umgeben, das andere als punktförmig angesehen. Vom gesamten Volumen der Zustandsgleichung für ein Mol ist demnach die Größe

$$b = 4 N_L \frac{4\pi}{3} \cdot r_0^3 \quad \left[r_0 = 0,462 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{b} \text{ cm} \right] \quad (129)$$

abzuziehen, die Zustandsgleichung lautet also

$$p(V - b) = RT.$$

Doch gilt dies nur für verdünnte Gase, wenn nämlich gegenseitige Überschneidungen von Deckungssphären (d. h. gleichzeitiges Zusammentreffen von mindestens drei Molekülen) vernachlässigt werden können. Bei nichtkugelförmigen Molekülen müßte man je nach ihrer Form eine entsprechende Größe als mittlere Deckungssphäre definieren, da der kleinste erreichbare Abstand von der gegenseitigen Orientierung beim Stoß abhängt.

73. Die VAN DER WAALSSche Druckkorrektur a/V^2 . Zur Berücksichtigung der Anziehungskräfte schlagen wir abweichend von VAN DER WAALS, dessen An-

nahmen unseren heutigen Kenntnissen nicht mehr entsprechen, mit DEBYE¹ und KEESOM² folgenden Weg ein³:

Um jedes Molekül denken wir uns ein Feld von Anziehungskräften, so daß zwei Moleküle, die im Abstand r voneinander sind, gegeneinander eine potentielle Energie $w(r)$ haben, die bei Anziehungskräften negativ ist und evtl. noch von der gegenseitigen Orientierung abhängen kann. Um die mittlere Zusatzenergie zu berechnen, welche das Gas infolge dieser Anziehungskräfte hat, müssen wir die Häufigkeit bestimmen, mit welcher bestimmte Energiewerte auftreten, die zugehörigen Energiewerte mit dieser Häufigkeit multiplizieren und dann über alle Energiewerte summieren. Um die Rechnung nicht zu kompliziert werden zu lassen, berücksichtigen wir, daß die Reichweite der Anziehungskräfte verhältnismäßig klein ist, und nehmen das Gas wieder als so verdünnt an, daß für die mittleren Abstände der Moleküle die gegenseitige potentielle Energie vernachlässigbar klein wird (d. h. klein gegen kT); dann hat jedes Molekül um sich eine Art „Wirkungssphäre“ von der Art, daß nur dann die gegenseitige potentielle Energie einen berücksichtigungswerten Betrag annimmt, wenn der Mittelpunkt eines fremden Moleküls innerhalb derselben ist. Der Radius r_a dieser Wirkungssphäre soll klein gegen den mittleren Abstand der Moleküle sein, ist aber natürlich keine scharf definierte Größe; je tiefer die Temperatur, auf desto größere Entfernungen hin machen sich die Anziehungskräfte bemerkbar. Die Fälle, in welchen mehr als zwei Moleküle aufeinander einwirken, werden vernachlässigt. Die Häufigkeit, mit der sich der Mittelpunkt eines fremden Moleküls in einem Volumelement dv der Wirkungssphäre mit der potentiellen Energie $w(r)$ befindet, wäre in Abwesenheit von Anziehungskräften gleich dv/V , bei Anwesenheit derselben ist sie nach dem BOLTZMANNschen Satz gleich

$$dW = \frac{e^{-\frac{w(r)}{kT}} dv}{V - V_0 + \int e^{-\frac{w}{kT}} dv}, \quad (130)$$

wo V_0 im Nenner gleich der Summe der Volumina aller Wirkungssphären gleich $N_L \frac{4\pi}{3} r_a^3$ gesetzt ist, $V - V_0$ demnach das freie Volumen ist. Im Nenner kann man bei genügender Verdünnung V schreiben. Für die mittlere Zusatzenergie des ganzen Gases ergibt sich demnach der Ausdruck⁴

$$\bar{W} = \frac{N_L^2}{2V} \int w(r) e^{-\frac{w(r)}{kT}} dv. \quad (131)$$

Die e -Potenz in diesem Ausdruck bedeutet eine „Schwarmingbildung“ der Moleküle⁵. Ist die Temperatur so hoch, daß die potentielle Energie der Anziehungskräfte klein gegen die kinetische ist, dann kann die e -Potenz durch 1 ersetzt werden,

¹ P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 21, S. 178. 1920.

² W. H. KEESOM, Comm. Leiden 1912, Nr. 24a, b, 25, 26; 1915–1916, 39a, b, c; Phys. ZS. Bd. 22, S. 129, 643. 1921; Bd. 23, S. 225. 1922; s. auch L. BOLTZMANN, Wiss. Abh. Bd. III, S. 547. 1896.

³ Für eine vereinfachte Ableitung s. A. EUCKEN, ZS. f. phys. Chem. Bodenstein-Festband S. 432. 1931.

⁴ Der Faktor 2 im Nenner rührt daher, daß (130) für ein Paar von Molekülen gilt. Er ist leider in der 1. Auflage ausgelassen worden.

⁵ F. G. KEYES u. J. G. KIRKWOOD (Phys. Rev. Bd. 37, S. 202. 1931) haben gezeigt, daß sich in einem homogenen elektrostatischen Feld infolge der Anziehung zwischen den polarisierten Molekülen Schwarmingbildung einstellt, die vom Molekülradius abhängt und natürlich die Zustandsgleichung sowohl wie die Dielektrizitätskonstante beeinflusst.

d. h. dann hält sich ein fremdes Molekül innerhalb der Wirkungssphäre ebenso oft auf, als es sich in einem gleich großen freien Volumelement aufhalten würde, und die mittlere potentielle Energie des Gases ist durch

$$\bar{W} = \frac{N_L^2}{2V} \int w(r) dv \quad (131')$$

gegeben, wobei also das V im Nenner nur dadurch hereinkommt, daß mit steigendem Volumen die Moleküle sich immer seltener im gegenseitigen Wirkungsbereiche befinden. Die Natur der Kräfte hat nur einen Einfluß auf die Größe a der VAN DER WAALSSchen Theorie. (131) entspricht a/V in dieser Theorie. Sinkt die Temperatur, so muß man die e -Potenz beibehalten, also die Schwarmbildung berücksichtigen. Im allgemeinen wird man eine Reihenentwicklung vornehmen, und bei höherer Temperatur kann man mit den ersten beiden Gliedern abbrechen. Die Formel lautet allgemein:

$$\bar{W} = \frac{N_L^2}{2V} \left[\int w(r) dv - \frac{1}{kT} \int w^2 dv + \frac{1}{2(kT)^2} \int w^3 dv + \dots \right].$$

Aus \bar{W} erhält man mittels $\frac{\partial \bar{W}}{\partial V} = T \frac{\partial p}{\partial T} - p$ rein thermodynamisch die Zustandsgleichung

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{N_L}{2V} \left[\frac{1}{kT} \int w dv - \frac{1}{2(kT)^2} \int w^2 dv + \dots + \frac{2b}{N_L} \right]. \quad (132)$$

Während die Ableitung, die hier gegeben wurde, sehr anschaulich ist, führt die Betrachtung der freien Energie weiter, weil sie auch das b liefert.

Man schreibt (bei Berücksichtigung der Wechselwirkung von nur je zwei Molekülen) für den Translationsanteil

$$e^{-\frac{2F'}{RT}} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^3 V e^2 \int e^{-\frac{w(r)}{kT}} dV = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^3 e^2 V^2 \left\{ 1 - \frac{1}{V} \int \left(1 - e^{-\frac{w(r)}{kT}} \right) dv \right\}. \quad (133)$$

Daraus erhält man

$$p = - N_L \frac{\partial F'}{\partial V}. \quad (134)$$

Man kann aus den aufeinanderfolgenden Koeffizienten von $1/V$ in dieser Reihenentwicklung (132) des „zweiten Virialkoeffizienten“ (KAMERLINGH ONNES) demnach auf das Kraftgesetz schließen. Wenn die Kraft kugelsymmetrisch verteilt ist, ist der Schluß sogar eindeutig. Wenn die Kräfte von der gegenseitigen Orientierung der Moleküle noch abhängen, so ist das Integral (131), (133) auch über alle möglichen gegenseitigen Orientierungen zu erstrecken.

74. Ableitung von a und b aus der Erfahrung. Leider läßt sich, wie in den Bänden über Wärme noch näher ausgeführt ist, b und a nicht unmittelbar aus den Messungen entnehmen. Wäre die VAN DER WAALSSche Gleichung vollkommen richtig, d. h. wären b und a von Temperatur und Volumen unabhängig, dann wäre es ohne weiteres möglich, sei es aus dem Verlauf der Isothermen, sei es aus dem Verlauf der Isobaren, die beiden Größen zu berechnen. In Wirklichkeit stimmt die Gleichung aber nur für verdünnte Gase genau, entwickelt man sie aber dann nach Potenzen von $1/V$, so nimmt sie folgende Gestalt an:

$$pV = RT \left[1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots \right]. \quad (135)$$

Man kann daher b und a aus dieser Gleichung nur dann getrennt berechnen, wenn man entweder die Temperaturabhängigkeit dieser beiden Größen schon kennt oder bis zu den quadratischen Gliedern in V geht. Den ersteren Weg hat

KEESOM¹ eingeschlagen, indem er über die Kräfte bestimmte Annahmen machte (s. Ziff. 84), b als temperaturunabhängig annahm und dann die Reihenentwicklung [(132), Ziff. 73] durchführte. DEBYE² hat hiergegen mit Recht eingewandt, daß bei so genauer Rechnung die Annahme der starren Kugeln eine zu weitgehende Extrapolation sei. Die demgemäß verbesserte Rechnung wird in Ziff. 94 besprochen.

Man kann weiterhin auch b und a aus den kritischen Daten berechnen. Nach der VAN DER WAALSSchen Formel sollte ja b gleich $\frac{1}{3}$ des kritischen Volumens, a gleich dem kritischen Druck $\times 3$ mal (kritisches Volumen)² sein. Leider ist das kritische Volumen nicht leicht zu messen und seine Berechnung aus kritischem Druck und kritischer Temperatur, die nach der VAN DER WAALSSchen Beziehung

$$V_k = \frac{3}{8} \frac{RT_k}{p_k}$$

möglich sein sollte, ergibt bei vielen Stoffen ein um den Faktor $\frac{4}{3}$ zu großes Resultat. Bei denjenigen Stoffen, bei denen keine direkte Bestimmung des kritischen Volumens vorliegt, ist es daher zweifelhaft, ob man

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_k}{p_k}$$

setzen soll; bei sehr tief siedenden Stoffen ist die Abweichung noch größer als oben erwähnt.

VAN LAAR³ setzt a und besonders b als vom Volumen abhängig an:

$$b = \frac{b_g}{1 + \frac{b_g - b'_0}{V}}$$

wo b_g das bei großer Verdünnung geltende b (also $4 \cdot \frac{4\pi}{3} r_0^3 N_L$), b'_0 das Minimalvolumen ($p = \infty$), das später V_0 geschrieben wird, darstellt.

Ferner

$$a = \frac{a_g}{1 + \frac{c}{V}}$$

Damit läßt sich die Zustandsgleichung auch bei hohen Dichten darstellen und bei Vorhandensein genügender Messungen V_0 und b_g berechnen. NEUSSER⁴ hat dagegen (135) als bis zu dieser Ordnung genau angenommen und daraus und aus $\partial p / \partial V$ (für verschiedene V verschiedene) b - und a -Werte berechnet.

KAMERLINGH ONNES⁵ hat allgemein die Zustandsgleichung in der Form geschrieben

$$pV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right). \quad (136)$$

Der zweite Virialkoeffizient B berücksichtigt das Zusammenwirken von Paaren von Molekülen, der dritte C das von je dreien sowie höhere Glieder der Paarwirkung usw.

¹ W. H. KEESOM, Comm. Leiden 1912, Nr. 24 a, b, 25, 26; 1915—1916, Nr. 39 a, b, c; Phys. ZS. Bd. 22, S. 129, 643. 1921; Bd. 23, S. 225. 1922.

² P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 22, S. 302. 1921.

³ J. J. VAN LAAR, Zahlreiche Arbeiten zusammengefaßt in „Die Zustandsgleichung“. Leipzig 1924; ferner Proc. Amsterdam Bd. 34, S. 227, 348, 977. 1931.

⁴ E. NEUSSER, Phys. ZS. Bd. 31, S. 1041. 1930.

⁵ H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden 1904, Nr. 71, 74; Enc. math. Wiss. V 10. S. 728. 1912.

Versuche der theoretischen Berechnung von C , die früher von BOLTZMANN und seinen Schülern, neuerdings von KEESOM (s. Ziff. 84) und ROCARD¹ angestellt worden sind, haben bisher noch nicht zur weiteren Gewinnung von Daten über die Moleküle geführt.

Die zahlreichen Zustandsgleichungen (s. ds. Handb. Bd. X), die zur Darstellung der Eigenschaften verdichteter Gase und Flüssigkeiten gegeben worden sind, müssen zur Auswertung bei Gasen in die Form (136) gebracht werden, dann sind die Aussagen über das dann auftretende B weiter zu benutzen. Z. B. ergibt die neuerdings aufgestellte Zustandsgleichung von BEATTIE und BRIDGEMAN², die das Experiment gut darzustellen scheint, und die in ihrer Schreibweise lautet

$$p = \frac{RT(1-\varepsilon)}{V^2}(V+B) - \frac{A}{V^2},$$

$$A = A_0\left(1 - \frac{a}{V}\right); \quad B = B_0\left(1 - \frac{b}{V}\right) \quad \varepsilon = \frac{c}{VT^3}$$

für den zweiten Virialkoeffizienten

$$B_0 = \frac{A_0}{RT} - \frac{c}{T^3},$$

so daß B_0 das VAN DER WAALSSche b , $A_0 + \frac{cR}{T^2}$ das VAN DER WAALSSche a wäre.

75. Temperaturabhängigkeit von b . Die Abweichungen, die wir in der vorigen Ziffer besprochen haben, zeigen sich an manchen Gasen besonders stark, am Helium schon in verdünntem Zustand. Wenn man nämlich die Zustandsgleichung nur bis zu Größen von der Ordnung $1/V$ entwickelt, also in der Form

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{1}{V}\left(b - \frac{a}{RT}\right)$$

schreibt, so sieht man, daß für temperaturunabhängiges b der zweite Virialkoeffizient mit steigender Temperatur stets zunehmen muß; ist a von der Temperatur unabhängig, so folgt dies sofort, macht sich die Schwarmbildung bemerkbar, so muß diese Zunahme noch stärker sein, denn bei sinkender Temperatur werden infolge der e -Potenz gerade die Stellen mit starken Anziehungskräften häufiger aufgesucht. Der Betrag der mittleren potentiellen Energie wächst daher mit sinkender Temperatur, d. h. mit steigender Temperatur nimmt a ab, um sich einem konstanten Grenzwert $\frac{1}{2}N_L^2 \int w dv$ zu nähern. Nun zeigt das Experiment³, daß der zweite Virialkoeffizient bei den erwähnten Gasen ein Maximum hat. Das bedeutet demnach, daß b ebenfalls mit steigender Temperatur abnehmen muß. Man kann dies formal so deuten, daß beim Zusammenstoß schneller Moleküle ihre elastische Oberfläche stärker eingedrückt wird, oder einfacher, daß an Stelle der starren Oberfläche ein Feld von Abstoßungskräften zu treten hat, in welches fremde Moleküle desto tiefer eindringen können, je größer ihre Geschwindigkeit ist.

Man erhält ein temperaturunabhängiges b , wenn man in (133) Ziff. 73 für $r < 2r_0$ die potentielle Energie w , unendlich setzt. Dann wird die Klammer

$$\{ \} = 1 - \frac{2b}{N_L V} - \frac{1}{V} \int_{(2r_0)}^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{w(r)}{kT}}\right) dv = 1 - \frac{2B}{N_L V}. \quad (137)$$

¹ YVES ROCARD, Ann. d. phys. Bd. 8, S. 1. 1927.

² J. A. BEATTIE u. O. C. BRIDGEMAN, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 49, S. 1665. 1927; Bd. 50, S. 3133. 1928; ZS. f. Phys. Bd. 62, S. 95. 1930.

³ H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden 1907, Nr. 102; L. HOLBORN u. J. OTTO, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 77. 1924.

Will man dagegen das hier besprochene Resultat erzielen, so muß man statt $w(r) = \infty$ innerhalb $2r_0$, welcher Ansatz einer starren Kugel entspricht, endliche Abstoßungskräfte benutzen, wie es zuerst ZWICKY¹ getan hat (s. Ziff. 94ff.).

VAN LAAR² setzt an

$$a = a_{\infty} e^{\frac{Q_0}{RT}}, \quad b = b_{\infty} e^{\frac{Q_0}{RT}}$$

und versucht das durch Schwarmbildung zu rechtfertigen³, die allerdings nach des Referenten Ansicht zu anderen Resultaten führt.

76. Additivitätsregel für a . Gegenseitige Anziehung verschiedener Moleküle. VAN LAAR hat betont⁴, daß sich die \sqrt{a} -Werte zusammengesetzter Moleküle additiv aus Beiträgen zusammensetzen lassen, die für die einzelnen (gebundenen) Atome charakteristisch sind. Hierbei sind allerdings „Zentralatome“, die von den umgebenden abgeschirmt werden (C in CH_4), nur teilweise oder gar nicht zu rechnen, was eine gewisse Willkür einführt. Daß die Regel für die Quadratwurzel gilt, wird damit begründet, daß die Anziehung ein Produkt von zwei Faktoren ist, deren jeder zu einem der wirkenden Moleküle gehört ($e_1 \cdot e_2$ im elektrischen, $m_1 \cdot m_2$ im Schwerefall).

Als Beispiel diene folgende Tabelle, in der a in den Einheiten Atmosphäre und 22416 cm^3 ausgedrückt ist; der hier genannte Wert geht in absolute Einheiten ($\text{erg} \cdot \text{cm}^3$) durch Multiplikation mit $1,01 \cdot 10^6 \cdot (2,241 \cdot 10^4)^2 = 5,05 \cdot 10^{14}$ über. Die experimentellen Werte sind aus der Zustandsgleichung gewonnen. Für HCl, H_2O gilt die Formel gar nicht.

Tabelle 64. Additive Berechnung von $100\sqrt{a}$ nach VAN LAAR.
Grundlage C = 3,1, H = 1,6, O = 2,7, Cl = 5,4.

Stoff	Formel	$100\sqrt{a}$ ber.	$100\sqrt{a}$ gef.
CO	1 C + 1 O	5,8	5,5
CO ₂	1 C + 2 O	8,5	8,5
H ₂ O	2 (2H)! + O	9,1	10,1
HCl	2 H! + Cl	8,6	8,6
CH ₄	4 H	6,4	6,1
C ₂ H ₆	6 H	9,6	10,5
C ₄ H ₁₀	10 H	16	17,2
C ₈ H ₁₈	18 H	28,8	27,7
C ₂ H ₄	$2(\frac{1}{2} \text{C}) + 4 \text{H}$	9,5	9,5
C ₂ H ₂	$2 \text{C} + 2 \text{H}$	9,4	9,4
C ₁₀ H ₈	$10(\frac{1}{2} \text{C}) + 8 \text{H}$	28,3	28,7
CH ₃ Cl	3 H + Cl	10,2	11,7
CHCl ₃	H + 3 Cl	17,8	17,6
C ₂ H ₅ Cl	5 H + Cl	13,4	14,9

Für freie Atome sind die Werte viel höher.

Für Gemische hat schon VAN DER WAALS die gegenseitige Anziehung zwischen verschiedenen Molekülen durch eine Konstante a_{12} charakterisiert. Diese läßt sich in verschiedener Weise bestimmen: Durch die Mischungswärme von Flüssigkeiten, durch die Änderung des (geringen) Dampfdruckes⁵, die durch Zu-

¹ F. ZWICKY, Phys. ZS. Bd. 22, S. 449. 1921.

² J. J. VAN LAAR, Zustandsgleichung, S. 21.

³ Siehe auch J. J. VAN LAAR, l. c. S. 55f.

⁴ J. J. VAN LAAR, Journ. chim. phys. Bd. 14, S. 3. 1916; ZS. f. anorg. Chem. Bd. 104, S. 66. 1918 und viele andere Arbeiten; zusammengefaßt in „Die Zustandsgleichung“, S. 176ff. Tabelle 64 ist ein Auszug der Tabellen S. 203, 204, 205; s. auch I. N. LONGINESCU, C. R. Bd. 185, S. 1472. 1927, der $\sqrt{a_k} v_k^{\frac{1}{2}} = \text{konst.}$ schreibt.

⁵ Z. B. F. POLLITZER u. E. STREBEL, ZS. f. phys. Chem. Bd. 110, S. 768. 1924; A. EUCKEN u. F. BRESLER, ebenda Bd. 134, S. 230. 1928; s. H. LE CHATELIER, ebenda Bd. 9, S. 335. 1892.

fügung eines komprimierten, sonst unbeteiligten Gases hervorgerufen wird, wobei die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen des Dampfes und des zugefügten Gases eine Rolle spielen, durch Untersuchung von Gleichgewichten, z. B. elektromotorischen Kräften, in konzentrierten Lösungen; das letztere ist besonders von LORENZ¹ durchgeführt worden.

BERTHELOT² hat den Ansatz gemacht

$$a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}, \quad (138)$$

der sich auf Überlegungen stützt, die den oben genannten ähnlich sind. Dieser Ansatz scheint sich gut zu bewähren.

LANGMUIR³ hat in Anlehnung an die in Ziff. 14–19 dargestellten Untersuchungen betont, daß die Reichweite der Kräfte klein (selbst verglichen mit den Dimensionen großer Moleküle) ist und die Kraftwirkungen daher als an der Oberfläche der Moleküle lokalisiert angesehen werden können. Er schreibt den verschiedenen Stellen dieser Oberfläche verschiedene Werte der Oberflächenenergie zu, ebenso bei gegenseitiger Berührung bestimmter Oberflächenstellen zweier Moleküle diesen eine gegenseitige Haftenergie. Die erstere kann aus Oberflächenspannung und Verdampfungswärme entnommen werden, die letztere aus der Abhängigkeit der Mischungswärme von der Konzentration (bzw. der Abhängigkeit der Partialdampfdrucke von ihr) und aus Adhäsionsdaten. Er gibt z. B. als gegenseitige Haftenergien CH₃ gegen OH 34, CH₃ gegen J 13,7, J gegen COO 16,6 erg/cm².

RAY⁴ zeigt, daß für viele Stoffe das Verhältnis $a : b$ nahe konstant ist, nämlich 5 bis 7 (in den obigen Einheiten, 11 bis $16 \cdot 10^{10}$ in absoluten Einheiten) für viele organische Stoffe, weniger für einfache anorganische (VAN LAAR hatte [l. c. S. 19] diese Konstanz gegenüber Änderungen von T und V für denselben Stoff angesetzt).

77. VAN DER WAALSSche Korrektur in adsorbierten Schichten. Wie schon in Ziff. 15 besprochen, haben auf Oberflächen adsorbierte Schichten, die nur einen Bruchteil der zum Aufbau einer Molekülschicht nötigen Menge enthalten, gasartige Eigenschaften. Die adsorbierten Moleküle bewegen sich nach VOLMER frei über die Oberfläche. Bezeichnet p' die auf die Begrenzung ausgeübte Kraft pro Längeneinheit, n' die Zahl der Moleküle pro 1 cm², so gilt⁵

$$p' = n' k T. \quad (139)$$

Bei höheren n' kommen aber Korrekturen hinzu, die den VAN DER WAALSSchen ganz analog sind. VOLMER schreibt

$$p' \left(\frac{N_L}{n'} - b' \right) = RT \quad (139')$$

mit $b' = 2N_L q$, wo q der Querschnitt eines Moleküls ist.

¹ R. LORENZ, Das Gesetz der chemischen Massenwirkung. Leipzig 1927; ZS. f. phys. Chem. Bd. 139, S. 1. 1928.

² D. BERTHELOT, C. R. Bd. 126, S. 1703, 1857. 1898; J. J. VAN DER WAALS, ebenda S. 1856.

³ I. LANGMUIR, III. Colloid Symposium Monograph, S. 48. New York 1925.

⁴ S. RAY, Kolloid-ZS. Bd. 56, S. 159. 1931.

⁵ Theorie s. P. EHRENFEST, Rec. trav. chim. Pays. bas. Bd. 42, S. 784. 1923; J. F. CARRIÈRE, ebenda Bd. 43, S. 283. 1924; N. K. ADAM, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 101, S. 516. 1922. Allerdings hat A. MARCELLIN [Ann. de phys. (10) Bd. 4, S. 459. 1925] rechts eine Konstante gefunden, die viel kleiner als k ist. Dagegen N. K. ADAM u. G. JESSOP, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 110, S. 423. 1926; Bd. 112, S. 376. 1926.

VOLMER¹ hat darauf hingewiesen, daß die in (139), (139') auftretende Kraft pro Längeneinheit p' einfach gleich der Änderung der Oberflächenspannung $\sigma_0 - \sigma$ ist. Er findet für Benzophenon $b' \approx 4 \cdot 10^9 \text{ cm}^2$, während sich unter der Annahme kugelförmiger Moleküle $\approx 3,5 \cdot 10^9$ ergibt. Aus der Zustandsgleichung (139) berechnet VOLMER dann die Form der Adsorptionsisotherme in einem Gebiet so hoher Konzentration, daß infolge des Einflusses von b' nicht mehr Proportionalität zwischen Dampfdruck und adsorbierter Menge besteht, und erhält eine Gleichung von der Form, wie sie LANGMUIR vorgeschlagen hat ($N_L \beta = b'$),

$$p \approx \frac{\eta}{1 - 2\beta\eta},$$

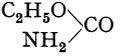
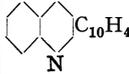
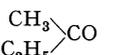
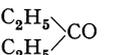
wo η der Überschuß der auf 1 cm^2 adsorbierten Moleküle über die Zahl der ohne Adsorption vorhandenen ist. Daraus und aus dem Zusammenhang der LANGMUIR-schen Gleichung mit der SZYSZKOWSKISchen Adsorptionsgleichung läßt sich schreiben

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = \frac{RT}{2\beta\sigma_0} \ln\left(\frac{c}{A} + 1\right).$$

Von einer Gleichung dieser Form ist schon am Ende von Ziff. 17 Gebrauch gemacht worden. VOLMER gibt z. B. für Äthylalkohol $4q = 32 \text{ \AA}^2$, für andere Alkohole 35–28, für Essigsäure 45, für Buttersäure 31 (s. Ziff. 17!).

FRUMKIN² hat auch noch die Anziehungskräfte in der VAN DER WAALSSchen Form $p' - a'n'^2$ eingeführt.

Tabelle 65. Querschnitte löslicher, in der Oberfläche adsorbierter Stoffe³.

Stoff	Formel	Doppelter Querschnitt in \AA^2	Stoff	Formel	Doppelter Querschnitt in \AA^2
Phenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	19	Trimethylkarbinol	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	19; 24
Anilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	21	iso-Amylalkohol	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	22,5
P-} Kresol	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCH}_3$	21	Dimethyläthylkarbinol	$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COH}$	24; 28
O-}			28,5	Allylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$
P-} Toluidin	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{CH}_3$	20	Propylamin	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	19
O-}			27,5	Allylamin	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2$
Thymol		38	Azetonitril	CH_3CN	16,5
Brenzkatechin	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	36,5	Urethan		24
Pyrogallol	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$	38	Paraldehyd	$(\text{CH}_3\text{CHO})_3$	20
Chinolin		27,5	Methyläthylketon		19
Pyridin	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	26	Diäthylketon		19
Wasser	H_2O	11	Methylazetat	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	16,5
Methylalkohol	CH_3OH	12	Äthylazetat	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	16
Äthylalkohol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	14	Propylazetat	$\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$	18
n-Propylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	19	Methylpropionat	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$	16
n-Butylalkohol	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	19	Äthylpropionat	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	18,5
iso-Butylalkohol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	23,5			

¹ M. VOLMER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 115, S. 253. 1925; M. VOLMER u. P. MAHNERT, ebenda Bd. 115, S. 239. 1925.

² A. FRUMKIN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 116, S. 466. 1925.

³ Für NH_3 s. O. K. RICE, Journ. phys. chem. Bd. 32, S. 583. 1928.

R. K. SCHOFIELD und RIDEAL¹ haben statt (139') eine Gleichung vorgeschlagen, in der rechts (entsprechend den Messungen von MARCELLIN) xRT steht (x ist eine Konstante kleiner als eins, manchmal etwas größer). Diese Gleichung ist von KOSAKEWITSCH und USCHAKOWA² geprüft und fast immer bestätigt gefunden (Ausnahmen: Nitromethan und malein- und bernsteinsaures Äthyl). Sie geben vorstehende Tabelle 65.

Die Zahlen scheinen viel zu klein. Selbst wenn β der Querschnitt und nicht der doppelte Querschnitt wäre, wären z. B. die Zahlen für die Säuren etwas zu klein.

β) Natur der Kräfte in Gasen.

β') Formales über die elektrischen Kräfte zwischen neutralen Gebilden.

78. Das Potential eines neutralen Gebildes. Kräfte von der Größenordnung, wie sie für uns in Frage kommen, können weder durch die Gravitation noch durch die vernünftigerweise zu erwartenden magnetischen Felder geliefert werden, wie eine leichte Überschlagsrechnung zeigt. Wenn man daher nicht Kräfte ganz unbekannter Natur einführen will, so ist man gezwungen, alle Wirkungen auf elektrostatische Kräfte zurückzuführen, wie besonders KOSSEL³ betont hat (s. auch Ziff. 6). Als elektrostatische Kräfte sollen dabei diejenigen bezeichnet werden, welche sich auf COULOMBSche Anziehungs- bzw. Abstoßungskräfte zwischen Elementarladungen zurückführen lassen. Soweit sich diese Ladungen in Bewegung befinden, soll letztere aber nur insofern Einfluß haben, als sich die gegenseitigen Lagen mit der Zeit ändern, während ein expliziter Einfluß der Geschwindigkeit und der Beschleunigung (magnetische oder Strahlungskräfte) vernachlässigbar sein soll.

Für ein beliebiges Gebilde, das aus Ladungen von der Größe e_i aufgebaut ist, läßt sich dann das Potential folgendermaßen darstellen⁴. Man wähle einen beliebigen Punkt des Moleküls als Nullpunkt. Der Ort, an dem man das Potential berechnen will, habe die Koordinaten $x_0 y_0 z_0$, die Ladung i die Koordinaten $x_i y_i z_i$. Hierbei muß der Abstand $r_i = \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}$ klein sein gegen $r = \sqrt{x_0^2 + y_0^2 + z_0^2}$. Dann ergibt sich

$$\varphi = \frac{1}{r} \sum e_i + \frac{1}{r^2} \left[\frac{x_0}{r} \sum e_i x_i + \frac{y_0}{r} \sum e_i y_i + \frac{z_0}{r} \sum e_i z_i \right] + \frac{1}{r^3} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{3x_0^2}{r^2} - 1 \right) \sum e_i x_i^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{3y_0^2}{r^2} - 1 \right) \sum e_i y_i^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{3z_0^2}{r^2} - 1 \right) \sum e_i z_i^2 \right] + \frac{3x_0 y_0}{r^2} \sum e_i x_i y_i + \frac{3y_0 z_0}{r^2} \sum e_i y_i z_i + \frac{3z_0 x_0}{r^2} \sum e_i z_i x_i + \frac{1}{r^4} \left[\dots \right] \quad (140)$$

Die einzelnen Summanden dieses Ausdruckes lassen sich als hervorgebracht durch „Pole“ verschiedener Ordnung deuten. Hierbei messen die Koeffizienten

$$p_{abc} = \sum_i e_i x_i^a y_i^b z_i^c \quad (140')$$

¹ R. K. SCHOFIELD u. E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 109, S. 57. 1925; Bd. 110, S. 167. 1926.

² P. P. KOSAKEWITSCH u. N. S. KOSAKEWITSCH, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 150, S. 370. 1930; P. P. KOSAKEWITSCH u. E. S. USCHAKOWA, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 157, S. 188. 1931.

³ Z. B. W. KOSSEL, Valenzkräfte und Röntgenspektren, 2. Aufl. Berlin 1924.

⁴ Z. B. P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 21, S. 178. 1920.

die Stärke des betreffenden Pols der Ordnung $a + b + c$, während die Ausdrücke

$$\begin{aligned} \frac{x_0}{r} &= r^2 \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r} = P_1[\cos(xr)] \dots \\ \frac{1}{2} \left(\frac{3x_0^2}{r^2} - 1 \right) &= \frac{1}{2} r^3 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{1}{r} = P_2^0[\cos(xr)] \dots \\ \frac{3z_0 y_0}{r^2} &= r^3 \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} \frac{1}{r} = P_2^1[\cos(zr)] \cos(y, \sqrt{x^2 + y^2}) \end{aligned}$$

Kugelfunktionen der gleichen Ordnung sind wie der Pol. Der Faktor von ϕ_{abc} heißt allgemein

$$\frac{1}{a! b! c!} \frac{\partial^{a+b+c}}{\partial x^a \partial y^b \partial z^c} \frac{1}{r} \quad \text{und ist proportional} \quad \frac{1}{r} \frac{1}{r^{a+b+c}}.$$

Der erste Summand in (140) rührt von der gesamten, in einem Punkt vereinigt gedachten Überschußladung her, die einen einfachen Pol von der Größe $\sum e_i$ darstellt. Dieser liefert um sich ein kugelsymmetrisches Feld, dessen Potential mit $1/r$ abnimmt. In einem neutralen Gebilde, in dem $\sum e_i = 0$ ist, fällt dieser Summand weg. Der nächste Summand stellt das Potential eines Dipols dar. Dessen Stärke berechnet man, indem man den Schwerpunkt der negativen Ladungen und der positiven Ladungen für sich aufsucht. Denkt man sich diese beiden Ladungen in dem jeweiligen Schwerpunkt vereinigt, so entsteht ein Dipol, dessen Richtung durch die Verbindungslinie der beiden Schwerpunkte, dessen Größe durch das Produkt von Ladung und Abstand der beiden Schwerpunkte gegeben ist. Man kann dieses Moment als Vektor in der Form darstellen:

$$p_x = \sum e_i x_i, \quad p_y = \sum e_i y_i, \quad p_z = \sum e_i z_i.$$

Er erzeugt um sich ein Potential, das durch

$$\varphi_1 = |p| \frac{1}{r^2} P_1(\cos \vartheta) = |p| \frac{1}{r^2} \cos \vartheta = |p| \frac{\partial}{\partial \xi_p} \left(\frac{1}{r} \right)$$

gegeben ist, wobei als Achse der Kugelfunktion die Richtung des Vektors p bzw. ξ_p dient, wobei $d\xi_p$ ein Streckenelement in der Richtung von p ist.

Fallen die Schwerpunkte von positiver und negativer Ladung zusammen, d. h. ist das Dipolmoment Null, so beginnt die Reihenentwicklung mit dem Glied $1/r^3$. Die entsprechende Ladungsanordnung nennt man einen Quadrupol. Man kann ihn sich auf zwei verschiedene Arten aus zwei Dipolen erzeugt denken, die man so aneinander lagert, daß sich ihre Momente kompensieren. Man kann die beiden Dipole entweder in eine Gerade mit gleichem Pol aneinanderlegen, oder man kann sie parallel zueinander, aber in entgegengesetzter Richtung legen, so daß ihre Pole ein Rechteck bilden. Diese beiden Entstehungsweisen macht man sich noch besser klar, wenn man die Kugelfunktionen bzw. das durch sie dargestellte Feld statt mit Hilfe der LEGENDRESCHEN Ausdrücke als Differentialquotienten von $1/r$ schreibt. Dann entsteht das Feld des Dipols von der Länge z_1 als Differenz der Felder zweier einfacher Pole nach der Formel

$$e z_1 \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{r} = e z_1 \frac{z_0}{r^3},$$

das Feld des Quadrupols als Differenz der Felder zweier Dipole, die entweder mit ihren Längachsen (Z -Achsen) aneinander gelegt werden können

$$z_1 \frac{\partial}{\partial z} \left(e z_1 \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{r} \right) = e z_1^2 \left(\frac{3z_0^2}{r^2} - 1 \right) \frac{1}{r^3}$$

oder in der X -Richtung verschoben parallel nebeneinander

$$x_1 \frac{\partial}{\partial x} \left(e z_1 \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{r} \right) = 3 e x_1 z_1 \frac{x_0 z_0}{r^5}.$$

Wie wir den Dipol durch sein Moment charakterisiert haben, das ein Vektor war, so ist der Quadrupol durch „elektrische Trägheits- und Deviationsmomente“ (Ziff. 85)

$$\begin{aligned} \Theta_{xx} &= \sum e_i x_i^2, & \Theta_{yy} &= \sum e_i y_i^2, & \Theta_{zz} &= \sum e_i z_i^2, \\ \Theta_{yz} &= \sum e_i y_i z_i, & \Theta_{zx} &= \sum e_i z_i x_i, & \Theta_{xy} &= \sum e_i x_i y_i \end{aligned}$$

zu charakterisieren, die einen Tensor bilden. Wenn man die Achsen geeignet legt, kann man die Deviationsmomente Θ_{xy} , Θ_{yz} , Θ_{zx} zum Verschwinden bringen. Werden dann die Hauptträgheitsmomente einander gleich $\Theta_{xx} = \Theta_{yy} = \Theta_{zz}$, so verschwindet das Glied mit $1/r^3$, man hat eine Anordnung noch höherer Symmetrie, einen höheren Pol.

Wenn man ohne lange Rechnung wissen will, was für ein Feld einer bestimmten Ladungsanordnung zukommt, so ist für große Entfernungen natürlich das erste Glied der Reihenentwicklung maßgebend, dessen Koeffizient nicht verschwindet. Im allgemeinen ist sogar der erste Koeffizient so groß, daß auch in nicht allzu großer Nähe das erste Glied überwiegend maßgebend ist. Nur bei ganz speziellen Anordnungen kann sich das ändern. Will man nun wissen, welches das erste Glied mit nicht verschwindendem Koeffizienten ist, d. h. von welcher Ordnung der Pol ist, der der betreffenden Ladungsverteilung entspricht, so ist hierfür die Symmetrie dieser Ladungsverteilung maßgebend. Man kann nämlich jeder Kugelfunktion auf der Kugeloberfläche eine bestimmte Symmetrie zuschreiben, die durch die Verteilung ihrer Werte bestimmt ist. Das erste Glied der Reihenentwicklung ist das mit derjenigen Kugelfunktion, welche dieselbe Symmetrie hat wie die Ladungsverteilung, während die folgenden höhere Symmetrie haben.

Der ersten Kugelfunktion (dem Dipol) entspricht eine Teilung der Kugeloberfläche in zwei polarverschiedene Hälften (Fehlen eines Symmetriezentrums). Bei der zweiten Kugelfunktion sind diese beiden Hälften gleich (Symmetriezentrum). Dieser Symmetrie entspricht eine Quadrupolanordnung oder eine ringförmige Ladung mit entgegengesetzt geladenem Mittelpunkt. Der dritten Kugelfunktion ($\text{Potential} \sim 1/r^4 = 1/r^{1+3}$) entspricht Tetraedersymmetrie, d. h. vier gleiche Teile auf der Kugeloberfläche. Endlich der nächsten Kugelfunktion ($1/r^5 = 1/r^{1+4}$) Würfel- oder Oktaedersymmetrie mit acht gleichberechtigten Oktanten.

Wenn keine Überschußladungen vorhanden sind, dann ist es für das elektrostatische Potential charakteristisch, daß sein Mittelwert auf einer Kugeloberfläche, d. h. sein Mittelwert genommen über alle Richtungen, verschwindet; dasselbe gilt auch für die Feldstärke in der Richtung des Radiusvektors. Das hat seinen mathematischen Grund darin, daß jede Kugelfunktion (außer der nullten, die $= 1$ ist) bei der Integration über die Kugeloberfläche Null gibt. Physikalisch liegt das daran, daß die elektrischen Kraftlinien nur auf Ladungen beginnen oder endigen können. Es können daher aus dem von einer Kugel eingeschlossenen Raum nur dann im ganzen Kraftlinien austreten, wenn in dieser Kugel eine Überschußladung vorhanden ist. Wenn die Gesamtladung Null ist, d. h. ebensoviel positive als negative Ladungen in dieser Kugel vorhanden sind, dann müssen alle Kraftlinien, die von den positiven Ladungen ausgehen, wieder zu den negativen Ladungen in die Kugel zurückkehren, so daß die Feldstärke auf der Kugeloberfläche im Mittel ebenso oft positiv wie negativ ist (nach außen wie nach innen gerichtet ist). Die Verteilung der Ladungen im Innern hat nur Einfluß darauf,

wie die Stellen aus- oder eintretender Kraftlinien über die Kugeloberfläche verteilt sind. Je besser die Vermischung positiver und negativer Ladungen im Innern der Kugel, d. h. je symmetrischer die Verteilung der Ladungen ist, desto weniger weit greifen die Kraftlinien nach außen, weil der Abstand zwischen ihrem Ausgangs- und Endpunkt desto kleiner ist, und desto häufiger wechseln auf der Kugeloberfläche Stellen austretender mit solchen eintretender Kraftlinien ab (steigende Symmetrie der Kugelfunktion).

So kommt es, daß bei steigender Symmetrie der Ladungsverteilung, d. h. steigender Ordnung des Pols die Kompensation immer besser wird, das Potential immer schneller nach außen abnimmt. Der extremste (bei atomistischem Aufbau der Ladungen aus ruhenden Elektronen allerdings nicht realisierbare) Fall wäre der der Kugelsymmetrie, d. h. die positive Ladung als Punkt in der Mitte, die gleich große negative als Kugelschale ringsherum. Diese Verteilung stellt einen Pol unendlich hoher Ordnung dar, das Potential ist bis an die Kugelschale heran Null und springt dann plötzlich auf einen unendlichen (Kugelladung unendlich!) Wert, wie es der Formel $\lim_{n \rightarrow \infty} a/r^n$ entspricht.

79. Wirkung zweier neutraler Gebilde aufeinander¹. Für die Berechnung der potentiellen Energie zweier Gebilde aufeinander benutzt man zweckmäßigerweise die Formel (140) der vorigen Ziffer. Man setzt die Wirkung eines Gebildes A auf ein anderes B als Summe der Wirkungen von A auf die einzelnen Bestandteile B an. Diese entwickelt man dann nach den Abweichungen der Lagen der Bestandteile von B von dessen Mittelpunkt. So ergibt sich

$$U_p = - \sum \frac{\phi_{abc} \phi'_{a'b'c'}}{a! b! c! a'! b'! c'!} \frac{\partial^{a+a'+b+b'+c+c'}}{\partial x^{a+a'} \partial y^{b+b'} \partial z^{c+c'}} \frac{1}{r}. \quad (141)$$

Hierbei bedeuten ϕ und ϕ' die entsprechenden Momente der Einzelatome, $\frac{1}{a! b! c! a'! b'! c'!} \frac{\partial^{a+a'+b+b'+c+c'}}{\partial x^{a+a'} \partial y^{b+b'} \partial z^{c+c'}} \frac{1}{r}$ eine Kugelflächen-Funktion der Ordnung $a + a' + b + b' + c + c'$ mal $(1/r)^{a+a'+b+b'+c+c'+1}$. Während also Dipole, Quadrupole, Tetraeder, Würfel auf *einen* Pol eine potentielle Energie $\sim 1/r^{1+1}$, $1/r^{1+2}$, $1/r^{1+3}$, $1/r^{1+4}$ ausüben, üben Dipole auf Dipole, Quadrupole, Tetraeder, Würfel eine solche proportional $1/r^{1+1+1}$, $1/r^{1+1+2}$, $1/r^{1+1+3}$, $1/r^{1+1+4}$, Quadrupole auf Quadrupole, Tetraeder, Würfel eine solche $\sim 1/r^{1+2+2}$, $1/r^{1+2+3}$, $1/r^{1+2+4}$, . . . , Würfel auf Würfel eine solche $\sim 1/r^{1+4+4} = 1/r^9$ aus. Für die Berechnung von Zahlenwerten ist (klassisch) bei bewegten Elektronen zu mitteln, und zwar bei unabhängiger Bewegung der Elektronen benachbarter Atome für beide getrennt, $\phi_{abc} \cdot \phi'_{a'b'c'}$, bei Phasenbeziehungen zwischen beiden gemeinsam $\phi_{abc} \cdot \phi'_{a'b'c'}$.

Hierbei kann es vorkommen, daß in diesen beiden Fällen die Ordnung des Pols sich ändert. Es seien z. B. zwei rotierende Dipole gegeben, etwa zwei Elektronen, die auf Kreisbahnen in parallelen Ebenen umlaufen. Dann ist

$$p_x = |p| \cos \omega t, \quad p_y = |p| \sin \omega t; \quad p'_x = |p'| \cos(\omega' t + \delta), \quad p'_y = |p'| \sin(\omega' t + \delta).$$

Mittelt man jedes Atom für sich, so resultiert $\bar{p} = 0$, $\bar{p}' = 0$, d. h. im Mittel wirkt jedes Atom nur durch seine über den ganzen Kreis „verschmierte“ Ladung, also als Kreisring mit entgegengesetzt geladenem Mittelpunkt, und dieser hat die

¹ M. BORN u. A. LANDÉ, Berl. Ber. 1918, S. 1048; M. BORN, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 20, S. 230. 1918; K. FAJANS u. K. F. HERZFELD, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 309. 1920; A. SMEKAL, ebenda Bd. 1, S. 309. 1920; T. RELLA, ebenda Bd. 3, S. 157. 1920; A. LANDÉ, ebenda Bd. 4, S. 410, 450. 1921; Bd. 6, S. 10. 1921; H. THIRING, ebenda Bd. 4, S. 1. 1921; H. SCHWENDENWEIN, ebenda Bd. 4, S. 73. 1921; J. FRENKEL, ebenda Bd. 25, S. 1. 1924; Bd. 30, S. 50. 1924.

Symmetrie eines Quadrupols, ein Potential $\propto 1/r^{1+2}$; die gegenseitige potentielle Energie der beiden Atome ist $\propto 1/r^{1+2+2} = r^5$. Ist aber $\omega = \omega'$, so daß der Phasenunterschied zwischen den Elektronen konstant ist, so mittelt man gemeinsam

$$\overline{p_x p'_x} = \overline{p_y p'_y} = |p||p'| \frac{1}{2} \cos \delta. \quad \overline{p_x p'_y} = -\overline{p_y p'_x} = |p||p'| \frac{1}{2} \sin \delta;$$

man erhält also die potentielle Energie $\propto 1/r^{1+1+1}$, da es sich hier stets um Dipole handelt, die einen festen Winkel δ miteinander bilden.

Folgende Fälle sind durchgerechnet:

Zwei geneigte Ringe (BORN und LANDÉ),

Zwei Tetraederatome (THIRING, RELLA),

Zwei Würfel (SMEKAL, RELLA).

Atome, in denen je 4 Elektronen so auf Ellipsen laufen, daß die Bahnnormalen ein reguläres Tetraeder bilden (SCHWENDENWEIN, FRENKEL).

β'') Die Natur der Abstoßungskräfte.

80. Historisches. Als es sich als notwendig herausgestellt hatte (Ziff. 6, 75), das starre Atom durch ein Abstoßungsfeld zu ersetzen, und nachdem formal ein solcher Ansatz gemacht worden war, ergab sich das Problem, die Natur dieses Feldes zu erforschen und seine Stärke aus der Anordnung der Ladungen abzuleiten. Diese Aufgabe ist allen Aggregatzuständen gemeinsam und soll daher auch gemeinsam hier besprochen werden. Sie wurde zuerst von BORN und LANDÉ¹ für Kristalle in Angriff genommen; sie nahmen einen Aufbau der Atome aus ringförmigen (verschmierten) Elektronenanordnungen an, wie sie den damaligen ebenen BOHRschen Atommodellen entsprachen. Bei der Anwendung auf die Alkalihalogenide schrieben sie diesen Ringen Orientierungen zu, die mit der Kristallsymmetrie verträglich waren. In diesen Stellungen ergab sich Abstoßung, und zwar (nach Ziff. 79) ein Potential $\propto 1/r^5$ (Abstoßung zwischen zwei Quadrupolen). Vergleich mit Kompressibilitätsmessungen zeigte aber, daß das Potential eher $\propto 1/r^9$ ist (s. Ziff. 116), woraus die Autoren² auf eine Wirkung zwischen Würfeln schlossen ($1/r^{1+4+4}$). In der Tat ergeben Würfel in der einzigen nach der Kristallsymmetrie möglichen Stellung, nämlich Seite gegen Seite, Abstoßung. Zudem hatte die Einführung der geneigten Bahnen in das BOHRsche Modell für Ionen mit Achterschalen eine Würfelsymmetrie im Zeitmittel möglich gemacht.

Die Formeln erlaubten³, aus der Größe der Abstoßung, d. h. im wesentlichen aus der Gitterkonstante, die wahre Seitenlänge dieser Ionenwürfel zu berechnen.

Die ganze statische Auffassung der Abstoßungskräfte leidet aber daran, daß nach Ziff. 78 Abstoßung nur in ganz bestimmten Lagen eintritt, während es ebenso viele gibt, wo sich die Gebilde anziehen. Im Falle der Würfel wäre das die Stellung Ecke gegen Seite. Nach dem BOLTZMANNschen Prinzip sollte nun, wenn überhaupt irgendeine Stellung ausgezeichnet ist, es gerade die letztere sein (tatsächlich werden wir ja gerade durch die Auszeichnung der Richtungen mit Anziehung in Ziff. 84 einen Teil der VAN DER WAALSSchen Anziehung erklären).

Allgemein liegt die Schwierigkeit darin, daß zwei aus ruhenden Ladungen aufgebaute Gebilde überhaupt keine stabile Ruhelage unter dem Einfluß ihrer gegenseitigen Kräfte haben können, weil eine Funktion (in diesem Fall die gegen-

¹ M. BORN u. A. LANDÉ, Berl. Ber. 1918, S. 1048; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 20, S. 202. 1918.

² M. BORN, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 20, S. 230. 1918.

³ K. FAJANS u. K. F. HERZFELD, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 309. 1920; H. G. GRIMM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 98, S. 353. 1921; ferner die auf S. 173 zitierten Arbeiten von SCHWENDENWEIN und FRENKEL für die betreffenden Modelle.

seitige potentielle Energie), welche der LAPLACESchen Differentialgleichung genügt, nirgends im Endlichen ein Minimum haben kann.

LANDÉ¹ hat als wesentlich Phasenbeziehungen zwischen den umlaufenden Elektronen angesetzt.

DEBYE² hat, um eine nach allen Richtungen wirkende Abstoßung zu bekommen, als erster den Einfluß der Elektronenbewegung in dem einen Molekül auf die Elektronenbewegung im anderen in Betracht gezogen. Qualitativ läßt sich folgendermaßen klarmachen, wann es sich hierbei tatsächlich um eine Abstoßung handelt. Wir müssen zwei mechanisch wesentlich verschiedene Fälle unterscheiden:

a) Es ist keinerlei Entartung in der Bewegung des einzelnen Atoms vorhanden. Beispiel: ein an einer festen Stange um eine feste Achse umlaufendes Elektron (Hantelmodell mit fester Rotationsrichtung). Hierbei soll auch die von BORN sog. zufällige Entartung, die darin besteht, daß die beiden Gebilde von Natur aus „zufällig“ gleiche Umlaufszahl haben, vorderhand ausgeschlossen sein. Dann sieht man ohne weiteres ein, daß die beiden Elektronen in derjenigen gegenseitigen Lage, in welcher sie sich gegenseitig anziehen, besonders schnell rotieren werden, in den Lagen mit Abstoßung dagegen langsamer. Im Zeitmittel sind sie daher länger in Lagen mit Abstoßung, so daß im Zeitmittel Abstoßung herauskommt. Ein besonders einfaches Beispiel hierfür ist ein Wasserstoffatom im Felde einer festgehaltenen negativen Ladung, wobei das Elektron im Atom besonders schnell läuft, wenn der Radiusvektor auf die Ladung hinzeigt. Tatsächlich ist die dort berechnete Zusatzenergie positiv, entsprechend einer Abstoßung.

Im Fall zufällig gleicher Umdrehungsgeschwindigkeiten zweier Gebilde sind solche Phasenbeziehungen möglich, daß diese von den wechselnden Feldern herührenden Abstoßungskräfte verschwinden, z. B. bei zwei gleichen Wasserstoffatomen, die in parallelen Ebenen senkrecht zur Kernverbindungsline in gleicher Phase umlaufen. Allerdings ist dafür in diesem speziellen Fall die konstante (statische) Kraft zwischen ihnen abstoßend.

Die allgemeine Formel nach der klassischen Mechanik ist³ angebar, aber bestimmte Beispiele zeigen auch hier, daß die Kraft durchaus nicht immer abstoßend ist⁴.

b) In dem von DEBYE behandelten Fall eines freien Elektrons im Feld eines Wasserstoffatoms mit Kreisbahn liegt beim Elektron Entartung vor. Die Bewegung des Elektrons wird im wesentlichen durch das störende Wechselfeld beherrscht, und man muß zu höheren Näherungen gehen. Es ergibt sich Abstoßung.

UNSÖLD⁵ hat gezeigt, daß vom Standpunkt der neueren Quantentheorie alle diese Ansätze verfehlt sind, weil Ionen und Atome mit abgeschlossenen Gruppen gar keine Multipole tragen, sondern die (mittlere) Ladungsverteilung kugelsymmetrisch ist (im Gegensatz zu dem BOHRschen Bild).

Für sehr kleine positive Ionen (H^+ , Li^+) hat UNSÖLD⁶ eine Abstoßung auf Grund der Überlegung abgeleitet, daß das positive Ion in die Elektronenhülle des negativen eindringt. Da diese letztere kugelförmig ist und in erster Näherung es bleibt, verlieren die durchschnittlichen Kugelschalen ihre elektrostatische Wirkung nach innen, und die positive Kernladung des negativen Ions wird weniger abgeschirmt. Bei weiterem Eindringen des positiven Ions kommt ein Punkt, wo

¹ A. LANDÉ, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 2, 644, 653. 1919; Berl. Ber. 1919, S. 101; ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 191. 1920; Bd. 2, S. 83, 87, 380. 1920.

² P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 22, S. 302. 1921.

³ Z. B. M. BORN, Vorlesungen über Quantenmechanik, S. 302. Berlin 1925.

⁴ K. F. HERZFELD, Ds. Handb., 1. Aufl., Bd. XXII, S. 446. 1926.

⁵ A. UNSÖLD, Ann. d. Phys. Bd. 82, S. 355. 1927.

⁶ A. UNSÖLD, ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 563. 1927.

die effektive Kernladung des negativen Ions groß genug geworden ist, um durch seine Abstoßung eine Ruhelage des positiven Ions zu ermöglichen. Da die Ladungsverteilung für angenäherte Wasserstoffeigenfunktionen im wesentlichen nach einer e -Potenz nach außen abnimmt, ergibt sich als Abstoßungspotential ebenfalls eine solche, und zwar, falls die Schale des negativen Ions eine K -Schale ist,

$$\frac{2e^2Z}{a_0} \left(\frac{a_0}{rZ} + 1 \right) e^{-\frac{2Z}{a_0}r}.$$

Für eine L -Schale:

$$\frac{e^2Z}{a_0} \left\{ 8a_0 + 6 + \frac{2rZ}{a_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{rZ}{a_0} \right)^2 \right\} e^{-\frac{rZ}{a_0}r}.$$

Für eine M -Schale:

$$\frac{e^2Z}{18a_0} \left\{ 96 \frac{3a_0}{2rZ} + 80 + 32 \left(\frac{2rZ}{3a_0} \right) + 10 \left(\frac{2rZ}{3a_0} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{2rZ}{3a_0} \right)^3 + \frac{5}{6} \left(\frac{2rZ}{3a_0} \right)^4 \right\} e^{-\frac{2Zr}{3a_0}}.$$

Für eine N -Schale:

$$\frac{e^2Z}{80a_0} \left\{ 320 \left(\frac{2a}{rZ} \right) + 280 + 120 \left(\frac{rZ}{2a_0} \right) + 40 \left(\frac{rZ}{2a_0} \right)^2 + 7 \left(\frac{rZ}{2a_0} \right)^4 - \frac{13}{9} \left(\frac{Z}{2a} \right)^5 + \frac{7}{36} \left(\frac{Zr}{2a_0} \right)^6 \right\} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}.$$

Die letzteren beiden Formeln sind von BRÜCK¹ berechnet; Z ist die auf die Schale wirkende effektive Kernladung. Sucht man diese Formeln durch den Ansatz B/r^n anzunähern, so daß man den gleichen Wert für dE/dr und d^2E/dr^2 erhält, so hängt das zu verwendende n von der Stelle ab, wo man die Anpassung vornehmen will. Abb. 27 gibt eine Darstellung von BRÜCK wieder, mit $\frac{rZ}{a_0 n^{*2}}$ als Abszisse. n^* ist die Gesamtquantenzahl, 1, 2, 3, 4 für die K -, L -, M -, N -Schale.

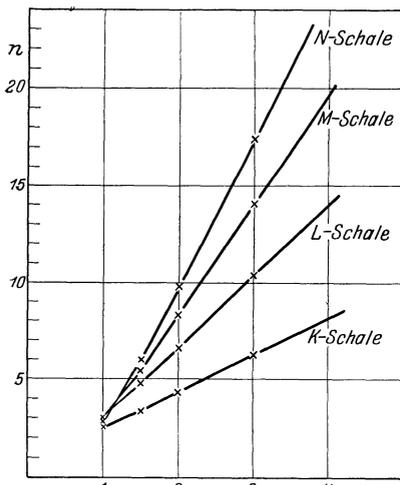


Abb. 27. Angenäherter Abstoßungsexponent für negatives Ion auf einen positiven Kern als Funktion des Abstandes. (Aus ZS. f. Phys. Bd. 51, S. 709.)

L. PAULING² hat den Kernabstand in den Halogenwasserstoffen mit ähnlichen Formeln berechnet. Hat dagegen auch das positive Ion eine merkliche Elektronenhülle, so würde die Durchdringung der beiden Hüllen Anziehung ergeben und erst *sehr* tiefes Eindringen (Kern jedes Ions tief in der Hülle des anderen) Abstoßung.

81. Abstoßung zwischen zwei Wasserstoffatomen. Die allgemeine Theorie der Abstoßungskräfte ist zuerst von HEITLER und LONDON³ für zwei Wasserstoffatome (im

Grundzustand) entwickelt worden. Sie beruht wesentlich auf der Existenz der sog. Austauschkräfte (Artikel HUND). Wenn zwischen zwei Atomen ein Potentialberg herrscht, können nach der klassischen Theorie Elektronen von einem zum anderen nur dann übergehen, wenn ihre Energie groß genug ist, um über

¹ H. BRÜCK, ZS. f. Phys. Bd. 51, S. 707. 1928.

² L. PAULING, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 114, S. 181. 1927.

³ W. HEITLER u. F. LONDON, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 455. 1927; s. auch Kap. 2, Ziff. 8.

den Potentialberg wegzukommen. Nach der Wellenmechanik können sie aber auch durch den Potentialberg hindurchgehen. Die Häufigkeit dieses Wechsels nimmt allerdings mit der Höhe und Dicke des Potentialberges, d. h. mit steigender Entfernung der Atome, sehr schnell ab.

Jedenfalls muß aber diese Austauschmöglichkeit in der Berechnung der gegenseitigen Energie durchaus berücksichtigt werden, sie liefert hier den Hauptanteil. Da klassisch der Potentialberg den Austausch vollkommen verhindert, haben diese Kräfte kein klassisches Analogon und verlieren ihre Bedeutung bei zu großer Entfernung auch quantenmechanisch.

Seien zwei Wasserstoffatome im Grundzustand gegeben, die beiden Kerne a und b mögen den (festgehaltenen) Abstand R haben, die Elektronen seien 1 und 2.

Zur Berechnung der ersten Näherung der Störungsenergie reicht die ungestörte Eigenfunktion aus. Diese ist das Produkt der Eigenfunktionen für die getrennten Atome. Ist das Elektron 1 an a , das Elektron 2 an b , so ist die Eigenfunktion

$$\psi_{a1} \psi_{b2}. \quad (142)$$

$$\psi_{js} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r_{js}}{a_0}} \quad (142')$$

(a_0 Radius des ersten BOHRschen Kreises).

Es kann aber ebenso gut 2 an a , 1 am Kern b sitzen, dann wäre die Lösung

$$\psi_{a2} \psi_{b1}. \quad (142'')$$

Infolge der Austauschmöglichkeit hat man statt (142'), (142'') die normierten Kombinationen zu nehmen

$$\psi' = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} (\psi_{a1} \psi_{b2} + \psi_{b1} \psi_{a2}), \quad (143)$$

$$\psi'' = \frac{1}{\sqrt{2-2S}} (\psi_{a1} \psi_{b2} - \psi_{b1} \psi_{a2}), \quad (143')$$

wo S in (146'') gegeben ist.

Als potentielle Energie der Schrödingergleichung ergibt sich

$$\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} \quad (144)$$

additiv aus allen Anziehungen und Abstoßungen.

Setzt man als gestörte Lösungen in die vollständige Schrödingergleichung die Lösungen (143), (143') ein, vermehrt um kleine unbekannte Störungen, und verfährt so, wie es im Artikel HUND, Ziff. 28 (Bd. XXIV/1), geschildert ist, so ergibt die Bedingung für die Lösbarkeit der Gleichung als Abweichung E' der Energie von dem ungestörten Energiewert zweier Wasserstoffatome ($2 \cdot 13,5$ Volt $\times e$)

$$E'_+ = E_{11} - \frac{E_{11}S - E_{12}}{1+S} = \frac{E_{11} + E_{12}}{1+S}, \quad (145)$$

$$E'_- = E_{11} + \frac{E_{11}S - E_{12}}{1-S} = \frac{E_{11} - E_{12}}{1-S}, \quad (145')$$

mit folgenden Abkürzungen ($d\tau_1 = dx_1 dy_1 dz_1$)

$$E_{11} = \int \left\{ \left(\frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \right) \frac{\psi_{a1}^2 \psi_{b2}^2 + \psi_{a2}^2 \psi_{b1}^2}{2} - \left(\frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{b2}} \right) \frac{\psi_{a2}^2 \psi_{b1}^2}{2} \right. \\ \left. - \left(\frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b1}} \right) \frac{\psi_{a1}^2 \psi_{b2}^2}{2} \right\} d\tau_1 d\tau_2. \quad (146)$$

Da ψ^2 die mittlere Elektronendichte an einer gegebenen Stelle ist, ist E_{11} die im Zeitmittel berechnete elektrostatische gegenseitige Energie der Atome.

$$E_{12} = \int \left(\frac{2e^2}{r_{12}} + \frac{2e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} \right) \frac{\psi_{a1} \psi_{a2} \psi_{b1} \psi_{b2}}{2} d\tau_1 d\tau_2. \quad (146')$$

$$S = \int \psi_{a1} \psi_{b1} d\tau_1 \int \psi_{a2} \psi_{b2} d\tau_2. \quad (146'')$$

E_{12} und S sind wesentlich an die Austauscherscheinung geknüpft. Da sie beide $\psi_{a1} \psi_{b1}$, d. h. den Faktor $e^{-\frac{r_{a1} + r_{b1}}{a_0}}$ (und ebenso den entsprechenden $\psi_{a2} \psi_{b2}$) enthalten, über den integriert wird ($d\tau_1$ bzw. $d\tau_2$), hängt ihr Wert wesentlich davon ab, wie weit die Elektronendichten sich überschneiden. Da ψ nach außen mit einer e -Potenz abnimmt (142), wird man dasselbe von (146), (146') und (146'') erwarten. In der Tat findet man

$$E_{11} = \frac{e^2}{a_0} e^{-\frac{2R}{a_0}} \left(\frac{a_0}{R} + \frac{5}{8} - \frac{3}{4} \frac{R}{a_0} - \frac{1}{6} \frac{R^2}{a_0^2} \right). \quad (147)$$

$$S = \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2} \right)^2 e^{-\frac{2R}{a_0}}. \quad (147'')$$

$$E_{12} = \frac{e^2}{a_0} e^{-\frac{2R}{a_0}} \left\{ \left(1,692 + \frac{6}{5} \ln \frac{R}{a_0} \right) \frac{a_0}{R} \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \frac{R^2}{a_0^2} \right) - \frac{11}{8} - \frac{103}{20} \frac{R}{a_0} - \frac{49}{15} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 - \frac{11}{15} \left(\frac{R}{a_0} \right)^3 \right\} + \frac{6}{5} \frac{e^2}{R} \left\{ \left[1 - \left(\frac{R}{a_0} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right]^2 e^{+\frac{2R}{a_0}} E_i \left(-4 \frac{R}{a_0} \right) - 2 \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 + \frac{1}{9} \left(\frac{R}{a_0} \right)^4 \right] E_i \left(-2 \frac{R}{a_0} \right) \right\} \quad (147''')$$

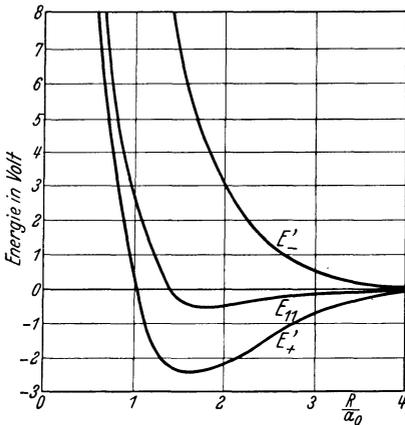


Abb. 28. Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Wasserstoffatomen nach HEITLER und LONDON. (Aus ZS. f. Phys. Bd. 44.)

wo $E_i(x)$ der Integrallogarithmus $\int_{+\infty}^{-x} e^{-x} \frac{dx}{x}$

ist². Abb. 28 gibt den Verlauf wieder. Folglich gibt die Lösung (143), (145) einen Ort mit Minimum der potentiellen Energie, also stabile Ruhelage der Atome oder Molekülbildung, die Lösung (143'), (145') überall Abstoßung.

Nun sind nach dem PAULISCHEN Prinzip (s. Artikel HUND) nur solche Lösungen erlaubt, die in den Elektronen antisymmetrisch sind, d. h. beim Vertauschen derselben ihr Zeichen wechseln. Wir haben bisher den Elektronenspin vernachlässigt. Die beiden Spinvektoren können entweder entgegengesetzte Richtung haben, dann ist die „Spineigenfunktion“ antisymmetrisch, und es ist die symmetrische Lösung, d. h. (143) zu wählen, um die Gesamtlösung antisymmetrisch zu machen; dieser Fall erklärt die homöopolare Bildung (Elektronenpaare). Oder die Spinvektoren haben dieselbe Richtung (symmetrische Spinlösung), dann hat man (143'), (145') zu nehmen und erhält die VAN DER WAALSsche Abstoßung.

82. Helium. Im Falle des Heliums im Grundzustand (und aller abgeschlossenen Schalen) sind die Elektronen jedes einzelnen Atoms für sich so angeordnet, daß sich die Spinvektoren kompensieren, ein Austausch von zwei Elektronen

¹ Y. SUGIURA, ZS. f. Phys. Bd. 45, S. 484. 1927.

² Siehe z. B. E. JAHNKE u. F. EMDE, Funktionentafeln. S. 19. Leipzig 1909.

verschiedener Atome kann also nur so erfolgen, daß es für die Spineigenfunktion bedeutungslos ist; daher ist die einzig mögliche Koordinateneigenfunktion eine nichtsymmetrische (143'), (145'), und es ist keine Molekülbildung durch homöopolare Bindung möglich, die Austauschkräfte geben nur Abstoßung (HEITLER und LONDON).

SLATER¹ hat die Integrale für diesen Fall angenähert ausgewertet. Seien in einem gegebenen Moment die Elektronen 1, 2 am Kern a , 3, 4 am Kern b ; 1, 3 mögen gleiche Spinrichtung haben, ebenso 2, 4, die letztere aber entgegengesetzt zu der von 1, 3. Ist $\psi_a(1, 2)$ die Lösung für das einzelne Heliumatom a , so ist bis auf Normierungsfaktoren die geeignete Lösung²

$$\psi_a(1, 2) \psi_b(3, 4) - \psi_a(1, 4) \psi_b(2, 3) - \psi_a(2, 3) \psi_b(1, 4) + \psi_a(3, 4) \psi_b(1, 2). \quad (148)$$

Nun ist wie bei Wasserstoff das Überlagern der Elektronenfunktionen verschiedener Atome wesentlich.

Bei nicht allzu großer Annäherung werden Fälle, in denen nur ein Elektron von einem Atom in das Gebiet eines Elektrons des andern eingreift, viel häufiger sein als Fälle, an denen beide Elektronen desselben Atoms beteiligt sind. Die letzteren seien vernachlässigt. Dann nähert SLATER die Eigenfunktion des einzelnen Atoms ψ_a durch einen Ausdruck an, der gut paßt, wenn ein Elektron, z. B. 2, verhältnismäßig weit von seinem Kern, 1 ihm nahe ist, nämlich

$$\psi_a(1, 2) = 1,241 e^{-\frac{2r_{a1}}{a_0}} e^{-1,344 \frac{r_{a2}}{a_0}} \left(\frac{r_{a2}}{a_0}\right)^{-0,255} \left(1 + 0,0707 \frac{a_0}{r_{a2}} + \dots\right). \quad (149)$$

Es ergibt sich als Abstoßungspotential zwischen zwei Heliumatomen

$$E_p = 7,70 \cdot 10^{-10} e^{-4,58R} \text{ erg}, \quad R \text{ in } \text{Å}. \quad (150)$$

Als Abstand, auf den sich zwei He-Atome bei 309° abs. und 90° abs. nähern, ergibt sich aus

$$\frac{3}{2} kT = E_p$$

0,99 bzw. 1,10 Å.

An weiteren Rechnungen liegen vor:

DELBRÜCK³ kommt bei der Behandlung der Bildung des Moleküls Li_2 auch auf die Austauschintegrale zu sprechen.

LENNARD-JONES⁴ betont, daß für die Wechselwirkung zwischen größeren Atomen die Bedeutung des Coulombterms E_{11} in (145) Ziff. 81 gegenüber dem Austauschterm $\frac{E_{11}S - E_{12}}{1 - S}$ mehr und mehr hervortritt.

PAULING⁵ hat die Rechnung auf beliebige Ionen unter folgenden Annahmen ausgedehnt:

Er betrachtet ein Elektron unter der Wirkung einer Kernladung $1 + \delta$ = $\frac{\text{Kernladung}}{\text{Zahl der Elektronen}}$ ($|\delta| \ll 1$). Das einzelne Elektron wird als s-Elektron behandelt, das ebenfalls eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung hat. Die Wechselwirkung zwischen den Ionen wird nur als Wechselwirkung je eines Elektrons in jedem Ion angesetzt. Für die Abstoßungsenergie ergibt sich wieder ein Ausdruck wie (145'), Ziff. 81.

¹ J. C. SLATER, Phys. Rev. Bd. 32, S. 349. 1928.

² Durch gewisse Elektronenvertauschungen erhält man noch andere, mit (148) äquivalente Lösungen.

³ M. DELBRÜCK, Ann. d. Phys. Bd. 5, S. 36. 1930.

⁴ J. E. LENNARD-JONES, Proc. Phys. Soc. Bd. 43, S. 461. 1931.

⁵ L. PAULING, ZS. f. Krist. Bd. 67, S. 377. 1928.

Bei der endgültigen Ausrechnung ist zu dem Energiewert, den man nach dem Einsetzen von (147), (147'), (147'') in (145'), Ziff. 81, erhält, noch zu addieren: Die COULOMBSche Energie der Anziehung der Überschußladung $\delta_+ \delta_- e^2/R$; ferner der Ausdruck

$$e^2 \frac{\delta_+ + \delta_-}{3 a_0^2} R e^{-\frac{2R}{a_0}} \frac{1 + \frac{2R}{a_0} + \frac{2}{3} \left(\frac{R}{a_0}\right)^2}{1 - S}.$$

Bei Salzen mit gleichwertigen Ionen desselben Baues ist natürlich $\delta_+ + \delta_- = 0$.

In der Gegend $R \approx 5 a_0$ gibt das denselben ersten und zweiten Differentialquotienten wie $6,84 e^2 a_0^{-1} (a_0/R)^{9,5}$, während der Energiewert selbst nach der Annäherungsformel 25% zu niedrig, der dritte Differentialquotient 50% zu hoch ist.

BORN und MAYER¹ haben gezeigt, daß sich in Alkalihalogeniden die Verhältnisse gut durch

$$E_p = (1 + \delta_+ + \delta_-) e^{+2,9(r_1 + r_2 - R)} \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (151)$$

darstellen lassen, wo die R in Å zu messen sind und r_1 und r_2 charakteristische „Radien“ der beiden Ionen sind, die sich von den GOLDSCHMIDTSchen etwas unterscheiden. In der Gleichgewichtslage ist $R \neq r_1 + r_2$.

DELBRÜCK hat Formeln für Edelgasatome gegeben².

Nachtrag bei der Korrr.: Neuerdings haben LENZ und JENSEN³ versucht, die aus den Austauschkräften folgende Abstoßung physikalisch verständlicher zu machen. Nach der PAULI-FERMISchen Statistik (s. Kap. 3, SOMMERFELD-BETHE, sowie Artikel HUND, Bd. XXIV/1) können zwei Elektronen nie vollständig die gleichen Quantenzahlen haben. In einem degenerierten Gas von freien Elektronen (d. h. bei niedriger Temperatur) füllen die Elektronen alle Quantenzustände möglichst niedriger Energie. Ordnet man die Quantenzustände nach der Energie (wobei viele gleiche Energie haben), so ist das n te Elektron im n ten Quantenzustand. Da bei Verkleinerung einer räumlichen Dimension das zu einem Quantenzustand gehörige Moment umgekehrt proportional zu dieser Koordinate wächst, ergibt sich die mittlere kinetische Nullpunktsenergie eines solchen Gases proportional $(N_L/V)^{\frac{5}{3}}$. FERMI hat gezeigt, daß man die Elektronenverteilung in schweren Atomen mit guter Annäherung erhält, wenn man die Elektronen als (unter Berücksichtigung der potentiellen Energie, die dieser Ladungsverteilung entspricht) möglichst dicht im Phasenraum gepackt ansieht.

LENZ und JENSEN überlegen nun so: Seien zwei schwere Ionen mit geschlossenen Schalen zuerst voneinander weitentfernt, dann sind die Elektronen in jedem von ihnen im obigen Sinn möglichst dicht gepackt. Nähert man nun die Ionen einander so weit, daß sich die Elektronenhüllen überdecken, so würden bei unveränderter kinetischer Energie der Elektronen mehr als eines auf denselben Quantenzustand kommen. Einige dieser Elektronen sind daher in Quantenzustände zu bringen, die noch frei sind, das sind aber solche mit höherer kinetischer Energie. Die dazu nötige Energie (und die Änderung der kinetischen Energie der anderen Elektronen infolge des geänderten elektrostatischen Potentials) ist die Abstoßungsenergie.

Als Gitterkonstante des RbBr ergibt sich 3,8 Å theoretisch gegen 3,42 experimentell.

¹ M. BORN u. J. E. MAYER, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 1. 1932. *Nachtrag bei der Korrr.:* J. A. WASASTJERNA, Comm. Fenn. VI, Nr. 21, 22. 1932.

² M. DELBRÜCK, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 129, S. 686. 1930.

³ W. LENZ, ZS. f. Phys. Bd. 77, S. 713. 1932; H. JENSEN, ebenda S. 722; s. auch Kap. 2, Ziff. 8.

$\beta''')$ Anziehungskräfte.

83. Allgemeines¹. Ein allgemeiner Schluß auf das Gesetz der Anziehungskräfte folgt aus einer interessanten Überlegung KLEEMANS² über feste Körper. Hat man einen solchen; der aus Molekülen oder gleichen Atomen aufgebaut ist, z. B. ein Metall oder einen organischen Kristall, so kann man erwarten, daß die nach außen ausgeübten Kräfte die gleichen sind, die den Körper zusammenhalten und daß keine Kompensation nach außen eintritt (wie bei Salzkristallen).

Wenn man nun zwei größere Körper etwa in 10 cm Entfernung einander gegenüberstellt, so läßt sich die von der Gravitation herrührende Anziehungskraft messen und hat sich als unabhängig von der Natur der Körper ergeben. Daraus folgt, daß die von der Molekularanziehung herrührenden Kräfte in dieser Entfernung nicht mehr merklich sind. Es sei nun etwa ein Kupferkristall betrachtet, dann ist durch Formel (241'), Ziff. 114, die potentielle Energie zwischen zwei Atomen gegeben. Wir können annehmen, daß nur die zwölf unmittelbaren Nachbarn merklich auf ein Atom einwirken. Die gesamte Arbeit beim Entfernen aller Atome auf unendliche Entfernung, d. h. die Sublimationswärme³ gerechnet auf ein Molekül, ist demnach

$$-W = \frac{12}{2} \frac{A^*}{r_0^m} \left(1 - \frac{m}{n}\right) = 6 \frac{A^*}{(2,55 \cdot 10^{-8})^m} \left(1 - \frac{m}{n}\right) = \frac{73 \text{ kcal}}{N_L} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ erg.}$$

Andererseits ist auf 10 cm Entfernung die Anziehungskraft zwischen zwei Kupferatomen klein gegen die entsprechende Gravitationswirkung, d. h.

$$\frac{m A^*}{10^{m+1}} < \frac{7,4 \cdot 10^{-52} \text{ erg}}{10^2 \text{ cm}}.$$

Daraus folgt:

$$\frac{n m}{n - m} \frac{1}{6} (2,55 \cdot 10^{-9})^m < 1,5 \cdot 10^{-41}$$

oder, wenn $\frac{n m}{n - m} \frac{1}{6}$ von der Größenordnung 1 ist, $m > 4,2$.

Ebenso folgt theoretisch als im allgemeinen notwendig für die Existenz von (133), Ziff. 73, $m > 3$.

Wie wir in Ziff. 78 gesehen haben, ist die elektrische Kraft, die ein gleichmäßig rotierendes Molekül bei Mittelung über alle Orientierungen in einem bestimmten Punkt erzeugt, Null. Wenn wir daher die Existenz von Anziehungskräften zwischen zwei Gasmolekülen klassisch erklären wollen, dürfen wir die Bewegung der elektrischen Ladung in beiden Molekülen nicht als unabhängig voneinander ansehen. Diese gegenseitige Beeinflussung kann in zweierlei Arten geschehen, wenn auch diese beiden Arten vielleicht nicht immer prinzipiell voneinander trennbar sind. Es kann nämlich die Orientierung bzw. Drehbewegung des ganzen Moleküls durch die Anwesenheit des anderen beeinflußt sein, oder es können nur die Bewegungen der elektrischen Ladungen im Molekül geändert werden. Den ersten Einfluß wollen wir als Richteffekt, den zweiten als Induktionseffekt bezeichnen. Der Richteffekt ist temperaturabhängig, weil die Drehbewegung der Moleküle es ist, dagegen der Induktionseffekt nicht, da das Verhalten der elektrischen Ladungen im Molekül bei nicht zu hoher Temperatur nicht von dieser abhängt. Im folgenden soll zuerst die Theorie dieser beiden Erscheinungen entwickelt werden. In beiden Fällen wird das Molekül als Träger eines elektrischen

¹ Siehe auch Kap. 6, Ziff. 13, 38 ff.

² R. D. KLEEMAN, Phil. Mag. (6), Bd. 20, S. 665. 1910.

³ Diese Zahl nach LANDOLT-BÖRNSTEIN.

Feldes aufgefaßt, wie wir das im vorhergehenden besprochen haben. Die allgemeinen Verhältnisse sind dann unabhängig davon, ob dieses Feld des ungestörten Moleküls ein Dipol- oder ein Quadrupolfeld ist.

Es stellt sich aber heraus, daß diese von KEESOM und DEBYE betrachteten klassischen Effekte nicht imstande sind, eine ausreichende Erklärung für das allgemeine Auftreten des VAN DER WAALSSchen a zu liefern. Dieses kann nur durch quantenmechanische Überlegungen („Dispersionseffekt“) gegeben werden, wenn auch die erstgenannten Effekte oft eine Rolle spielen.

84. Der Richteffekt. Wenn wir Anziehungskräfte dadurch erklären wollen, daß die Molekülbewegung durch die Anwesenheit eines anderen Moleküls beeinflusst wird, so müssen wir das folgendermaßen machen. Bei unabhängiger Bewegung der beiden Moleküle kommen ebenso lange Zeit Lagen vor, in denen gegenseitige Anziehung herrscht, wie solche mit Abstoßung. Wenn Anziehung im ganzen herauskommen soll, so müssen die Lagen mit Anziehung häufiger sein oder längere Zeit beibehalten werden als die anderen. Nun bedeutet Anziehung eine kleinere potentielle Energie als Abstoßung. Nach dem BOLTZMANNschen $e^{-\frac{w_p}{kT}}$ -Satz ist daher tatsächlich zu erwarten, daß die Lagen, in welchen Anziehung herrscht, häufiger vorkommen. Allerdings verschwindet der Häufigkeitsunterschied mit steigender Temperatur immer mehr, weil dann die kinetische Energie, welche die gleichmäßige Verteilung hervorruft, leichter die Wirkung der Anziehungskräfte überwiegen kann. Bei sehr tiefer Temperatur wäre fast vollständige Parallelrichtung aller Moleküle zu erwarten, die allerdings vielleicht mit dem Gaszustand nicht vereinbar ist (Kristallisation). Wenn wir nun ein Gas betrachten, so werden nur die Moleküle, die voneinander nicht zu weit entfernt sind, einander merklich in ihrer Richtung beeinflussen. Von dem in Ziff. 73 besprochenen „Schwarmeffect“ in bezug auf die Lagen der Mittelpunkte wollen wir dabei absehen. Die Moleküle, die eine solche Orientierung haben, daß sie Anziehung geben, werden im Überschuß sein, so daß im ganzen negative potentielle Energie resultiert. Hierbei hat man sich allerdings vor einem Trugschluß zu hüten, den für den analogen Fall des äußeren elektrischen Feldes PAULI¹ aufgeklärt hat, der aber in einer anderen Form schon viel älter ist. Hier hat JÄGER² die richtige Antwort gegeben. Wenn wir als Bild zweier Moleküle (z. B. Dipolmoleküle) etwa zwei Magnetnadeln betrachten, die nahe voneinander rotieren, so werden sie sich in den Lagen, in denen Anziehung herrscht, rascher bewegen als in den Lagen mit Abstoßung, so daß bei diesen im Mittel sogar Abstoßung herauskommt, da sie länger in den Lagen mit Abstoßung sind (Ziff. 80a). Der Überschuß der Richtungen mit Anziehung kommt durch diejenigen Moleküle zustande, die eine so kleine Rotationsgeschwindigkeit besitzen, daß sie nicht entgegen den Anziehungskräften umschlagen (sich vollständig herumdrehen) können. Diese pendeln dauernd um die Anziehungslagen, bis sie durch einen Stoß genügend Energie bekommen, um die Drehung aufnehmen zu können. Sie sind es also, welche den Überschuß der Anziehungen hervorrufen.

Qualitativ haben schon REINGANUM und SUTHERLAND³ die Annahme von Dipolfeldern zur Erklärung der Kohäsionskräfte gemacht und auch die Notwendigkeit des Richteffekts qualitativ eingesehen. Die quantitative Durchführung der Rechnungen für die Anwendung auf Gase (VAN DER WAALSSche

¹ W. PAULI, ZS. f. Phys. Bd. 6, S. 319. 1921.

² G. JÄGER, Wiener Ber. Bd. 112, S. 309. 1903; Bd. 113, S. 1289. 1904.

³ M. REINGANUM, Phys. ZS. Bd. 2, S. 241. 1901; Ann. d. Phys. Bd. 10, S. 334. 1903; W. SUTHERLAND, Phil. Mag. (6) Bd. 4, S. 625. 1902; J. D. VAN DER WAALS JR., Proc. Amsterdam Bd. 11, S. 132, 315. 1908; Bd. 14, S. 1111. 1912.

Kräfte) hat man KEESOM¹ mit einer Reihe von Mitarbeitern zu verdanken. Der Gang seiner Rechnung ist folgender. Er betrachtet die Moleküle als starre, undurchdringliche Kugeln mit einem Dipol- oder Quadrupolfeld bestimmter Stärke. Dann wird die potentielle Energie zweier Moleküle aufeinander als Funktion ihres Abstandes und ihrer gegenseitigen Orientierung berechnet. Wäre diese Energie nicht vorhanden, so wären alle gegenseitigen Orientierungen gleich häufig bzw., wenn man die üblichen Winkel gegen ein festes Koordinatensystem einführt, wäre die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Orientierung proportional $\sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\chi_1 \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 d\chi_2$. Die Wahrscheinlichkeit, daß der Abstand der Molekülmittelpunkte zwischen r und $r + dr$ liegt, wäre proportional $r^2 dr$, sobald r größer ist als der Radius der Deckungssphäre d (Summe der Molekülradien). Infolge der Anwesenheit der Anziehungskräfte ist diese Wahrscheinlichkeit noch mit $e^{-\frac{w(r, \vartheta_1, \vartheta_2, \chi_1, \chi_2)}{kT}}$ zu multiplizieren. Man erhält daher für das sog. Zustandsintegral (s. auch Ziff. 73) eines Molekülpaars, das für die freie Energie maßgebend ist, abgesehen von den auf die kinetische Energie bezüglichen, hier gleichgültigen Faktoren, folgenden Ausdruck:

$$e^{-\frac{2f}{kT}} = \int e^{-\frac{w}{kT}} \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\chi_1 \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 d\chi_2 4\pi r^2 dr \cdot V. \quad (152)$$

Dieser wird nun sowohl für Dipol- als für Quadrupolmoleküle durch Reihenentwicklung der e -Potenz berechnet und ergibt für den Summanden f' , der zur freien Energie des idealen Gases hinzutritt, bei Quadrupolen

$$e^{-\frac{f'_v}{kT}} = 1 - \frac{b}{V} + 2 \frac{b}{V} \left\{ \frac{3}{5} \frac{\Theta^4}{d^{10}} \left(\frac{1}{kT} \right)^2 - \frac{18}{245} \frac{\Theta^6}{d^{15}} \left(\frac{1}{kT} \right)^3 + \frac{639}{4165} \frac{\Theta^8}{d^{20}} \left(\frac{1}{kT} \right)^4 \dots \right\}. \quad (153)$$

Für Dipole lautet die entsprechende Formel

$$e^{-\frac{f'_v}{kT}} = 1 - \frac{b}{V} + \frac{b}{V} \left\{ \frac{1}{3} \frac{p^4}{d^6} \left(\frac{1}{kT} \right)^2 + \frac{1}{75} \frac{p^8}{d^{12}} \left(\frac{1}{kT} \right)^4 + \frac{29}{55125} \frac{p^{12}}{d^{18}} \left(\frac{1}{kT} \right)^6 + \dots \right\}. \quad (153')$$

Die mittlere gegenseitige Energie² zweier Moleküle im Abstand r beträgt bei Quadrupolen

$$-\bar{w}_p = \frac{28}{5} \frac{\Theta^4}{r^{10}} \left(\frac{1}{kT} \right)^2 - \frac{432}{245} \frac{\Theta^6}{r^{15}} \left(\frac{1}{kT} \right)^3 + \frac{1704}{245} \frac{\Theta^8}{r^{20}} \left(\frac{1}{kT} \right)^4 + \dots, \quad (154)$$

bei Dipolen

$$-\bar{w}_p = \frac{2}{3} \frac{p^4}{r^6} \frac{1}{kT} + \frac{382}{225} \frac{p^6}{r^{12}} \left(\frac{1}{kT} \right)^2 + \dots. \quad (154')$$

Die augenblickliche gegenseitige Energie ist dagegen $\sim 1/r^5$ bzw. $1/r^3$, aber ihrem Vorzeichen nach von der gegenseitigen Orientierung abhängig und fällt bei der Zeitmittelbildung zum größten Teil weg.

Der zweite Virialkoeffizient (Ziff. 75) wird für Quadrupole

$$B = b \left\{ 1 - 1,0667 \left(\frac{3}{4} \frac{\Theta^2}{d^5} \frac{1}{kT} \right)^2 + 0,1741 \left(\frac{3}{4} \frac{\Theta^2}{d^5} \frac{1}{kT} \right)^3 - 0,4738 \left(\frac{3}{4} \frac{\Theta^2}{d^5} \frac{1}{kT} \right)^4 + \dots \right\}, \quad (155)$$

für Dipole

$$B = b \left\{ 1 - \frac{1}{3} \left(\frac{p^2}{d^3} \frac{1}{kT} \right)^2 - \frac{1}{75} \left(\frac{p^2}{d^3} \frac{1}{kT} \right)^4 - \frac{29}{55125} \left(\frac{p^2}{d^3} \frac{1}{kT} \right)^6 - \dots \right\}. \quad (155')$$

¹ W. H. KEESOM, Comm. Leiden, Suppl. Nr. 24a, 24b, 25, 26. 1912; Nr. 39a, 39b, 1915; W. H. KEESOM u. C. VAN LEEUWEN, ebenda Nr. 39c. 1916; auch Proc. Amsterdam Bd. 15, S. 240, 256, 417, 643. 1913; Bd. 18, S. 636, 868, 1568. 1916; Bd. 24, S. 162. 1922; Phys. ZS. Bd. 22, S. 129, 643. 1921; Bd. 23, S. 225. 1922.

² Wenn man hat: $e^{-\frac{f'_v}{kT}} = 1 + \frac{b}{V} \sum \frac{a_n}{(d^n kT)^n}$, so wird $-\bar{w}_p = \frac{kT}{3} \sum n(n-3) \frac{a_n}{(r^n kT)^n}$.

Da B die Form $b - \frac{a}{kT}$ hat, beginnt die Entwicklung von a mit einem Summanden, der proportional $1/T$ ist, denn mit steigender Temperatur verschwindet der Richteffekt und damit die VAN DER WAALSSche Kraft. Tatsächlich werden auch in der BERTHELOTSchen Zustandsgleichung die VAN DER WAALSSchen Kräfte proportional $1/T$ angesetzt.

Wenn man nur das erste Glied der Reihenentwicklung beibehält, so kann man zwischen Dipol- und Quadrupolgasen nicht unterscheiden, dagegen ist bei tieferen Temperaturen, wo die weiteren Glieder eine wesentliche Rolle spielen,

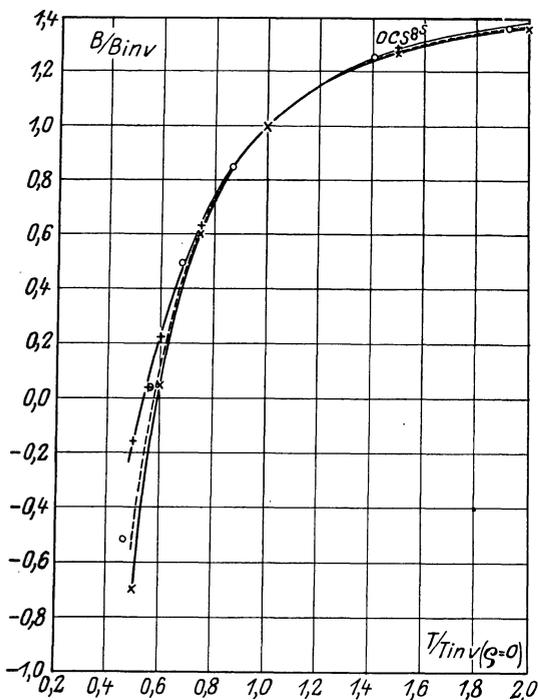


Abb. 29. Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten von Wasserstoff nach KEESOM.

o = Wasserstoff; x = Dipole (ber.);
+ = Quadrupole (ber.); - - - = Clausius-Berthelot (ber.).

S bedeutet Messung von J. C. SCHALKWIJK, Comm. Leid. Nr. 78, S. 22; OCS eine solche von H. KAMMERLINGH ONNES, C. A. CROMMELIN und E. J. SMID, ebenda Nr. 146 b. 1915.

die Temperaturabhängigkeit für beide verschieden, und KEESOM hat bei der Anwendung seiner Formeln auf Wasserstoff gezeigt, daß dessen Verhalten gut mit der Quadrupol-, dagegen nicht mit der Dipolformel stimmt (Abb. 29). KEESOM hat auch den dritten Virialkoeffizienten ermittelt. DEBYE¹ hat gegen die Rechnung von KEESOM eingewandt, daß es bei einer so weitgehenden Reihenentwicklung eine unberechtigte Idealisierung sei, die Moleküle als starr zu bezeichnen. Tatsächlich sind die so berechneten Polstärken viel zu hoch.

Bei der Rotation haben wir Quanteneffekte vernachlässigt, was bei genügend hoher Temperatur erlaubt ist.

85. Der Induktionseffekt. Der Richteffekt verschwindet mit $1/T$. Die Erfahrung zeigt aber, daß auch bei hoher Temperatur a noch einen beträchtlichen Wert hat. Außerdem kommt bei einatomigem Gase bei normaler Temperatur der Richteffekt nicht in Frage, da dieser darauf beruht, daß die relative Häufigkeit verschiedener Rotationszustände durch die gegenseitige potentielle Energie verschoben wird. Bei einatomigen Gasen ist aber das Trägheitsmoment so klein, d. h. es sind die Rotationsquantensprünge so groß, daß bei nicht abnorm hoher Temperatur deren Moleküle stets nur im untersten Rotationszustand vorliegen. Diesem entspricht aber schon eine so hohe kinetische Energie, daß der Fall des Pendelns um eine Lage größter Anziehung ausgeschlossen ist. Um dennoch Anziehung zu bekommen, hat DEBYE² zur Erklärung eine Verschiebung der elektrischen Ladungen im Molekül herangezogen, die synchron mit der Rotation des anderen Moleküls, aber unbeeinflusst durch die Rotation des eigenen Moleküls erfolgt. Allerdings ist, wie in Ziff. 80 gezeigt wurde, diese Erklärung auf die meisten einatomigen Gase nach der Quantenmechanik nicht anwendbar, weil ihr Feld kugelsymmetrisch ist.

¹ P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 22, S. 302. 1921.

² P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 21, S. 178. 1920.

Wenn ein Molekül A , das ein starres Feld trägt, in der Nähe eines anderen Moleküls B , das ebenfalls ein elektrisches Feld besitzt, vorbeistriert, so wird in diesem Molekül B außer seinem ursprünglichen Feld noch ein weiteres durch Verschiebung von Ladungen induziert. Die Wirkung des ursprünglichen Feldes von A auf das ursprüngliche Feld von B hebt sich im Mittel heraus, dagegen erfolgt die Induktion so, daß immer dann, wenn positiv geladene Teile von A sich dem Molekül B nähern, dessen negativ geladene Bestandteile angenähert, dessen positiv geladene weggeschoben werden und umgekehrt, so daß die Wirkung des ursprünglichen Feldes von A auf die Induktion in B stets anziehend ist. Ebenso erzeugt das ursprüngliche Feld von B in dem vorbeistrierenden Molekül A eine Ladungsverschiebung, die stets Anziehung ergibt. Wenn man die Feldstärke, die vom Molekül A im Mittelpunkt des Moleküls B erzeugt wird, als angenähert homogen voraussetzt, so ist die erzeugte Polarisation von B gleich

$$p = \alpha \mathfrak{E}, \quad (156)$$

wo $\frac{4\pi\alpha N_L}{3}$ die „Molekularpolarisation“ bzw. die auf unendlich lange Wellen extrapolierte Molekularrefraktion bedeutet. Klassisch ist α durch

$$\alpha = \frac{1}{4\pi^2} \sum \frac{e^2}{m_i \nu_i^2} \quad (157)$$

gegeben, wo die ν_i die Eigenschwingungen der Bestandteile sind. Bei dem Ansatz sind quasielastische Kräfte, d. h. konstante Polarisierbarkeit α oder Polarisation proportional dem äußeren Feld vorausgesetzt. Dieser Polarisation entspricht eine elektrische Arbeitsleistung des äußeren Feldes $p\mathfrak{E} = \alpha\mathfrak{E}^2$, davon ist die in das Molekül hineingesteckte quasielastische Arbeit $\frac{p^2}{2\alpha} = \frac{\alpha\mathfrak{E}^2}{2}$ abziehen, folglich ist die potentielle Energie

$$w_p = \frac{\alpha}{2} \mathfrak{E}^2 \quad (158)$$

oder zwischen zwei Molekülen im Mittel

$$\bar{w} = \frac{\alpha}{2} \bar{\mathfrak{E}}^2. \quad (158')$$

DEBYE hat die Rechnung für Quadrupolmoleküle durchgeführt. Dort nimmt das Potential eines Moleküls nach außen mit $1/r^3$, die Feldstärke daher mit $1/r^4$ und demnach die potentielle Energie (158) mit $1/r^8$ ab. Man kann das auch noch anders überlegen. Die potentielle Energie zwischen dem ursprünglichen Quadrupol und dem im anderen Molekül induzierten Dipol geht nach Ziff. 79 mit

$$\frac{1}{r^{1+2+1}} = \frac{1}{r^4}.$$

Da aber die Stärke des induzierten Dipols proportional $1/r^4$ ist, resultiert $1/r^8$. Die genauere Rechnung ergibt als mittlere potentielle Energie eines Moleküls

$$\bar{w}_p = \frac{\alpha}{2} \frac{12\pi}{5} \frac{N_L}{V} \frac{\bar{\Theta}_{el}^2}{d^5}, \quad (159)$$

$$\bar{\Theta}_{el}^2 = \Theta_{xx}^2 + \Theta_{yy}^2 + \Theta_{zz}^2 - (\Theta_{xx}\Theta_{yy} + \Theta_{yy}\Theta_{zz} + \Theta_{zz}\Theta_{xx}), \quad (159')$$

wobei die Größen Θ die elektrischen Hauptträgheitsmomente (Ziff. 78) sind. Nach Ziff. 73 kann man nun hieraus die VAN DER WAALSsche Anziehung a berechnen und findet

$$a = \frac{6\pi}{5} N_L^2 \alpha \frac{\bar{\Theta}_{el}^2}{d^5}. \quad (160)$$

Die 5. Potenz rührt von der Integration von $1/r^8$ über das Volumen her. Die Oberflächenspannung (Ziff. 100) ergibt sich zu

$$\sigma = \frac{3\pi}{8} \alpha \frac{N_L^2}{V^2} \frac{\bar{\Theta}_{e1}^2}{d^4}. \quad (161)$$

FALKENHAGEN¹ hat die entsprechende Rechnung für Dipolgase gemacht, sie führt zu

$$a = \frac{8\pi}{3} N_L^2 \alpha \frac{p^2}{d^3}.$$

Die 3. Potenz von d erklärt sich wie oben.

86. Kritik des Vorhergehenden. Allgemeines über Dispersionskräfte. Wie schon erwähnt, zeigen eine Reihe von Umständen, daß die obengenannten Theorien keine genügende Erklärung für die VAN DER WAALSSchen Kräfte geben.

1. Für diejenigen Moleküle, die tatsächlich Quadrupolmomente tragen, ergibt die wellenmechanische Theorie ihres Baues wesentlich kleinere Momente, als zur Erklärung des experimentellen a nötig sind. Die folgende, von LONDON gegebene Tabelle² zeigt dies:

Tabelle 66. Elektrisches Quadrupolmoment von H_2 nach verschiedenen Theorien.

	Modellberechnung		Aus a		
	nach BOHR	wellenmechanisch	Induktionseffekt	Richteffekt	Richteffekt und Induktionseffekt
$\Theta \dots$	$2,03 \cdot 10^{-26}$	0,39	3,2	1,17	1,10

Zwar verschwindet der Richteffekt bei hoher Temperatur, er würde aber, worauf KEESOM hingewiesen hat, bei Zimmertemperatur den Induktionseffekt überwiegen. Da a das Moment Θ quadratisch enthält, würde das wellenmechanische Θ nur $\frac{1}{9}$ des experimentell gefundenen a liefern.

2. Auch die Edelgase zeigen Anziehung. Nach der BOHRschen Theorie konnte man ihnen ein Quadrupol- (oder eher ein Würfel-) Moment zuschreiben, nach der Wellenmechanik aber sind geschlossene Schalen und s-Elektronen (also auch Hg, Na) kugelsymmetrisch (s. Ziff. 80).

3. Das Anziehungspotential entspricht experimentell eher $1/r^6$ als $1/r^8$ (s. Ziff. 107).

4. Daß auch der Richtungseffekt selbst bei Dipolgasen, wenn nur der Dipol nicht zu stark ist, keine große Rolle spielt, zeigt eine Untersuchung von WOHL³. WOHL bezeichnet als „Normalstoffe“ solche, für die

$$\frac{RT_k}{p_k V_k} \sim 3,75 \quad (\text{s. Ziff. 74}).$$

Das schließt sehr tiefsiedende Stoffe (He, H_2) aus, für die das Verhältnis kleiner ist (s. Ziff. 91), und „assozierte“ Stoffe, für die es höher ist. Es zeigt sich, daß die untersuchten Stoffe im Gaszustand sich in gleicher Weise verhalten, d. h. dem Gesetz der korrespondierenden Zustände gehorchen. Das bedeutet, daß der reduzierte Druck p/p_k eine universelle Funktion des reduzierten Volums V/V_k und der reduzierten Temperatur T/T_k ist. Da diese Reihe Stoffe mit schwachen Dipolen (SO_2, HCl, CH_3Cl) ebenso wie dipollose (CO_2 , normales und iso-Pentan, Äthylen, Azetylen) enthält, können die Dipolkräfte bei ersteren keine maßgebende Rolle spielen (s. auch Ziff. 90).

¹ H. FALKENHAGEN, Phys. ZS. Bd. 23, S. 87. 1922.

² F. LONDON, ZS. f. Phys. Bd. 63, S. 245. 1930.

³ K. WOHL, ZS. f. phys. Chem. Bd. 133, S. 305. 1928.

Die Allgemeinheit der Kräfte, unabhängig von der Ordnung des statischen Pols (Ziff. 78), wird nun nach LONDON^{1,2} durch die Quantenmechanik folgendermaßen hereingebracht.

In der neueren Theorie werden die allgemeinen Eigenschaften eines Systems nicht nur durch seinen augenblicklichen Zustand, sondern auch durch alle möglichen Übergänge, die von diesem Zustand aus möglich sind, bestimmt. Z. B. ist die Dispersionskurve durch die Wahrscheinlichkeit und Energiedifferenz der möglichen Übergänge gegeben. Dementsprechend bestehen in jedem Teilchen, auch wenn es keinen statischen Multipol trägt, virtuelle Dipole, die den möglichen unter Lichtabsorption erfolgenden Übergängen zugeordnet sind. Ihr Feld, das $\propto 1/r^3$ ist, induziert in dem anderen Molekül einen Dipol ganz so, wie es in Ziff. 85 für statische Dipole besprochen ist und gibt demnach eine gegenseitige potentielle Energie $1/r^6$.

Eine andere Art, die gleiche Erscheinung zu betrachten, besteht darin, die Elektronenbewegung als gleichbedeutend mit schnell rotierenden Dipolen anzusehen (dann bedeutet $\psi\bar{\psi}$ ausdrücklich nur den Mittelwert, der ja oft kugelsymmetrisch ist). Dieser schnell wechselnde Dipol wird als die Quelle des induzierenden Feldes angesehen, statt des virtuellen Dipols. Da dann zwischen dem induzierenden und dem induzierten Dipol Phasenbeziehungen bestehen, führt eine Verbindung zu dieser neuen Theorie von LANDÉS altem Versuch³, die homöopolare Bindung auf Elektronen mit festgelegten Phasen zurückzuführen, und JOOS' Feststellung, daß die Wirkung der in Atomen auftretenden Wechselfelder viel stärker ist als die des gemittelten Feldes.

Im Falle zwei Resonatoren der ungestörten Frequenz ν_0 , die in der Richtung der Verbindungslinie als Dipole Schwingungen ausführen und daher eine Störungsfunktion

$$-\frac{2\hat{p}_1\hat{p}_2}{r^3}$$

haben, ergeben sich nach einfacher Rechnung⁴ zwei verstimmt Frequenzen ν_1, ν_2 ,

$$\nu_1 = \nu_0 \sqrt{1 - \frac{e^2}{2\pi^2 m \nu_0^2} \frac{1}{r^3}}, \quad \nu_2 = \nu_0 \sqrt{1 + \frac{e^2}{2\pi^2 m \nu_0^2} \frac{1}{r^3}}. \quad (162)$$

Der Zustand niedrigster Energie ist

$$E = \frac{1}{2} \hbar(\nu_1 + \nu_2) = \hbar \nu_0 \left(1 - \frac{e^4}{32\pi^4 m^2 \nu_0^4} \frac{1}{r^6}\right) \quad (163)$$

entsprechend einer Anziehung ($-\partial E/\partial r$ negativ), deren potentielle Energie proportional $\propto 1/r^6$ ist.

LONDON hat die Rechnung für den dreidimensionalen Fall durchgeführt und betont, daß die Wirkung bei unangeregten Teilchen von der Existenz einer Nullpunktsenergie [$\frac{1}{2} \hbar(\nu_1 + \nu_2)$ in (163)] abhängig ist.

Als erster ist WANG⁵ bei der Durchführung einer systematischen Störungsrechnung für zwei Wasserstoffatome auf diese Kräfte gestoßen, doch sind bei der Auswertung Rechenfehler unterlaufen.

SLATER⁶ hat aus WANGS Resultaten für H die VAN DER WAALSSchen Kräfte zwischen Heliumatomen durch Multiplikation mit dem Verhältnis der Polarisierbarkeiten mal dem Quadrat der Lineardimensionen angenähert.

¹ Siehe Fußnote 2, S. 186.

² R. EISENSCHITZ u. F. LONDON, ZS. f. Phys. Bd. 60, S. 491. 1930; F. LONDON, ZS. f. phys. Chem. Bd. 11, S. 222. 1930.

³ A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 410. 1921.

⁴ J. E. LENNARD-JONES, Proc. Phys. Soc. London (A) Bd. 43, S. 461. 1931.

⁵ S. C. WANG, Phys. ZS. Bd. 28, S. 663. 1927.

⁶ J. C. SLATER, Phys. Rev. Bd. 32, S. 349. 1928.

87. Systematische Störungsrechnung. LONDON und EISENSCHITZ (l. c.) haben systematisch die Wechselwirkung zweier Gebilde unter Einschluß von Abstoßung und Anziehung behandelt. Die Schwierigkeit besteht darin, daß die Abstoßungskräfte (Ziff. 81) und Valenzkräfte, die sich aus der Näherung erster Ordnung ergeben¹, bei kleiner Entfernung die VAN DER WAALSschen Anziehungskräfte (zweite Näherung) bedeutend überwiegen, während bei großer Entfernung

infolge des starken Abfalls der ersteren ($e^{-\frac{r}{a_0}}$) das umgekehrte der Fall ist. Eine Entwicklung etwa nach $1/r$ ist dadurch unmöglich. Trotzdem ist die Behandlung durchführbar, indem man wie in Ziff. 81 aus der potentiellen Energie die (COULOMBSche) Energie der Wechselwirkung (E_{11}) abtrennt und als nullte Annäherung der ψ -Funktion das Produkt der ungestörten ψ -Funktionen wählt.

Als entscheidende Größe ergibt sich dann die Matrix

$$V_{kk'lv} = \int V' \psi_{ak} \bar{\psi}_{ak'} \psi_{bl} \bar{\psi}_{bl'} d\tau_a d\tau_b.$$

Hier ist V' die Energie der Wechselwirkung, ψ_{ak} ist die ψ -Funktion des ungestörten Atoms a im k ten Quantenzustand (wo k für alle Quantenzahlen steht), $\psi_{ak'}$ die Eigenfunktion für dasselbe Atom im k' ten Zustand, $d\tau_a$ bedeutet Integration über alle Elektronenkoordinaten von a . ψ_{bl} , $\psi_{bl'}$ haben entsprechende Bedeutung für das Atom b (das von derselben oder von anderer Art als a sein kann).

Die Diagonalelemente V_{kkll} fallen nun aus den in Ziff. 81 genannten Gründen mit $e^{-\frac{r}{a_0}}$ ab (wenn keine Überschußladung auftritt).

Anders dagegen die nichtdiagonalen.

Ist der Abstand zwischen den Kernen groß, verglichen mit den Atomdimensionen, so kann man die Wechselwirkung nach (141), Ziff. 79, entwickeln und findet, wenn die Verbindungslinie der Schwerpunkte als Z -Richtung angesetzt wird:

$$\left. \begin{aligned} V_{kk'lv} &= \frac{1}{r^3} \left\{ \int e x_a \psi_{ak} \bar{\psi}_{ak'} d\tau_a \int e x_b \psi_{bl} \bar{\psi}_{bl'} d\tau_b + \dots \right. \\ &\quad \left. - 2 \int e z_a \psi_{ak} \bar{\psi}_{ak'} d\tau_a \int e z_b \psi_{bl} \bar{\psi}_{bl'} d\tau_b \right\} \\ &= \frac{1}{r^3} \left\{ p_{akk'}^{(x)} p_{bll'}^{(x)} + p_{akk'}^{(y)} p_{bll'}^{(y)} - 2 p_{akk'}^{(z)} p_{bll'}^{(z)} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (164)$$

Hier ist $p_{akk'}^{(x)}$ die x -Komponente des elektrischen Moments, das im Atom a mit dem Übergang $k \leftrightarrow k'$ verbunden ist.

Bei geschlossenen Schalen und Atomen im s -Zustand ist natürlich das Diagonaldipolmoment p_{akk} ebenso wie alle höheren Diagonalmomente gleich Null, und nur die e -Potenz bleibt übrig, wie schon gesagt.

Will man nun die Werte der Wechselwirkungsenergie aufbauen, so hat man auch die verschiedenen Austauschmöglichkeiten der Elektronen zu berücksichtigen, die zu den Valenzkräften führen. Bei geschlossenen Schalen jedoch vereinfacht sich die Berechnung der zweiten Näherung, d. h. der VAN DER WAALSschen Kräfte beträchtlich.

Man erhält dann

$$E''_{kl} = \sum_{k',l'} \frac{|V_{kk'lv}|^2}{E_{ak} + E_{bl} - E_{ak'} - E_{bl'}} = \frac{1}{h} \sum \frac{|V_{kk'lv}|^2}{|v_{kk'}| + |v_{ll'}|} \quad k' \neq k, \quad l' \neq l. \quad (165)$$

Die Größen E_{ak} usw. sind die betreffenden Termwerte.

¹ In den früheren Versuchen erschienen die Anziehungskräfte in erster Ordnung (Annahme statischer Ladung und Polarisierbarkeit), während die Abstoßungskräfte nach ДЕВУЕ (dynamische Wechselwirkung) die zweite Näherung erforderten.

Nun ist nach der Dispersionstheorie

$$f_{akk'}^{(x)^2} + f_{akk'}^{(y)^2} + f_{akk'}^{(z)^2} = \frac{3\hbar e^2}{8\pi^2 m} \frac{f_{akk'}}{|v_{kk'}|},$$

wo $f_{kk'}$ die „Elektronenzahl“ oder Linienstärke der Absorptionslinie mißt (s. Artikel HUND und ds. Handb. Bd. XX). Daher wird

$$E'' = -\frac{1}{r^6} \frac{3\hbar e^4}{2m^2} \frac{1}{(2\pi)^4} \sum_{k'l'} \frac{f_{akk'} f_{bll'}}{|v_{kk'}| |v_{ll'}| |v_{kk'} + v_{ll'}|}. \quad (165')$$

MARGENAU¹ hat betont, daß bei größerer Annäherung nicht nur die in (165') berücksichtigte Dipolwirkung, sondern auch höhere Pole wirksam werden. Die Rechnung zeigt, daß für zwei H-Atome die erste Näherung eine Multiplikation des für Dipole gültigen Wertes (165') mit

$$1 + 22,5 \left(\frac{a_0}{r}\right)^2 + 236 \left(\frac{a_0}{r}\right)^4$$

erfordert, worin das zweite Glied eine Wechselwirkung Dipol-Quadrupol, das letzte eine solche zwischen Quadrupolen bedeutet. (a_0 ist der erste BOHRsche Radius.)

Entsprechend ergibt sich für Helium

$$1 + 7,9 \left(\frac{a_0}{r}\right)^2 + 30 \left(\frac{a_0}{r}\right)^4.$$

MARGENAU schließt, daß bis an die Gleichgewichtslage heran die Quadrupol-Quadrupolwirkung vernachlässigt werden kann, die Dipol-Quadrupolwirkung aber nicht.

88. Wasserstoffatome und Helium. Annäherungsmethoden für andere Atome. Durch direkte Ausrechnung finden² LONDON und EISENSCHITZ für die VAN DER WAALSSche Anziehung zwischen zwei Wasserstoffatomen im Grundzustand

$$E'' = -\frac{e^2}{a_0} 6,47 \left(\frac{a_0}{r}\right)^6 = -175 \left(\frac{a_0}{r}\right)^6 \text{ Volt}, \quad (166)$$

= etwa $\frac{3}{4}$ des WANGSchen Wertes.

Daraus folgt

$$a = \int (-E'') dv = \frac{4\pi}{3} e^2 a_0^3 6,47 \left(\frac{a_0}{d}\right)^3.$$

Setzt man $d = 5,8a_0$, so erhält man $a = 87000 \text{ Atm cm}^6 \text{ g}^{-2}$, $b = 37 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, während die experimentellen Daten für He und H₂ 35000 bzw. 247000 und 24 bzw. 26,8 sind.

LENNARD-JONES³ hat eine Methode angegeben, um die zur Auswertung von (165), Ziff. 87, nötigen Rechnungen abzukürzen. Die Störungsenergie zweiter Ordnung wird erhalten als (s. Artikel HUND)

$$E''_k = \int (V' - E'_k) \psi'_k \psi_k d\tau, \quad (167)$$

wo E' die Energieänderung erster Näherung, ψ'_k die Änderung der k ten Eigenfunktion in erster Näherung ist, die aus der Gleichung folgt:

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta \psi'_k + (E_k - V_0) \psi'_k = (V' - E'_k) \psi_k. \quad (168)$$

¹ H. MARGENAU, Phys. Rev. Bd. 38, S. 747. 1931.

² Eine andere Methode s. J. PODOLANSKI, Ann. d. Phys. Bd. 10, S. 695. 1931.

³ J. E. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 129, S. 598. 1930.

Anstatt nun, wie üblich, zu setzen

$$\psi'_k = \frac{1}{h} \sum_{k' \neq k} \frac{V_{kk'}}{|r_{kk'}|} \psi_{k'}, \quad (169)$$

läßt LENNARD-JONES die rechte Seite von (168) stehen und schreibt

$$\psi'_k = \frac{V' - E'_k}{E_k} \psi_k + \frac{1}{h} \sum_{k' \neq k} \frac{E_{k'} V_{kk'} \psi_{k'}}{E_k |r_{kk'}|}, \quad (169')$$

wo die Summe jetzt viel besser konvergiert. Dies in (168) eingesetzt, ergibt statt (165), Ziff. 87:

$$E''_k = \int \frac{V'^2 \psi_k^2}{E_k} d\tau - \frac{E_k'^2}{E_k} + \frac{1}{h} \sum_{k' \neq k} \frac{E_{k'}}{E_k} \frac{|V_{kk'}|^2}{|r_{kk'}|}, \quad (170)$$

wobei natürlich im hier interessierenden Fall der zwei Atome k für k, l , k' für k', l' , E_k für $E_k + E_l$ usw. steht.

In Anwendung auf zwei H-Atome erhält LENNARD-JONES dasselbe Resultat (166) mit kleinerer Mühe.

HASSÉ¹ benutzt im Anschluß an GUILLEMIN und ZENER² die Tatsache, daß die richtige Eigenfunktion die Energie zu einem Minimum macht. Man kann durch Multiplikation der Schrödingergleichung mit ψ und Integration erhalten (ψ noch nicht normiert).

$$E = \frac{J_1 - 2J_2}{J_3}, \quad (171)$$

$$J_3 = \int \psi^2 d\tau, \quad J_1 = \int (\text{grad } \psi)^2 d\tau, \quad J_2 = - \int V \psi^2 d\tau. \quad (171')$$

Hat man zwei H-Atome in Wechselwirkung miteinander gemäß der Wechselwirkungs-Energiefunktion, die Dipolen entspricht:

$$\frac{x_a x_b + y_a y_b - 2z_a z_b}{r^3}$$

(x_a usw. bezieht sich natürlich auf das am Kern a sitzende Elektron), so setzt HASSÉ

$$\psi = \psi_0 \left\{ 1 + a_0 \frac{A z_a z_b + B (y_a y_b + x_a x_b)}{r^3} \right\}, \quad (172)$$

wo ψ_0 das Produkt der ungestörten Eigenfunktionen der beiden Wasserstoffatome ist, A und B noch unbestimmte Konstanten. (171), (171'), (172) ergibt

$$E = \left\{ -2 + 2[A^2 + 2B^2 - 4A + 4B] \frac{a_0^6}{r^6} \right\} \frac{e^2}{2a_0}. \quad (173)$$

Das ist ein Minimum für $A = 2$, $B = -1$, so daß die Wechselwirkungsenergie $-12 \frac{e^2}{2a_0} \left(\frac{a_0}{r}\right)^6$ wird, also 93% des genauen Wertes.

Es zeigt sich, daß der Beitrag von $z_a z_b$ stets zweimal der von $y_a y_b + x_a x_b$ ist, so daß der Gesamtbeitrag $\frac{2}{3}$ mal der von $z_a z_b$ wird.

Als nächste Annäherung nach (172) wird geschrieben

$$\psi = \psi_0 \left(1 + \frac{A a_0}{r^2} z_a z_b + \frac{C a_0^3}{r^6} z_a z_b r_a r_b \right). \quad (172')$$

Das gibt

$$E = \left\{ -2 - 2 \left(\frac{a_0}{r}\right)^6 [4A + 25C + A^2 + 10AC + 45C^2] \right\} \frac{e^2}{2a_0}. \quad (173')$$

¹ H. R. HASSÉ, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 27, S. 66. 1930.

² V. GUILLEMIN jun. u. CL. ZENER, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 15, S. 314. 1928.

Für das Minimum, das bei $A = \frac{1}{8}$, $C = \frac{1}{8}$ liegt, ist die Gesamtwechselwirkung $-\frac{3}{2} \cdot 8,625 \frac{e^2}{2a_0} \left(\frac{a_0}{r}\right)^6$ oder $1\frac{1}{2}^0/00$ unter dem genauen Wert.

Entsprechend wird für Helium vorgegangen. Hier ist die Energiefunktion der Wechselwirkung zwischen zwei Heliumatomen

$$-\frac{1}{r^3} \{2[z_{a1}z_{b1} + z_{a1}z_{b2} + z_{a2}z_{b1} + z_{a2}z_{b2}] - [x_{a1}x_{b2} + \dots] - [y_{a1}y_{b1} + \dots]\}.$$

Als Produkt der ungestörten Eigenfunktionen dient

$$\psi_0 = e^{-\frac{2}{16} a_0 (r_{a1} + r_{a2})} \cdot e^{-\frac{2}{16} a_0 (r_{b1} + r_{b2})},$$

als gestörte

$$\psi = \psi_0 \left\{ 1 + \frac{A a_0}{r^3} \left[z_{a1}z_{b1} \left(1 + \frac{B a_0}{A r^3} r_{a1} r_{b1} \right) + z_{a1}z_{b2} \left(1 + \frac{B a_0}{A r^3} r_{a1} r_{b2} \right) + \dots \right] \right\}$$

(zweite Näherung). Es ergibt sich für das Minimum

$$A = 0,4340, \quad B = 0,1794$$

und

$$E'' = -4 \cdot \frac{3}{2} \cdot 0,4083 \frac{e^2}{2a_0} \left(\frac{a_0}{r}\right)^6. \quad (174)$$

Versucht man ψ_0 durch Multiplikation mit $(1 + cr_{a1,2})(1 + cr_{b1,2})$ zu verbessern, was zum richtigen Resultat für Polarisation und Ionisierungsspannung des einzelnen Heliumatoms führt, so erhält man 0,471 bis 0,489 statt 0,408, also

$$E'' = 1,32 \text{ bis } 1,37 \cdot 10^{-60} \frac{1}{r^6} \text{ erg.}$$

Da aber die VAN DER WAALSSchen Kräfte besonders von den äußeren Teilen der Elektronenwolke abhängen, kann eine Fortsetzung des Verfahrens unzweckmäßig sein.

SLATER und KIRKWOOD¹ führen in die Schrödingergleichung für die Abweichung von der ungestörten Eigenfunktion als neue unabhängige Variable V' und die r (Abstand der Elektronen von ihren Kernen) ein, was infolge der Zylindersymmetrie des Problems um die Kernverbindungsline möglich ist. Sie setzen

$$\psi = \psi_0 \left\{ 1 + \frac{V'}{E_0} \varphi(r_j) \right\}, \quad (175)$$

wobei die Gleichung für φ eine verhältnismäßig einfache Differentialgleichung $L(\varphi) = 0$ ist. Statt diese auszuwerten, benutzen die Autoren wieder die Tatsache, daß die Energie und E'' (da E_0 festgelegt ist und E' bei so großen Entfernungen verschwindet, daß die Austausch-, d. h. Abstoßungskräfte nicht in Betracht kommen) ein Minimum sein muß. D. h. es soll

$$E'' = \frac{\int V' \varphi(r) [1 - L(\varphi)] \psi_0^2 d\tau}{\int \psi_0^2 d\tau} \quad (176)$$

ein Minimum sein. Hier ist $L(\varphi)$ die linke Seite der Differentialgleichung für φ und würde also verschwinden, wenn φ eine Lösung wäre.

Für zwei Wasserstoffatome wird $\varphi = A (r_1 r_2)^n$ eingesetzt.

Es wird der Wert von A und n bestimmt, der (176) zum Minimum macht ($n = 0,325$). Dann wird $E'' = -12,98 \frac{e^2}{2a_0} \left(\frac{a_0}{r}\right)^6$ in ausgezeichneter Übereinstimmung mit EISENSCHITZ und LONDON.

¹ J. C. SLATER u. J. G. KIRKWOOD, Phys. Rev. Bd. 37, S. 682. 1931.

Entsprechend wird für Helium geschrieben

$$\psi_0 = \prod \psi_j, \quad \psi_j \propto r_j^{-0,255} e^{-\frac{r_j}{0,745}}$$

als gute Darstellung für große r_j .

Es wird dann eingesetzt

$$\frac{\psi - \psi_0}{\psi_0} = \frac{1}{E_0} \frac{e^2}{r^3} \sum \sum (x_k x_j + y_k y_j - 2 z_k z_j) \varphi(r_k, r_j) \quad k \neq j, \dots \quad (177)$$

Es ergibt sich als Störungsenergie

$$E'' = \sum \sum E''_{jk}, \quad E''_{jk} = \frac{\int V'_{jk} \varphi(r_k, r_j) [1 - L(\varphi_{jk})] \psi_0^2 d\tau}{\int \psi_0^2 d\tau}. \quad (178)$$

SLATER und KIRKWOOD setzen $\varphi = A(r_k r_j)^n$ und finden

$$E'' = -3,18 \frac{e^2}{2 a_0} \left(\frac{a_0}{r}\right)^6. \quad (179)$$

Bei andern Gasen trägt im wesentlichen nur die äußere Schale bei. Der Wert läßt sich auch schreiben

$$E'' = -\frac{13 N^2}{(Z - \sigma)^6} \frac{e_0^2}{2 a_0} \left(\frac{a_0}{r}\right)^6 \frac{n^{*6} (n^* + 1)^3 (n^* + \frac{1}{2})^3}{27}, \quad (179')$$

wo n^* die effektive Quantenzahl, N die Zahl der Elektronen in der äußeren Schale ist.

Der Vergleich mit der Polarisierbarkeit α , (122) Ziff. 70, ergibt unabhängig von $Z - \sigma$ und N

$$E'' = -1,36 N^{\frac{1}{2}} a_0^{\frac{3}{2}} \alpha^{\frac{3}{2}} \frac{e^2}{2 a_0} \frac{1}{r^6}. \quad (179'')$$

Mit dem gemessenen Wert von α ergibt sich 3,16 statt des 3,18 von (179).

Die Anwendung von (179') auf andere Gase und der Vergleich mit der Erfahrung ergibt mit $a = 4,76 \cdot 10^{11} \beta/b$ erg cm³/Mol, wo β eine Abkürzung für den Faktor von $1/r^6$ in (179') ist:

Tabelle 67. a berechnet nach SLATER und KIRKWOOD.

Gas	Ne	Ar	Kr	X	N ₂	H ₂	O ₂	CH ₄
Benutztes b in cm ³ per Mol	20,6	39,3	52,8	70,4	50,5	21,0	46,2	55,9
a ber. 10^{-12} in erg/cm ³	0,37	1,67	2,33	3,70	1,58	0,55	1,64	2,32
a exp.	0,21	1,29	2,07	3,86	1,34	0,20	1,49	2,28

KIRKWOOD¹ leitet für kugelsymmetrische Atome ab

$$E'' = -\frac{8}{9} \frac{e^2}{2 a_0} \frac{1}{r^6} \frac{[\sum r_a^2]^2 [\sum r_b^2]^2}{N_a \sum r_a^2 + N_b \sum r_b^2}, \quad (180)$$

wo sich a, b auf die zwei Atome bezieht, N_a, N_b die Zahl der Elektronen im Atom bedeutet und man (124') Ziff. 71 für die Summen setze. Für zwei gleiche Atome wird (180)

$$E'' = -\frac{4}{9} \frac{e^2}{2 a_0} \frac{[\sum r_a^2]^3}{N_a r^6}, \quad (181)$$

was sich auch schreiben läßt (Ziff. 70)

$$E'' = -\frac{3}{2} \frac{e^2}{2 a_0} \frac{a_0^{\frac{3}{2}}}{r^6} \sqrt{N} \alpha^{\frac{3}{2}}. \quad (181')$$

¹ J. G. KIRKWOOD, Phys. ZS. Bd. 33, S. 57. 1932.

89. Bestimmung der Wechselwirkung aus der Dispersionskurve und Anwendungen. Statt der Berechnung aus dem Modell hat LONDON¹ eine Berechnung aus optischen Daten vorgeschlagen.

Die Polarisierbarkeit α im statischen Feld

$$\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi N_L}{3V} \alpha \right)$$

ist gegeben durch

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_{k' \neq k} \frac{f_{kk'}}{\nu_{kk'}^2}. \quad (182)$$

Berücksichtigt man nun, daß sehr oft entweder *eine* Absorptionslinie überwältigend stärker ist als die anderen oder diese nahe beieinander liegen, so kann man zwischen (165'), Ziff. 87, und (182) $f_{kk'}$ eliminieren und erhält

$$E'' = - \frac{1}{\nu^6} \frac{3}{2} h \frac{|\nu_{kk'}| |\nu_{ll'}|}{|\nu_{kk'}| + |\nu_{ll'}|} \alpha_a \alpha_b. \quad (183)$$

Für zwei gleiche Atome wird das identisch mit der dreidimensionalen Verallgemeinerung von (163), Ziff. 86.

In vielen Fällen liegt die entscheidende Frequenz nahe an der Grenze des kontinuierlichen Spektrums². Dann kann man in

$$E'' = - \frac{3}{4} h \nu \frac{\alpha^2}{\nu^6} \quad (184)$$

$h\nu$ durch Je ersetzen, wo J die Ionisierungsspannung ist.

LONDON hat die Formeln zur Berechnung der Sublimationswärmen A von Molekülgittern benutzt. Durch Summierung über das flächenzentrierte kubische Gitter nach (241), Ziff. 114, erhält er (a Gitterkonstante)

$$A = \frac{1}{2} 118 \cdot N_L \frac{3}{4} \cdot J e \frac{\alpha^2}{a^6} = 2,381 \cdot 10^{52} \left(\frac{e a}{M} \right)^2 J = 3700 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right)^2 J \frac{\text{Cal}}{\text{Mol}}, \quad (185)$$

wobei J in Volt ausgedrückt ist.

LONDON gibt die folgende Tabelle.

Tabelle 68. Verdampfungswärme von Molekülgittern.

Kristall	e	$\alpha \cdot 10^{24}$	M	J in Cal/Mol	A ber.	A exp.
Ne	1,46	0,39	20,2	(491) 592	(0,40) 0,47	0,59
N ₂	1,03	1,74	28,02	(391) 396	(1,61) 1,64	1,86
O ₂	1,43	1,57	32,0	(299) 339	(1,48) 1,69	1,89 2,06
A	1,70	1,63	39,88	(354) 402	(1,83) 2,08	2,03
CO	1,05	1,99	28,0	(329)	(1,86)	2,09
CH ₄	0,53	2,58	16,03	(334) 326	(2,47) 2,42	2,70
NO	1,58	1,76	30,01	(235) 332	(2,04) 2,89	4,29
HCl	1,56	2,63	36,47	(315)	(4,04)	5,05
HBr	2,73	3,58	80,93	(306)	(4,53)	5,52
HJ	3,51	5,40	12,93	(292)	(6,50)	6,21
Cl ₂	2,0	4,60	70,92	(419)	(7,18)	7,43

Die eingeklammerten Werte von J sind die Werte der Seriegrenze (zu ihnen gehören die eingeklammerten Werte von A), während die anderen aus eingliedrigem Dispersionsformeln berechnet sind.

¹ F. LONDON, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 11, S. 222. 1930.

² K. F. HERZFELD u. K. L. WOLF, Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 71. 1925.

Allerdings betonen BORN und MAYER¹, daß infolge Vernachlässigung der Abstoßung alle A_{ber} mit einem Faktor kleiner als eins zu multiplizieren sind, nämlich bei dem Ansatz (151), Ziff. 82, mit $1 - 2,07/r$, r in Å.

Für Gasmischungen betont LONDON, daß im allgemeinen $a_{12} < \sqrt{a_1 a_2}$ sein sollte, im Gegensatz zu (138), Ziff. 76.

MARGENAU² verfeinert (183), indem er den REICHE-THOMASSCHEN Summensatz (s. Artikel BETHE und WENTZEL, ds. Handb. Bd. XXIV/1) anwendet, der aussagt, daß $\sum_{k'} f_{0k'} = Z'$, der Gesamtzahl der Elektronen bzw. der wirksamen Elektronen, ist.

Hat man daher zwei starke Absorptionsgebiete, z. B. die Resonanzlinie und das an die Seriegrenze anschließende Kontinuum, so gestatten die beiden Gleichungen

$$f_1 + f_2 = Z',$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \left(\frac{f_1}{\nu_1^2} + \frac{f_2}{\nu_2^2} \right)$$

f_1 und f_2 einzeln zu bestimmen und in (165'), Ziff. 87, einzusetzen. Kennt man das *Verhältnis* der Stärken weiterer Linien, so kann man noch weiter gehen. Er hat auf diese Weise für Helium

$$E'' = - \frac{14,4 \cdot 10^{-61}}{r^6} \text{ erg}$$

erhalten, gegen 14,9 von SLATER und KIRKWOOD.

90. Vergleich zwischen den drei Effekten, die Anziehung geben³. Formel (165'), Ziff. 87, ist nur dann eine korrekte Annäherung, wenn

$$h(\nu_{kk'} + \nu_{ll'}) \gg |V_{kk' ll'}|. \tag{186}$$

Diese Bedingung ist, falls k, l Grundzustand sind, für Elektronensprünge praktisch immer erfüllt; Atome genügen daher stets (186). Bei Molekülen jedoch sind neben Elektronensprüngen auch Schwingungs- und Rotationsprünge möglich. Auch für die ersteren ist bei nicht zu kleiner Entfernung (186) noch gültig, nicht aber für die letzteren.

Es sind demnach drei Fälle zu unterscheiden:

1. Sowohl $k \leftrightarrow k'$, als $l \leftrightarrow l'$ erfüllt (186).
2. $k \leftrightarrow k'$ erfüllt (186), $l \leftrightarrow l'$ ist aber ein Rotationsprung und erfüllt (186) nicht. Die Rollen von k, k' und l, l' können auch vertauscht sein.
3. Sowohl $k \leftrightarrow k'$ als $l \leftrightarrow l'$ sind Rotationsprünge und verletzen (186).

1. gibt die in Ziff. 88 und 89 behandelten Dispersionskräfte.
 2. ist der in Ziff. 85 behandelte Induktionseffekt des statischen Multipols eines Moleküls auf die Polarisierbarkeit des anderen, gibt also für Dipole eine Anziehung $E''_J = - \frac{p_0^2 \alpha'}{r^6}$, wo α' die Verschiebungspolarisation ist. Dieser Effekt ist für alle Moleküle mit nicht sehr starken Dipolen klein, wie folgende Tabelle nach LONDON³ zeigt.

Tabelle 69. Verhältnis von Induktions- zu Dispersionskräften.

Gas	$p_0 \cdot 10^{18}$	$\alpha \cdot 10^{24}$	J (Volt)	$\frac{\text{Induktionseffekt}}{\text{Dispersionseffekt}}$
CO	0,12	1,99	14,3	0,0008
HBr	0,78	3,85	13,3	0,020
HCl	1,03	2,71	13,7	0,048
NH ₃	1,5	2,21	16	0,106
H ₂ O	1,84	1,48	18	0,20

¹ M. BORN u. J. E. MAYER, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 1. 1932.

² H. MARGENAU, Phys. Rev. Bd. 37, S. 1425. 1931.

³ F. LONDON, ZS. f. Phys. Bd. 63, S. 245. 1930.

Da beide Energien $\propto r^{-6}$ sind, ist das Verhältnis von der Entfernung unabhängig; bei Quadrupolmolekülen ist der Induktionseffekt noch kleiner, nimmt

aber stärker (r^{-8}) mit abnehmender Entfernung zu.

3. endlich gibt den Richteffekt Ziff. 84.

Im großen ganzen erhält man das klassische Resultat, und zwar bis $1/T^2$ einschließlich¹, doch sind die Einzelheiten etwas verschieden; bei mittleren Entfernungen, wo der ganze

Effekt schwach ist, ergibt sich Anziehung für alle Paare von Dipolen, deren Rotationsquantenzahl gleich oder nur um eins verschieden ist, d. h. $|k - l| = 0$ oder 1. Bei größerer Annäherung spielt (wie klassisch) nur der tiefste Zustand eine Rolle.

Das Verhältnis der drei Effekte bei HBr zeigt Abb. 30, wobei für den Richteffekt nur die niedrigste Rotationsstufe angenommen ist.

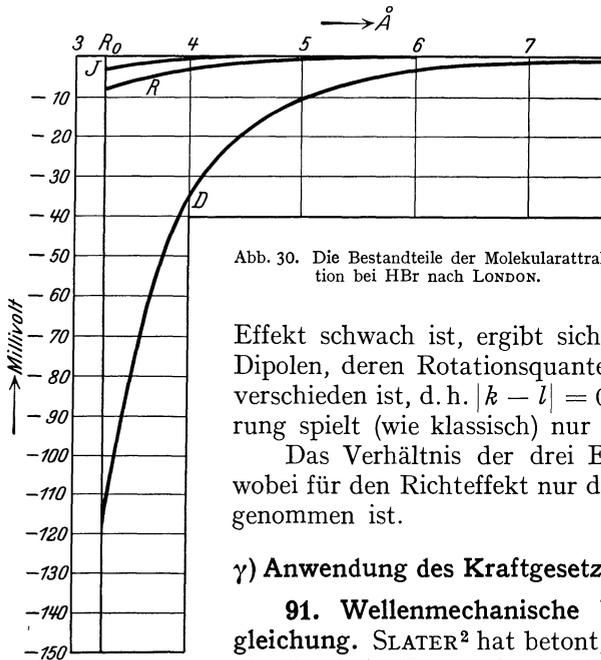


Abb. 30. Die Bestandteile der Molekularattraktion bei HBr nach LONDON.

γ) Anwendung des Kraftgesetzes auf die Zustandsgleichung.

91. Wellenmechanische Verfeinerung der Zustandsgleichung. SLATER² hat betont, daß nach der Wellenmechanik die klassische Formel (133), Ziff. 73, nicht genau ist, weil die a priori-Wahrscheinlichkeit nicht mehr für jedes (feldfreie)

Volumenelement gleich ist. Die wellenmechanische Lösung, die der freien Bewegung eines Moleküls zwischen zwei Wänden entspricht, zeigt einen Dichteabfall (Interferenzeffekt) an der Wand, der allerdings bei höheren Temperaturen durch Überlagerung von verschiedenen Wellenlängen verschwindet. Der Effekt ist nur dort zu erwarten, wo die relative Potentialänderung innerhalb einer einzigen DE BROGLIE-Welle groß ist, was nur bei den leichten Molekülen H_2 und He innerhalb erreichbarer Temperaturen der Fall sein sollte. Auf den Einfluß dieses Effektes für die Wechselwirkung zweier Moleküle hat schon LONDON hingewiesen, er ist dann von MARGENAU³ und KIRKWOOD⁴ diskutiert worden. Er besteht im wesentlichen darin, daß in dem Gebiet negativer Gesamtenergie (Abb. 28) nur gequantelte Zustände erlaubt sind, deren Beitrag zum Phasenintegral von dem klassisch berechneten verschieden ist. Zur Berechnung des Effektes gehen wir so vor: Wir betrachten ein Paar von Molekülen (eventuelle Rotation und innere Schwingung wird nicht berücksichtigt, sie würden einfach einen Faktor liefern). Dann liefern sie folgenden Beitrag zum Zustandsintegral:

Die Schwerpunktbewegung des Paares liefert den Faktor

$$\frac{V(2\pi \cdot 2m kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}.$$

Die gegenseitige Bewegung wird so erhalten, daß zuerst wie in Ziff. 73 ein Volum

¹ H. MARGENAU, ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 584. 1930.

² J. C. SLATER, Phys. Rev. Bd. 38, S. 237. 1931.

³ H. MARGENAU, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 18, S. 56. 1932; Phys. Rev. Bd. 38, S. 1785. 1931.

⁴ J. G. KIRKWOOD, Phys. ZS. Bd. 33, S. 39. 1932.

V_0 um das eine Molekül eingeführt wird, außerhalb dessen die gegenseitige Energie zu vernachlässigen ist. Das Gebiet außerhalb V_0 liefert

$$\frac{V - V_0}{h^3} \left(2\pi \frac{m}{2} kT \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Im Gebiet positiver Energie innerhalb V_0 gilt die klassische Verteilung (bei nicht allzu tiefer Temperatur)

$$\frac{1}{h^3} \iiint e^{-\frac{p^2}{mkT}} 4\pi p^2 dp e^{-\frac{\epsilon_{\text{pot.}}}{kT}} dV, \quad (187)$$

wo p der Betrag des Momentes ist (m' · Geschwindigkeit, wo m' die Masse des Systems ist, d. h. $2m$ oder hier $m/2$). Das ist zu integrieren für p von ∞ bis $p^2/m = -\epsilon_{\text{pot.}}$ ($-\epsilon_{\text{pot.}}$ ist positiv im Anziehungsgebiet). Das ergibt

$$\frac{1}{h^3} \frac{4}{\sqrt{\pi}} (\pi m kT)^{\frac{3}{2}} \int_{V_0} dV e^{-\frac{\epsilon_{\text{pot.}}}{kT}} \int_{\sqrt{-\frac{\epsilon_{\text{pot.}}}{kT}}}^{\infty} e^{-x^2} x^2 dx. \quad (187')$$

Für das Gebiet größter Annäherung, wo $\epsilon_{\text{pot.}}$ positiv ist (Abstoßung) ist das Integral über x durch $\sqrt{\pi}/4$ zu ersetzen. Geht man nun mit V_0 zur Grenze V über, sei

$$B' = \int dV \left\{ \frac{4e^{-\frac{\epsilon_{\text{pot.}}}{kT}}}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{-\frac{\epsilon_{\text{pot.}}}{kT}}}^{\infty} e^{-x^2} x^2 dx - 1 \right\}, \quad (188)$$

wobei für das Integral über dx das Obengesagte gilt, und kennt man die möglichen quantisierten Energiestufen im Gebiet negativer Gesamtenergie ϵ_j , so wird das Zustandsintegral für das Molekülpaar

$$\frac{(2\pi m kT)^3}{h^6} V \left\{ V + B' + \frac{\left(\sum e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}} \right)^3}{(\pi m kT)^{\frac{3}{2}}} \right\},$$

d. h. daß der zweite Virialkoeffizient gegeben ist durch

$$B = -\frac{N_L}{2} \left\{ B' + \frac{\left(\sum e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}} \right)^3}{\sqrt{\pi m kT}} \right\}. \quad (189)$$

Kann man die Summe in (189) durch ein Integral ersetzen, so erhält man das klassische Resultat, andererseits ist für He wohl kein solcher Zustand ϵ_j möglich.

Für hohe Temperatur ergibt sich

$$B = B_{\text{klass.}} - \frac{N_L}{2} \left\{ \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_{\epsilon_{\text{pot.}} < 0}^{\infty} \left(\sqrt{-\frac{\epsilon_{\text{pot.}}}{kT}} \right)^3 \left(1 + \frac{3}{5} \frac{\epsilon_{\text{pot.}}}{kT} \right) e^{-\frac{\epsilon_{\text{pot.}}}{kT}} dV + \frac{n^3 \left(1 - \frac{3 \sum \epsilon_j}{n^3 kT} \right)}{(\pi m kT)^{\frac{3}{2}}} \right\},$$

wo n die Zahl der gequantelten Zustände ist.

WOHL¹ betont, daß dieser Effekt für die Abweichung von H₂ und He vom Gesetz der übereinstimmenden Zustände verantwortlich ist, das aber die Wahl

¹ K. WOHL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 2, S. 77. 1929.

anderer Zahlwerte als der kritischen zur Reduktion bei diesen Gasen auch sie einordnet.

UHLENBECK und GROPPER¹ haben den Einfluß der Einstein-Bose- bzw. Fermi-Dirac-Statistik berücksichtigt.

92. Berechnung von a für hohe Temperaturen. In Ziff. 89 ist die Berechnung von Verdampfungswärmen aus der theoretischen Formel für die VAN DER WAALSschen Anziehungskräfte gegeben worden. a selbst ist ebenfalls von LONDON berechnet worden. Für ein Anziehungspotential A/r^6 ist

$$a = \frac{2\pi}{3} N_L^2 \frac{A}{d_0^3} = \frac{4\pi^2}{9} N_L \frac{A}{b_0} \quad (190)$$

mit

$$b = \frac{2\pi}{3} N_L d_0^3.$$

LONDON² hat solche a unter Benutzung von $b_0 = \frac{1}{8} \frac{RT_k}{p_k}$ (VAN DER WAALS) berechnet, doch weist WOHL³ darauf hin, daß (Ziff. 74) b_0 in Wirklichkeit etwa $\frac{4}{3}$ dieses Wertes ist. Die Tabelle 70 gibt seine Werte.

Tabelle 70. Vergleich von gefundenem und berechnetem a .

Gas	b_1	b_2 cm ³ /Mol	b_3	a_1	a_2	a_I	a_{II}	a_{III}	a_{IV}	a_V
He . . .	24		22,8	3,5		4,61		4,80	5,87	6,30
Ne . . .	17,0	22,7	20,6	21	20,7	21,7	16,3	19,5	32,6	36,4
Ar . . .	32,3	43,1	39,3	135	127	143	107	121	147	165
Kr . . .	39,8	53,1	52,8	240	204	229	172	190	222	230
X . . .	51,5	68,6	70,4	410	381	405	304	323	358	364
H ₂ . . .	26,5		21,0	24,5	19,7	46			42,7	54,2
N ₂ . . .	39,6	52,8	50,5	134,5	132	145	109	110	145	156
O ₂ . . .	31,9	42,5	46,2	136	147	119	89	101	181	162
Cl ₂ . . .	54,8	73,0		632		571	428		548	
CO ₂ . . .	42,8	57,1		361				250	360	
CH ₄ . . .	42,7	57,0	55,9	224	225	256	192	190	223	228
CO . . .	38,6	51,5		144		166	124		186	
HBr . . .	44,2	58,9		442		510	383	348	393	
HCl . . .	40,1	53,5		366		283	212	207	256	

In ihr bedeuten

$$b_1 = \frac{RT_k}{8p_k}, \quad b_2 = \frac{4}{3} b_1 = \frac{RT_k}{6p_k} \text{ in cm}^3.$$

b_3 ist von SLATER und KIRKWOOD⁴ aus dem Wert von B für hohe Temperatur berechnet. a_1 bedeutet den experimentellen Wert, erhalten aus $a_1 = \frac{27R^2T_k^2}{64p_k}$. a_2 ist nach SLATER und KIRKWOOD aus der Anwendung der BEATTIE-BRIDGEMANSchen⁵ Zustandsgleichung (Ziff. 74) erhalten. a_I bedeutet den theoretischen Wert, erhalten aus (190) mit dem LONDONSchen Ansatz $E'' = -\frac{3\alpha^2 J}{4r^6}$ unter Benutzung von b_1 ; a_{II} dasselbe unter Benutzung von b_2 . a_{III} bezieht sich ebenfalls auf b_2 , ersetzt aber die Ionisierungsenergie J durch die aus einer eingliedrigen Dispersionsformel

¹ G. E. UHLENBECK u. L. GROPPER, Phys. Rev. Bd. 40, S. 1029. 1932; Bd. 41, S. 79. 1932.

² F. LONDON, ZS. f. Phys. Bd. 63, S. 245. 1930.

³ K. WOHL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 2, S. 77. 1929; Bodenstein-Festband S. 807. 1931.

⁴ J. C. SLATER u. J. G. KIRKWOOD, Phys. Rev. Bd. 37, S. 682. 1931.

⁵ J. A. BEATTIE u. O. C. BRIDGEMAN, Proc. Amer. Acad. Bd. 63, S. 229. 1928; ZS. f. Phys. Bd. 62, S. 95. 1930.

berechnete, dem Schwerpunkt des Absorptionsgebietes entsprechende Größe V_D . In a_{IV} ist als Energieansatz der SLATER-KIRKWOODSche benutzt, also

$$a_{IV} = \frac{1,084 \cdot 10^{43} \alpha^{\frac{3}{2}} N^{\frac{1}{2}} \text{ Atmosphären}}{b_2 \text{ cm}^6} \text{ Mol}^2; \quad a_V = a_{IV} \frac{b_2}{b_3},$$

während, wie gesagt (J , V_D in Volt),

$$a_I = \frac{1,13 \cdot 10^{54} \alpha^2 J}{b_1}, \quad a_{II} = \frac{1,152 \cdot 10^{54} \alpha^2 J}{b_2}, \quad a_{III} = \frac{1,152 \cdot 10^{54} \alpha^2 V_D}{b_2}.$$

93. Einheiten^{1,2}. KAMERLINGH-ONNES und seine Mitarbeiter beziehen die Größen B usw. auf internationale Atmosphären als Druckeinheit und auf das Normalvolumen (d. h. ideales Gas bei 0°C und 1 Atmosphäre Druck) 22414 cm^3 . Diese Zahlen seien B_L , a_L , b_L . Die Reichsanstalt benutzt statt 1 Atmosphäre den Druck einer Quecksilbersäule von 1 m Länge, d. h. die Druckeinheit ist $1,3158$ Atmosphären, die Volumeinheit 17035 cm^3 .

Statt der ursprünglichen KAMERLINGH-ONNESSchen Form (436), Ziff. 74, benutzen beide Laboratorien eine Entwicklung der Form

$$pV = R'T + B_p p + C_p p^2.$$

Man erhält

$$\left. \begin{aligned} R'_L T &= \frac{R'_R T}{R'_R 273 + B_{pR} 0,76 + C_{pR} 0,578} \\ B_{pL} = B_L &= \frac{0,76 B_{pR}}{R'_R 273 + 0,76 B_{pR} + 0,578 C_{pR}} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} C_p \text{ und } B_p \\ \text{im Nenner} \\ \text{für } T = 273. \end{array}$$

Wir beziehen alles auf Atmosphären und cm^3 , also ist

$$B = B_L \cdot 22414, \quad b = b_L \cdot 22414.$$

Wird a auf erg statt auf Atmosphären cm^3 bezogen, so ist

$$a_{\text{erg}} = 1,01328 \cdot 10^6 a_{\text{Atm.}}$$

Ferner ist

$$R'_L T = \frac{(RT)_{\text{erg}}}{2,2705} \cdot 10^{-10}.$$

94. Temperaturabhängigkeit von B . Wie schon in Ziff. 75 besprochen, schließt die Tatsache, daß Helium bei höherer Temperatur ein Maximum von B aufweist, die Darstellung durch starre Kugeln aus. Als erster hat ZWICKY³ für diesen Fall die Rechnungen durchgeführt, indem er als Wechselwirkungsenergie zweier Heliumatome $-A/r^m + S/r^n$ ansetzte. Für m nahm er auf Grund der damals herrschenden DEBYESchen Erklärung der Anziehungskräfte durch den Induktions-effekt 8 (Ziff. 85), für n erhielt er 9.

WOHL⁴ hat das experimentelle Material für Normalstoffe, Ziff. 86, durch

$$b = b_0 - \beta T, \quad a = a_\infty + \frac{\alpha_2}{T^2}$$

dargestellt, was nach (435), Ziff. 74, zu

$$B = b_0 - \beta T - \frac{a_\infty}{RT} - \frac{\alpha_2}{RT^3} \quad (194)$$

¹ Siehe z. B. J. J. VAN LAAR, Die Zustandsgleichung. Leipzig 1924; J. E. LENNARD-JONES, in R. H. FOWLER, Statistical Mechanics, S. 220. Cambridge 1929.

² F. HENNING u. W. JAEGER, Handb. II; R. T. BIRGE, Rev. of Mod. Phys. Bd. 1, S. 1. 1929.

³ F. ZWICKY, Phys. ZS. Bd. 22, S. 449. 1921.

⁴ K. WOHL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 2, S. 77. 1929; Bodenstein-Festschrift S. 807. 1931.

führt, in Übereinstimmung mit einer empirischen Gleichung von HOLBORN und OTTO¹. WOHL meint, daß das Maximum bei verschiedenen Gasen nicht bei vergleichbaren reduzierten, sondern im selben Bereich absoluter Temperaturen liegen wird.

SCHAMES² hat b als durch den Radius r bestimmt angenommen, bis zu welchem sich Moleküle der relativen kinetischen Energie kT nähern können, gegeben durch

$$\frac{n-m}{n} - \frac{T}{T_0} = \left(\frac{r_0}{r}\right)^m \left\{1 - \frac{m}{n} \left(\frac{r_0}{r}\right)^{n-m}\right\}. \quad (192)$$

Er versucht für Helium, dessen Anziehungskräfte besonders klein sind, die Temperaturveränderlichkeit von B vollständig hierdurch darzustellen.

LENNARD-JONES³ hat den allgemeinen Ansatz⁴

$$w = -\frac{A}{r^m} + \frac{S}{r^n} \quad (193)$$

in die aus (134), (136) folgende Gleichung

$$\frac{B}{N_L} = B' = 2\pi \int \left(1 - e^{-\frac{w}{kT}}\right) r^2 dr \quad (194)$$

eingesetzt und nach $1/T$ entwickelt.

Man führt die Abkürzungen ein.

$$y = \frac{A}{kT} \left(\frac{kT}{S}\right)^{m/n}, \quad (195)$$

$$F(y) = y^{\frac{3}{n-m}} \left\{ \Gamma\left(\frac{n-3}{n}\right) - \frac{3}{n} \sum_{j=1}^{\infty} \left[\frac{1}{j!} \Gamma\left(\frac{mj-3}{n}\right) y^j \right] \right\}, \quad (195')$$

wo Γ die Γ -Funktion (s. ds. Handb. Bd. III) ist.

Dann ist

$$B' = \frac{2}{3} \pi \left(\frac{S}{A}\right)^{\frac{3}{n-m}} F(y). \quad (196)$$

Spezialfälle lassen sich daraus ableiten. So wird *ohne* Anziehungskraft $A = 0$

$$B' = \frac{2}{3} \pi \left(\frac{S}{kT}\right)^{3/n} \Gamma\left(\frac{n-3}{n}\right), \quad (196')$$

für eine harte Kugel mit Anziehung ($n = \infty$)

$$B' = \frac{2}{3} \pi d^3 \left\{ 1 - 3 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j!(mj-3)} \left(\frac{A}{kT d^m}\right)^j \right\}; \quad (196'')$$

hier ist d der Abstand der Mittelpunkte bei Berührung, also A/d^m die gegenseitige potentielle Energie.

Zum Vergleich von Beobachtung und Theorie geht man nach LENNARD-JONES so vor: Man wählt m und n und trägt $\log B'_{\text{gemessen}}$ gegen $\left(\frac{m}{n} - 1\right) \log T$ auf.

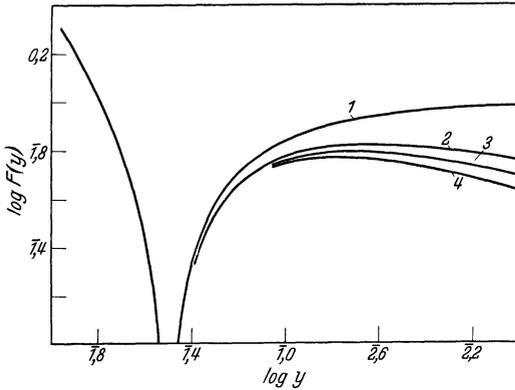
¹ L. HOLBORN u. J. OTTO, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 1. 1925; Bd. 38, S. 359. 1926.

² L. SCHAMES, Phys. ZS. Bd. 29, S. 91. 1928.

³ J. E. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 106, S. 463. 1924; Bd. 107, S. 157. 1925; Bd. 109, S. 584. 1925; J. E. LENNARD-JONES u. P. A. TAYLOR, ebenda Bd. 109, S. 476. 1925; J. E. LENNARD-JONES u. W. R. COOK, ebenda Bd. 112, S. 214. 1926; J. E. LENNARD-JONES u. B. M. DENT, ebenda Bd. 112, S. 230. 1926; zusammenfassend in R. H. FOWLER, Statistical Mechanics, Kap. X. Cambridge 1929.

⁴ LENNARD-JONES macht diesen Ansatz für die Kräfte, so daß unser m bei ihm $m-1$, unser n bei ihm $n-1$, unser A bei ihm $\mu/(m-1)$, unser S bei ihm $\lambda/(n-1)$ heißt.

Dann trägt man auf durchsichtigem Papier $\log F$ im gleichen logarithmischen Maßstab wie $\log B'$ und $\log y$ im gleichen logarithmischen Maßstab wie $\left(\frac{m}{n} - 1\right) \log T$ auf. Sind die gewählten Werte von m und n möglich, so stimmen die Kurvenformen überein, und man kann durch Parallelverschiebung Deckung herstellen. Man hat dann



$$\log B' - \log F$$

$$= \log \frac{2}{3} \pi + \frac{3}{m-n} \log \frac{A}{S},$$

$$\left(\frac{m}{n} - 1\right) \log T - \log y$$

$$= \frac{m}{n} \log S - \log A - \frac{m-n}{n} \log k,$$

woraus man A und S getrennt berechnen kann.

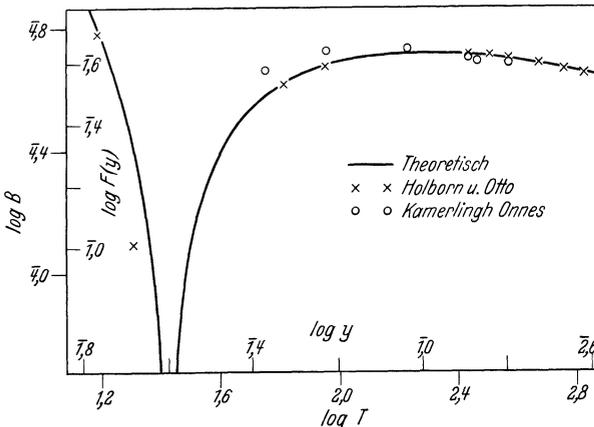
Abb. 31. Abhängigkeit von $\log B$ von $\log T$ für verschiedene Abstoßungsgesetze. (Nach R. H. FOWLER, Statistical Mechanics. Cambridge: University Press 1929.)

Kurve 1: $n = \infty$; Kurve 3: $n = 10$;
 Kurve 2: $n = 13\frac{1}{3}$; Kurve 4: $n = 8$.

Als Beispiele mögen Abb. 31 und Abb. 32 dienen, deren erste die theoretischen Kurven für $m = 4$ und $n = \infty$ (1), $13\frac{1}{3}$ (2), 10 (3) und

8 (4) darstellt, während die zweite die Übereinstimmung von $m = 4$, $n = 13\frac{1}{3}$ mit den gemessenen Heliumwerten zeigt. Natürlich wird $\log B$ und $\log F$ gleich $-\infty$ am Boylepunkt, wo $\phi V = RT$ ist.

Um das Arbeiten mit den unhandlichen und (für dieselbe Größenordnung der Energie) sehr von n abhängigen Konstanten S zu vermeiden, definiert LENNARD-JONES einen „Durchmesser“ d_0



$$\frac{S}{d_0^n} = \frac{3}{2} k$$

oder

$$d_0 = \left(\frac{S}{\frac{3}{2} k}\right)^{1/n} \quad (197)$$

d_0 ist die Entfernung, bei welcher die potentielle Energie der Abstoßung gleich der thermischen Energie eines Atoms bei 1° abs ist. Allerdings sind die Resultate nicht vollkommen eindeutig. LENNARD-JONES hatte ursprünglich geschlossen, daß $m = 4$ die beste Übereinstimmung gibt, im

Abb. 32. Abhängigkeit von $\log B$ von $\log T$ für Helium. (Nach R. H. FOWLER, Statistical Mechanics. Cambridge: University Press 1929.)

Gegensatz zu der später entwickelten LONDONSchen Theorie (Ziff. 89), nach der $m = 6$ ist (s. Ziff. 95). Die folgende Tabelle, die aus FOWLERS Buch entnommen ist, zeigt die Resultate. Die mit „Reibung“ bezeichneten Zeilen werden in Ziff. 106 erklärt, der Zusammenhang mit Kristalleigenschaften in Ziff. 118 besprochen.

LENNARD-JONES und COOK¹ haben für den zweiten Virialkoeffizienten von Gasmischungen

$$B = B_1 x_1^2 + 2 B_{12} x_1 x_2 + B_2 x_2^2$$

¹ J. E. LENNARD-JONES u. W. R. COOK, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 115, S. 334. 1927.

Tabelle 71. Potentialkonstanten von Gasen nach LENNARD-JONES für $m = 4$.

Gas	Methode	$n =$	8	10	13	$13\frac{1}{2}$	20	∞
Helium	Zustands- gleichung	$A \cdot 10^{45}$	1,31	0,89		0,58		
		$S =$	$1,64 \cdot 10^{-75}$	$6,97 \cdot 10^{-91}$		$1,76 \cdot 10^{-116}$		
	Reibung	d in Å	4,10	3,57		3,12		
		$S =$			$4,4 \cdot 10^{-114}$			
Neon .	Z.-G.	$A \cdot 10^{45}$	5,58	4,3		3,32		1,82
		$S =$	$7,90 \cdot 10^{-75}$	$43,8 \cdot 10^{-91}$		$16,7 \cdot 10^{-116}$		
	R.	$d =$	4,99	4,29		3,70		2,42
		$S =$	$8,32 \cdot 10^{-75}$	$44,5 \cdot 10^{-91}$			$1,95 \cdot 10^{-166}$	
Argon	Z.-G.	$A \cdot 10^{45}$	40,5	34,5		28,25		17,6
		$S =$	$126 \cdot 10^{-75}$	$1310 \cdot 10^{-91}$		$1230 \cdot 10^{-116}$	$1170 \cdot 10^{-166}$	
	R.	$d =$	7,05	6,03		5,11	4,34	3,13
		$S =$		$392 \cdot 10^{-91}$		$268 \cdot 10^{-116}$	$141 \cdot 10^{-166}$	
H_2 . .	Z.-G.	$A \cdot 10^{45}$	6,35	4,95		3,9		2,1
		$S =$	$11,5 \cdot 10^{-75}$	$73,8 \cdot 10^{-91}$		$36,7 \cdot 10^{-116}$		
	R.	$d =$	5,23	4,52		3,92		2,59
		$S =$		$71,9 \cdot 10^{-91}$				
N_2 . .	Z.-G.	$A \cdot 10^{45}$	45,5	37,8		30,8		19,3
		$S =$	$198 \cdot 10^{-75}$	$2245 \cdot 10^{-91}$		$2708 \cdot 10^{-116}$		
	R.	$d =$	7,46	6,36		5,42		3,38
		$S =$	$95 \cdot 10^{-75}$	$908 \cdot 10^{-91}$				
		$d =$	6,81	5,81				3,15

abgeleitet, wo die x die Molenbrüche sind, und an Experimenten^{1,2} geprüft. B_{12} , das die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Molekülen mißt, scheint nach den Messungen mit B_1, B_2 so zusammenzuhängen, daß

$$d_{12} \approx \frac{1}{2}(d_1 + d_2) \quad (\text{Additivität der Radien}),$$

also nach (197)

$$S_{12}^{1/n} = \frac{1}{2}(S_1^{1/n} + S_2^{1/n}). \quad (198)$$

Wie das mit den in Ziff. 76 besprochenen Ergebnissen zusammenhängt, ist nicht klar.

A. EUCKEN und L. MEYER³ haben die Temperaturabhängigkeit von B für zahlreiche Dämpfe gemessen, doch sind ihre Resultate noch nicht nach den Methoden dieser oder der nächsten Ziffer ausgewertet.

95. Temperaturabhängigkeit von B unter Berücksichtigung der Dispersionskräfte. KIRKWOOD und KEYES⁴ haben den Ansatz, den SLATER und KIRKWOOD für die Wechselwirkungsenergie von Helium theoretisch gefunden haben (Ziff. 82, 88),

$$w = \left\{ 7,7 e^{-2,43 \frac{r}{a_0}} - 0,68 \left(\frac{a_0}{r} \right)^6 \right\} 10^{-10} \text{ erg} \quad (199)$$

in die Formel (194), Ziff. 94, eingesetzt und graphisch ausgewertet.

In der folgenden Tabelle sind ihre Resultate mit den Messungen von HOLBORN und OTTO⁵ verglichen, Abb. 32 zeigt alle experimentellen Resultate in bezug auf die theoretische Kurve.

¹ T. T. H. VERSCHOYLE, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 111, S. 552. 1926; C. W. GIBBY, C. C. TANNER u. J. MASSON, ebenda Bd. 122, S. 283. 1929.

² L. HOLBORN u. J. OTTO, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 77. 1924.

³ A. EUCKEN u. L. MEYER, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 5, S. 452. 1929.

⁴ J. G. KIRKWOOD u. F. G. KEYES, Phys. Rev. Bd. 37, S. 832. 1931.

⁵ L. HOLBORN u. J. OTTO, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 1. 1925; Bd. 38, S. 359. 1926.

Tabelle 72. B für Helium nach KIRKWOOD und KEYES.

Abs. Temperatur	350	300	250	200	100	20
$B_{\text{theor. cm}^3/\text{Mol}}$	10,80	11,14	11,34	11,58	10,75	-6,94
$B_{\text{exp. cm}^3/\text{Mol}}$	11,60	11,80	11,95	11,95	10,95	-4,00

Es sei betont, daß die theoretische Formel keine aus den „äußeren“ Eigenschaften des Gases (Zustandsgleichung oder Reibung) entnommene Konstante enthält.

Die Autoren berechnen auch die Zustandsgleichung für höhere Drucke unter der Annahme

$$\text{dritter Virialkoeffizient} = \frac{4}{3} B^2.$$

MARGENAU¹ hat hervorgehoben, daß die Übereinstimmung bei niedrigen Temperaturen durch Einführung der Quantenkorrektur Ziff. 91 noch besser

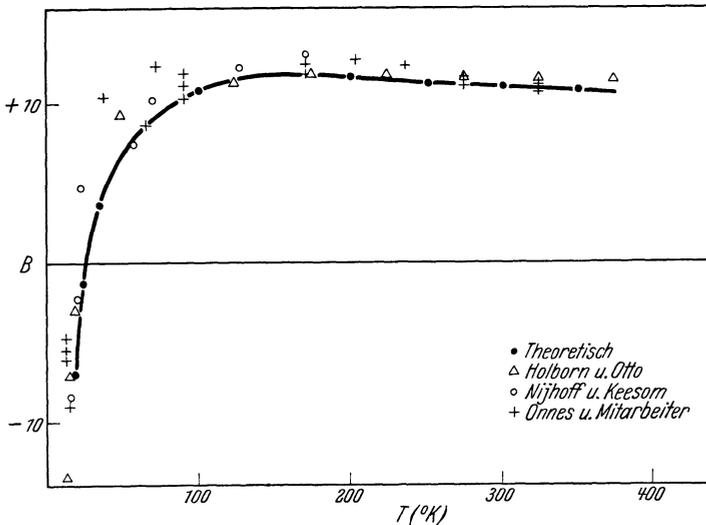


Abb. 33. Zweiter Virialkoeffizient von Helium als Temperaturfunktion. (Aus Phys. Rev. Bd. 37.)

wird, aber die Berücksichtigung von Quadrupolkräften (Ziff. 87) sie vollständig aufheben würde.

LENNARD-JONES² hat seine in der vorigen Ziffer beschriebenen Untersuchungen auf den Ansatz

$$w = -\frac{A}{r^6} + \frac{S}{r^n} \tag{200}$$

ausgedehnt und gibt auszugsweise als gemeinsames Ergebnis von Zustandsgleichung, innerer Reibung und dem Verhalten der Kristalle Tabelle 73, die für $m = 6$ an die Stelle von Tabelle 71, $m = 4$, tritt.

In dieser Tabelle bedeutet $d_{\text{krist.}}$ den Gitterabstand im festen Zustand, berechnet aus (242'), Ziff. 114, $A_{\text{theor.}}$ die Sublimationswärme, die nach (243), Ziff. 114, durch

$$A = \frac{N_L \cdot A'}{2 \cdot d_{\text{krist.}}^m} \left(1 - \frac{m}{n}\right)$$

gegeben ist.

¹ H. MARGENAU, Phys. Rev. Bd. 38, S. 1785. 1931.

² J. E. LENNARD-JONES, Proc. Phys. Soc. Bd. 43, S. 461. 1931. Dort auch die experimentelle Literatur.

Tabelle 73. Potentialkonstanten nach LENNARD-JONES für $m = 6$.

Gas	$A \cdot 10^{60}$	S	$d_{\text{krist.}}$	$d_{\text{krist. beob.}}$	$A_{\text{theor. cal/Mol}}$	$A_{\text{beob.}}$
He . . .	$n = 9$	2,30	$0,49 \cdot 10^{-82}$	3,02	106	
	$n = 10$	1,71	$0,894 \cdot 10^{-90}$	2,93	114	
	$n = 12$	1,24	$3,6 \cdot 10^{-106}$	2,83	126	
Ne . . .	$n = 9$	13,7	$3,27 \cdot 10^{-82}$	3,14	499	} 590
	$n = 10$	10,4	$6,285 \cdot 10^{-90}$	3,04	542	
	$n = 12$	8,45	$36,3 \cdot 10^{-106}$	2,99	612	
Ar . . .	$n = 9$	175	$79,9 \cdot 10^{-82}$	3,90	1730	} 2030
	$n = 10$	139	$210 \cdot 10^{-90}$	3,83	1847	
	$n = 12$	106	$1780 \cdot 10^{-106}$	3,74	2030	
H ₂ . . .	$n = 9$	17,8	$5,10 \cdot 10^{-82}$	3,33	450	
	$n = 10$	14,2	$11,6 \cdot 10^{-90}$	3,28	478	
	$n = 12$	10,5	$6,49 \cdot 10^{-106}$	3,18	529	
N ₂ . . .	$n = 9$	227	$132 \cdot 10^{-82}$	4,23	1380	} 1860
	$n = 10$	185	$393 \cdot 10^{-90}$	4,17	1460	
	$n = 12$	140	$3700 \cdot 10^{-106}$	4,08	1640	

WOHL¹ hat ebenfalls den Ansatz

$$w = -\frac{A}{r^6} + \frac{S}{r^n}$$

benutzt, indem er n möglichst gut anpaßt und S nach (6), Ziff. 6, eliminiert. Er definiert als d_0 die Stelle, bei der das Potential w Null ist, bis auf welche sich also Moleküle annähern, die im Unendlichen in Ruhe waren (dazu gehört b_0) und als d' (er schreibt d_{min}), die Entfernung in der Ruhelage (Minimum des Potentials) (dazu b' , bei WOHL b_{min}).

Die Gleichung für B [(194), Ziff. 94] wird so ausgewertet, daß für $0 < r < d_0$ graphisch integriert, für $r > d_0$ eine Reihenentwicklung angesetzt wurde, die gut konvergiert ($1^{0/00}$ genau bis zu $\frac{1}{6}$ oder $\frac{1}{10}$ der Boyletemperatur). Für A wird entweder der SLATER-KIRKWOODSche Ansatz (179''), Ziff. 89 (in der Tabelle als I) bezeichnet, oder der LONDONSche, (184), Ziff. 89 (als II bezeichnet) verwendet, s. Tabelle 74, S. 204 und 205. Die Zeile $b'/4V_0$ ist in Ziff. 96 besprochen.

SIMON und CLARA v. SIMSON² haben aus (246'), Ziff. 114, m für festes Argon zu 135 bestimmt, woraus mit $m = 6$ für n 22,5 folgt, in vernünftiger Übereinstimmung mit obigen. Ferner findet man^{2,3} aus $\gamma = \frac{1}{C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v V = \frac{m+n+3}{6}$ (s. Artikel BORN-GÖPPERT-MAYER) mit dem SIMONSchen experimentellen Wert $\gamma = 4,5$, $m+n = 24$, was auch zu diesen Zahlen hinreichend paßt.

d) Flüssigkeiten.

96. Volumina in Flüssigkeiten. Die Berechnung des Molekülvolumens aus dem Molekularvolumen einer Flüssigkeit gehört zu den ältesten Methoden. LOSCHMIDT⁴ hat sie in Verbindung mit der in Ziff. 105 zu besprechenden Formel für die innere Reibung als erster zur Bestimmung der nach ihm benannten Zahl der Moleküle im Mol angewandt. Der exakten Verwertung des Volumens der Flüssigkeiten steht aber als Schwierigkeit der Mangel einer genügenden kinetischen Theorie derselben entgegen. Während beim idealen Gas der äußere Druck vollständig von den Stößen der Moleküle, d. h. von ihrer kinetischen Energie getragen wird, bei festen Körpern und tiefen Temperaturen hingegen vollkommen

¹ K. WOHL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 14, S. 36. 1931.

² F. SIMON u. CL. v. SIMSON, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 160. 1924.

³ F. SIMON u. F. KIPPERT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 135, S. 113. 1928.

⁴ J. LOSCHMIDT, Wiener Ber. Bd. 52, S. 395. 1866.

Tabelle 74. Temperaturabhängigkeit

Gas	He		H ₂		Ne		
	I	II	I	II	I	II	
n	9,00	9,91		9,32	9,00	13,0	25,6
$A \cdot 10^{60}$ erg/cm ⁶	1,491	1,21		11,83	12,76	7,805	4,66
b_0	21,2	20,25		28,76	29,22	26,0	21,7
$b'/4V_0$	0,315	0,293		0,472	0,480	0,718	0,538
d_0 in Å	2,56				2,84		2,7
d' in Å	2,93				3,24		2,9

T	$B_{\text{exp.}}$	$B_I - B_{\text{exp.}}$	T	$B_{\text{exp.}}$	$B_{II} - B_{\text{exp.}}$	T	$B_{\text{exp.}}$	ΔI	ΔII
14,11	-14,60	+0,272	14,52	-245,2	-20,2				
15,1	-12,22	0	16,67	-193,6	-15,6				
17,26	- 8,405	-0,034							
20,53	- 4,32	-0,051	20,55	-141,4	- 6,63				
23,30	- 1,805	-0,187	24,79	-108,2	- 1,19				
			31,27	- 76,2	+ 1,54				
37,33	+ 4,83	-0,56	36,55	{ - 56,6	- 0,68				
				{ - 58,2	+ 0,85				
			41,59	{ - 45,4	- 0,85	55,6°	-32,27	+2,71	+1,47
				{ - 46,8	+ 0,51				
48,16	7,49	-1,19	47,57	{ - 34,4	- 2,21	60°	-25,2	-0,017	-0,88
				{ - 36,7	+ 0,17				
65,1	{ 9,53	-1,60	}65,1	- 18,3	- 0,32		-20,95	+0,10	-0,44
	{ 9,37	-1,45							
90,03	{ 11,1	-2,16	90,01	- 5,51	- 1,28		- 8,17	+0,15	+0,10
	{ 10,6	-1,67							
123,1				+ 2,94	- 2,09		+ 0,10	+0,07	+0,07
169,8	{ 12,53	-3,04							
	{ 11,88	-2,39							
173,1				+ 9,13	- 2,85		+ 6,45	-0,41	-0,41
223,1				+ 12,09	- 3,06		+ 9,10	-0,10	-0,07
235,7	{ 12,43	-3,08							
	{ 11,92	-2,52							
273,1				+ 13,96	- 3,46		+10,65	0	+0,068
323,1	{ 12,14	-3,06		+ 15,15	- 3,73				
	{ 11,72	-2,65							
373,1				+ 15,56	- 3,49		+12,5	+0,068	+0,25
423,1									
473,1	11,04	-2,42		+ 15,69	- 3,01		+13,34	+0,051	+0,34
523,1							+13,75	+0,14	+0,53
573,1									
623,1									
673,1	{ 9,25	-2,16					+13,72	+0,44	+0,94
	{ 10,12	-3,03							

von der gegenseitigen potentiellen Energie der Moleküle, d. h. im wesentlichen von deren Abstoßungskräften, also von der elastischen Energie wie bei einer Feder, nehmen die Flüssigkeiten eine Mittelstellung ein. Es fehlt noch an einer Theorie, die, mit der Erfahrung übereinstimmend, gestatten würde, anzugeben, welcher Anteil des Druckes bei einem bestimmten Volumen auf kinetische, welcher auf potentielle Energie zurückzuführen ist. Zwar macht die VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung in ihrer weitesten Anwendung diesen Anspruch. Würde sie der Erfahrung genau entsprechen, so könnte man aus dem Volumen der Flüssigkeiten ohne weiteres die Größe der Moleküle ermitteln, aber die Übertragung bei konstantem a und b auf Flüssigkeiten weit unter dem kritischen Punkt ist aus zwei Gründen unmöglich:

von B nach WOHL¹. B in cm^3 .

Ar		N ₂		O ₂		CO ₂	
I	II	I	II	I	II	I	II
17,35	23,2	21,8	37,6	15,42	29,2	100	∞
67,2	55,0	81,8	61,4	77,5	43,3	217,6	150,6
43,4	40,5	55,02	51,0	45,12	35,7	64,5	53,2
0,667	0,597	0,703	0,607	0,809	0,581	0,740	0,565
3,25		3,5		3,2		3,7	
3,6		3,8		3,5		3,8	

$B_{\text{exp.}}$	ΔI	ΔII	T	$B_{\text{exp.}}$	ΔI	ΔII	T	$B_{\text{exp.}}$	ΔI	ΔII
							120,6	-134,9	+0,56	-2,16
							127,7	-121,7	+1,50	+0,07
							137,8	-104,4	-0,56	+0,10
							148,2	-90,3	-1,18	+0,46
							159,2	-78,2	-2,78	-0,43
			143,1	-79,75	+0,15	-0,34	170,6	-67,45	-3,55	-0,66
-64,35	+0,17	-1,16		-51,82	+0,14	+0,43	193,1	-51,2	-3,36	-0,66
-37,83	+1,19	+0,85		-26,35	+1,03	+1,43				
							233,1	-32,98	-2,88	-0,49
-22,09	+0,92	+0,85		-10,34	+0,14	+0,34	273,1	-22,13	-1,23	+0,49
-11,04	0	0		-0,255	+0,255	+0,255	323,1	-10,81	-2,13	-1,11
-4,29	+0,29	+0,29		+6,14	+0,87	+0,72	373,1	-3,47	-1,96	-1,43
+1,16	+0,17	+0,17		+11,52	+0,58	+0,29				
+5,28	-0,10	-0,10		+15,34	+0,65	0,26				
+11,22	-0,49	-0,49		+20,63	+0,85	+0,39				
+15,30	-0,82	-0,82		+23,50	+1,62	+1,08				

Erstens werden bei ihrer Ableitung, auch wenn man die Annahme vollkommen harter Kugeln zuläßt, mathematische Vernachlässigungen gemacht, die bei so großen Dichten nicht mehr zulässig sind. Es würde ja als Grenzvolumen für tiefe Temperaturen $V = b$ aus ihr folgen, d. h. ein Volumen gleich dem vierfachen Molekularvolumen, während der Vorstellung harter Kugeln eine Erfüllung des Raumes durch dichteste Kugelpackung, d. h. $V = \frac{1}{4 \cdot 0,74} b$, entsprechen würde. Hierin ist 0,74 die Raumerfüllung der dichtesten Kugelpackung,

¹ In Tabelle 74 sind folgende von WOHL berechneten B -Werte nicht aufgeführt: Ne 65,0° sowie CO₂. WOHL schreibt die Zustandsgleichung in der Form (136), benützt aber die Reichsanstalt-Einheiten. Seine Zahlen für B sind daher hier mit 17035 multipliziert.

d. h. $\frac{1 - 0,74}{0,74}$ ist das Verhältnis der Zwischenräume zu dem wirklich von den Kugeln eingenommenen Raum¹.

Die zweite Schwierigkeit besteht darin, daß man eben bei so großer Annäherung die Moleküle nicht mehr als harte Kugeln auffassen darf, und daß die Entfernung, die sie im Mittel dann einnehmen, in sehr weitgehendem Maß von der Temperatur abhängen wird im Gegensatz zu dem Verhalten der Kristalle, bei welchen die Ruhelage beim absoluten Nullpunkt und damit im wesentlichen auch der mittlere Abstand bei höherer Temperatur nur durch die Kräfte zwischen den Teilchen bestimmt wird, während die Temperaturbewegung nur die Schwingungsamplitude um die mittlere Ruhelage bestimmt und den Abstand bei höheren Temperaturen nur in zweiter Annäherung verändert.

Trotzdem kann man auch bei Flüssigkeiten versuchen, das wahre Volumen der Moleküle aus der Formel

$$\frac{4\pi}{3} r^3 = 0,74 \frac{V}{N_L} \quad (201)$$

angenähert zu berechnen, wird aber hierzu Volumina benutzen, die bei möglichst tiefen Temperaturen gemessen sind.

Wie schon in Ziff. 74 erwähnt, hat VAN LAAR durch seine Formel für die Volumabhängigkeit von a und b diese Schwierigkeit zu überwinden gesucht.

SUGDEN² gibt empirisch

$$\varrho_l - \varrho_D = \varrho_0 \left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^{0,3},$$

wo ϱ_D die Dichte des gesättigten Dampfes, ϱ_l die der Flüssigkeit bei T , ϱ_0 die beim absoluten Nullpunkt, T_k die kritische Temperatur ist. Er benutzt das zur Bestimmung von ϱ_0 .

Mit größerer Sicherheit als die absoluten Größen der Moleküle wird man relative Größen von Stoffen berechnen können, die in ihren Eigenschaften ähnlich sind. Am sichersten ist es hierbei, Stoffe zu benutzen, die dem Gesetz der korrespondierenden Zustände gehorchen. Wenn man dann ihre Molekulare volumina bei korrespondierenden Temperaturen und Drucken vergleicht, dann sind diese korrespondierende Volumina und daher dasselbe Vielfache des wahren Volumens eines Moleküls.

Bei nicht sehr großen Drucken ist der Einfluß des Druckes klein, so daß häufig der Vergleich bei korrespondierenden Temperaturen genügt. Solche sind in Annäherung die Schmelz- und die Siedetemperatur. Dementsprechend sind auch die Volumina bei diesen Punkten, wie HERZ und LORENZ³ gezeigt haben, bei sehr vielen Stoffen der gleiche Bruchteil des kritischen Volumens. Wenn man für V_k wieder $3b$ schreibt, so findet LORENZ am Siedepunkt $V = 1,13b$ für Ar, O₂, N₂, CO₂ und viele organische Stoffe, am Schmelzpunkt für Brom, CS₂ und eine Reihe organischer Stoffe $V = 0,96b$ mit im allgemeinen 10% Schwankungen. SHAXBY⁴ schreibt $V_{\min} = 0,223 V_k$, SCHUSTER⁵ $V_{\text{Siedep.}} = 0,26 V_k$.

Berechnet man nach WOHL⁶ das $T = 0$ entsprechende Flüssigkeitsvolumen (aus der CAILLETET-MATHIASschen Regel) und vergleicht es mit dem aus der

¹ Siehe z. B. R. LORENZ, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit. Leipzig 1922.

² S. SUGDEN, Journ. Chem. Soc. London S. 1780, 1786. 1927; S. 1055. 1929.

³ R. LORENZ, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 94, S. 240. 1916; W. HERZ, ebenda Bd. 94, S. 1. 1916; Bd. 95, S. 253. 1916.

⁴ J. H. SHAXBY, Phil. Mag. Bd. 2, S. 1127. 1926.

⁵ F. SCHUSTER, Chem. Ber. Bd. 58, S. 2183. 1925; ZS. f. Elektrochem. Bd. 32, S. 191, 550. 1926.

⁶ K. WOHL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 2, S. 77. 1929.

Zustandsgleichung (194), Ziff. 94, berechneten b_0 , so findet man bei Normalstoffen im allgemeinen $V_k/V_0 = 4$. Andererseits ist $b'/4$ das wahre Gesamtvolumen der Moleküle am absoluten Nullpunkt, das bei dichtester Kugelpackung $0,74 V_0$ sein sollte. Folglich sollte bei Normalstoffen und dichtester Kugelpackung

$$\frac{b'}{V_k} = 0,74$$

sonst kleiner sein. Die Resultate sind in Tab. 74, Ziff. 95, gegeben.

97. Kräfte in Flüssigkeiten, allgemeine Überlegung. Sehr zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich damit, aus dem Verhalten der Flüssigkeiten die zwischen ihren Molekülen herrschenden Anziehungskräfte zu erschließen. Der Gedankengang, der diesen Untersuchungen zugrunde liegt, ist folgender (wenn er auch nicht bei allen Autoren in voller Klarheit formuliert wird):

1. Die kinetische und die innere (intramolekulare) Energie des Moleküls ist im Gaszustand und in dem flüssigen Zustand dieselbe. Für die kinetische Energie folgt das aus dem Gleichverteilungssatz, der bei mittleren Temperaturen mit genügender Genauigkeit gilt. Für die innere Energie kann man es bei solchen Flüssigkeiten, bei welchen die Kräfte zwischen den Molekülen verhältnismäßig klein gegen diejenigen sind, die innerhalb der Moleküle wirken, d. h. bei Flüssigkeiten mit nicht zu hohem Siedepunkt, als sehr wahrscheinlich betrachten. Infolgedessen ist die Differenz der Energien zwischen der Flüssigkeit und dem Dampf derselben Temperatur und sehr geringer Dichte gleich der potentiellen Energie der Moleküle in der Flüssigkeit. Diese Differenz ist gleich der inneren Verdampfungswärme der Flüssigkeit bei der gegebenen Temperatur, vermehrt um die Wärme, welche bei Temperaturen, die nicht genügend weit unterhalb der kritischen sind, noch dem Dampf bei der irreversiblen isothermen Ausdehnung vom Sättigungszustand bis zu genügender Verdünnung zugeführt werden muß.

2. Um aus dieser potentiellen Energie der Moleküle auf das Kraftgesetz zwischen ihnen schließen zu können, wird nun so gerechnet, als ob die Moleküle in jedem Moment in der Ruhelage wären, d. h. ein ruhendes Gitter bilden würden. Die Abhängigkeit der potentiellen Energie von der Entfernung der ruhend gedachten Moleküle voneinander bestimmt man dann aus der Änderung der Verdampfungswärme mit steigender Temperatur. Hierbei ändert sich nämlich das Volumen der Flüssigkeit im starken Maße, und diese Volumänderung macht man dann allein für die Änderung der Verdampfungswärme verantwortlich.

Während wir die unter 1. angeführten Grundsätze als richtig anerkennen können, gilt das für 2. nicht. Zwar hat man tatsächlich die Verdampfungswärme als durch die potentielle Energie der Moleküle bedingt anzusehen, aber infolge ihrer Wärmebewegung sind die Moleküle in einem gegebenen Moment nicht in Ruhelagen. Wenn wir auch die kinetische Energie dieser Wärmebewegung als gleich im Dampf und in der Flüssigkeit ansetzen dürfen, so daß sie aus der Verdampfungswärme herausfällt, so bedingt sie doch, daß die Moleküle aus den Ruhelagen, in welchen die potentielle Energie den beim gegebenen Volumen kleinstmöglichen Wert hätte, herausschwingen und in Gebiete eindringen, in welchen die potentielle Energie größer ist. In der Verdampfungswärme steht demnach außer der im Grundsatz 2. erwähnten potentiellen Energie in der Ruhelage — W_0 ein Beitrag, der von den Abweichungen der Moleküle aus der Ruhelage herrührt.

Würden wir bei dem vorgegebenen Volumen V die Flüssigkeit (durch Unterkühlung) auf den absoluten Nullpunkt abkühlen, dann würden die Moleküle tatsächlich in den Ruhelagen sein, und die Verdampfungswärme wäre gleich — W_0 (abgesehen von der Korrektur für die Energie des Dampfes). Im all-

gemeinen aber müssen wir für die innere Verdampfungswärme beim Volumen V und der Temperatur T folgendermaßen schreiben:

$$L_i(V) = -W_0(V) - \int_0^T (C_v^{(l)} - C_v^{(d)}) dT + W'_0, \quad (202)$$

wobei W'_0 die erwähnte Korrektur für den Dampf ist. Leider läßt sich W_0 im allgemeinen nicht präzise berechnen, weil sowohl C_v für die Flüssigkeit als auch für den Dampf mit viel zu geringer Genauigkeit bekannt ist. Immerhin macht bei 200°C und einem Betrag von 3 cal pro Grad für diese Differenz das Korrekturglied schon 1400 cal aus, also immerhin etwa $\frac{1}{3}$ der üblicherweise vorkommenden Verdampfungswärmen. Wenn man demnach W_0 in seiner Abhängigkeit vom Volumen genau berechnen wollte, müßte man außer den Verdampfungswärmen auch noch die spezifischen Wärmen, und zwar nicht nur auf einer Kurve konstanten Druckes, sondern innerhalb des ganzen in Betracht kommenden Volum- und Temperaturbereiches bei unabhängiger Änderung dieser beiden Größen kennen.

98. Statistische Begründung des Vorangehenden. Wir wollen nun ganz kurz den statistischen Sinn der vorangehenden Bemerkungen und zugleich damit der in Ziff. 96 erwähnten Unterschiede im Ursprung des Druckes bei festen und fluiden Körpern angeben. Es ist allgemein die freie Energie eines Mols¹

$$F = W_0(V) - RT \ln \tilde{v} + \text{nur von } T \text{ abhängigen Summanden.} \quad (203)$$

Hierin bedeutet W_0 die vom Volumen abhängige potentielle Energie beim absoluten Nullpunkt, wo sich die Moleküle in Ruhelage befinden, \tilde{v} das mittlere der Bewegung des Moleküls zur Verfügung stehende Volumen. Es ist definiert durch

$$\tilde{v}^N = \int \int_N e^{-\frac{U}{RT}} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N, \quad (203')$$

wo U die gegenseitige potentielle Energie in irgendeiner momentanen Lage ($x_1 \dots z_N$), vermindert um W_0 , ist. Der Druck berechnet sich hieraus nach

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial W_0}{\partial V} + RT \frac{\partial \ln \tilde{v}}{\partial V}. \quad (203'')$$

Beim idealen und beim VAN DER WAALSSchen Gas² ist nun der erste Summand Null, die Energie beim absoluten Nullpunkt vom Volumen unabhängig. Der Druck wird vollständig durch den zweiten Summanden geliefert. Wir erinnern dabei nochmals daran, daß nach Ziff. 73 beim VAN DER WAALSSchen Gas die Volumabhängigkeit der VAN DER WAALSSchen Druckkorrektur a/V^2 nichts über die Art der Kräfte aussagt. Das liegt gerade daran, daß sie nicht durch den Summanden $\partial W_0/\partial V$ zustande kommt. Bei festen Körpern und tiefer Temperatur dagegen ist wesentlich der erste Summand für die Volumabhängigkeit der potentiellen Energie maßgebend. Darum können wir dort (Ziff. 114) aus der Kompressibilität bzw. der Verdampfungswärme (Gitterenergie) ohne weiteres auf die Kräfte schließen. Wie sich bei Flüssigkeiten der Anteil der beiden Summanden verhält, darüber fehlt zur Zeit jede genauere Untersuchung.

Nur qualitativ läßt sich sagen: die Erfahrung zeigt, daß der Druckkoeffizient

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial^2 W_0}{\partial V^2} + RT \frac{\partial^2 \ln \tilde{v}}{\partial V^2}$$

¹ Siehe z. B. MÜLLER-POUILLET, Lehrb. d. Physik, 11. Aufl., Bd. III, 2, S. 150, 262. Braunschweig 1925.

² Hier bezeichnet man als W_0 zweckmäßig die Energie (= 0) der freien Moleküle.

groß ist, ebenso die Änderung des Druckes mit der Temperatur bei konstantem Volumen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = R \frac{\partial}{\partial T} \left(T \frac{\partial \ln \tilde{v}}{\partial V}\right) = R \frac{\partial \ln \tilde{v}}{\partial V} + RT \frac{\partial^2 \ln \tilde{v}}{\partial V \partial T}.$$

Letztere Gleichung bedeutet zweifellos, daß \tilde{v} sehr stark vom Volumen abhängig ist.

Für die Änderung der Verdampfungswärme mit steigendem Volumen und steigender Temperatur bei konstantem Druck, welche für Ziff. 99 von Bedeutung ist, ist dann die Größe

$$C_p^{(l)} - C_p^{\text{gas}} = \left(\frac{\partial W_0}{\partial V} + RT^2 \frac{\partial^2 \ln \tilde{v}}{\partial V \partial T}\right) \left(\frac{dV}{dT}\right)_p + R \frac{\partial}{\partial T} T^2 \left(\frac{\partial \ln \tilde{v}}{\partial T}\right)_v - R$$

maßgebend; um aus ihr die Abhängigkeit von W_0 allein berechnen zu können, müßte man daher die Größe $\ln \tilde{v}$ als Funktion von V und T ermitteln können. Die in (203) noch vorkommenden, von T abhängigen Summanden heben sich gegen entsprechende Größen des Gases weg.

99. Kurze Besprechung der vorliegenden Untersuchungen. Es sollen hier nur einzelne der in Ziff. 97 erwähnten Arbeiten behandelt werden. Ein großer Teil¹ von ihnen schließt aus der VAN DER WAALSSchen Druckkorrektur auf Kräfte zwischen den Molekülen, die nach dem Gesetz A/r^4 wirken, indem die potentielle Energie zu $a'/r^3 = a/V$ angesetzt wird. In Wirklichkeit dagegen hat die VAN DER WAALSSche Korrektur in ihrer Abhängigkeit vom Volumen keinen Zusammenhang mit dem Kraftgesetz, soweit es sich um verdünnte Gase handelt. Bei Flüssigkeiten hingegen spielt das Kraftgesetz in die Abhängigkeit vom Volumen wohl hinein, aber hier stellt die VAN DER WAALSSche Formel den Sachverhalt auch gar nicht im einzelnen dar.

So sei z. B. die Untersuchung von SCHAMES² erwähnt, der wegen des nicht genauen Zutreffens der VAN DER WAALSSchen Beziehung bei Flüssigkeiten für das Kraftgesetz eine Reihenentwicklung ansetzt. Er verbessert außerdem die übliche Berechnung der Energie durch Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von a in korrekter thermodynamischer Weise.

MILLS³ hat in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, daß die innere Verdampfungswärme zahlreicher Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur sich gut durch die Formel darstellen läßt:

$$L_i = \text{konst.} \left(\sqrt[3]{\rho_l} - \sqrt[3]{\rho_D}\right). \quad (204)$$

Hierin ist ρ_l die Dichte der Flüssigkeit, ρ_D die des Dampfes. Die Differenzbildung, die in entsprechender Weise auch bei den anderen Arbeiten vorgenommen wird, entspricht der in Ziff. 97 erwähnten Korrektur der Verdampfungswärme auf unendliche Verdünnung des Dampfes, indem der Subtrahend die dem Dampf bei der Ausdehnung noch zuzuführende Energie darstellt.

Aus seiner Formel schließt MILLS auf ein Kraftgesetz $1/r^2$ wie das NEWTONsche, muß aber, um endliche Anziehungen für unendlich große Massen (oder Unabhängigkeit der Verdampfungswärme von der absoluten Menge) zu bekommen, annehmen, daß nicht wie beim NEWTONschen oder COULOMBSchen Gesetz die Anziehung auf weiter außenliegende Moleküle ebenfalls wirkt, sondern daß eine Art Abschirmung eintritt.

Der Schluß auf das Anziehungsgesetz ist, wie erwähnt, nicht erlaubt. Trotzdem ist es bemerkenswert, daß (204) experimentell bestätigt wird, wie aus der Konstanz der in der folgenden Tabelle 75 eingetragenen Größe $\frac{L_i}{\sqrt[3]{\rho_l} - \sqrt[3]{\rho_D}}$ hergeht.

¹ Z. B.: W. SUTHERLAND, Phil. Mag. (6) Bd. 17, S. 657. 1909.

² L. SCHAMES, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 376. 1920; Bd. 3, S. 255. 1920.

³ J. E. MILLS, Journ. phys. chem. 1906—1910. Zusammengefaßt in Phil. Mag. (6) Bd. 20, S. 629. 1910; Bd. 22, S. 84. 1911.

Tabelle 75. Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Dichte nach MILLS.

	0°	60°	100°	150°	200°	230°
Normalhexan	103,6	102,4	103,1	102,7	102,7	98,0
Äthylalkohol	232,8	243,6	244,8	241,1	230,0	219,7
Schwefeldioxyd	86,8	83,0	87,5	94,2	—	—

Die Verdampfungswärme selbst ändert sich dabei z. B. in der ersten Zeile von 7,28 bis 1,01 kcal/Mol.

TYRER¹ hat gegen die Methode Einwände erhoben. Er versucht folgende, hier etwas vereinfachte Überlegung. Es sei bei so tiefen Temperaturen, daß man den Dampf als ideal auffassen kann, die innere Verdampfungswärme als potentielle Energie der Moleküle in Ruhelagen durch die Formel gegeben

$$L_i = \frac{a'}{V^{m/3}}.$$

Dann ist die Arbeit bei der Ausdehnung durch Temperaturerhöhung unter konstantem Druck gleich

$$C_p - C_v = \frac{m}{3} \frac{a'}{V^{m/3+1}} \frac{dV}{dT} = \frac{m}{3} L_i \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}.$$

Tatsächlich scheint diese Methode aussichtsreich zu sein, nur müssen die Formeln verbessert werden. Man hat als Endziel die Berechnung von $\partial W_0/\partial V$. Beim Ansatz der potentiellen Energie W_0 wird man dann aber gleich die Moleküle nicht als starre Kugeln behandeln, sondern noch Abstoßungskräfte ansetzen. Eine kurze Rechnung liefert dann [Entwicklung von (205)]

$$\frac{m n}{9V^2} \int_0^T \frac{\partial V}{\partial T} dT \approx \frac{\partial W_0}{\partial V} = \frac{\frac{\partial L_i}{\partial V} - \int_0^T \frac{\partial C_v}{\partial V} dT}{L_i - \int_0^T C_v dT} = \frac{C_p - C_v - \frac{\partial V}{\partial T} \left(\int_0^T \frac{\partial C_v}{\partial V} dT + p \right)}{\frac{\partial V}{\partial T} \left(L_i - \int_0^T C_v dT \right)}.$$

Die Auswertung dieser Formel ist deshalb verhältnismäßig einfach, weil die rechts zugefügten Korrekturglieder nicht sehr groß sind. $C_p - C_v$ ist nämlich nach SCHULZE² etwa = 10 cal/Grad Mol, $\partial V/\partial T$ ist bei Zimmertemperatur für Quecksilber etwa $V \cdot 1,8 \cdot 10^{-4}$, $\frac{\partial C_v}{\partial V} \approx -\frac{12}{V}$, so daß das Korrekturglied etwa 0,7 cal/Grad beträgt, wobei es wahrscheinlich deshalb noch zu groß angesetzt ist, weil bis zum absoluten Nullpunkt herab $\partial C/\partial V$ konstant gesetzt wurde. Ähnlich hat JÄRVINEN³ gerechnet, indem er $C_p - \frac{3}{2} R = \frac{\partial W_0}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial T}$ setzt.

Mit dem gleichen Problem der Berechnung der Anziehungskräfte beschäftigen sich auch zahlreiche Untersuchungen von KLEEMAN⁴, die allerdings teilweise zur nächsten Ziffer gehören sollten, aber des Zusammenhanges halber schon hier behandelt werden. Er denkt sich ebenfalls die Flüssigkeit als einfaches kubisches Gitter, dessen einzelne Punkte aufeinander Anziehungskräfte ausüben, wobei die Kraft $P(r)$ gesetzt wird. Dann berechnet er erstens die potentielle Energie aller anderen Moleküle auf ein einzelnes, d. h. die Verdampfungswärme, zweitens

¹ D. TYRER, Phil. Mag. (6) Bd. 23, S. 101. 1912.

² F. A. SCHULZE, Phys. ZS. Bd. 26, S. 153. 1925.

³ K. K. JÄRVINEN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 93, S. 737. 1919; Bd. 96, S. 367. 1920.

⁴ R. D. KLEEMAN, Phil. Mag. (6) Bd. 18, S. 491. 1909; Bd. 19, S. 783. 1910; Bd. 20, S. 229, 665, 901, 905. 1910; Bd. 21, S. 83. 1911; Bd. 22, S. 566. 1911; Bd. 23, S. 656. 1912.

berechnet er diejenige Arbeit, die man pro Flächeneinheit leisten muß, wenn man eine sehr große Flüssigkeitsmasse entzwei schneidet und die beiden Hälften voneinander entfernt, d. h. die Oberflächenspannung, genauer die Oberflächenenergie pro Flächeneinheit. Man findet dann folgende Formel für die Verdampfungswärme bei der Temperatur T

$$L_T = 2r_T \int_0^\infty d\xi \left\{ \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} + 4 \left(\sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \right)_{l=0} + \left(\sum_{m=1}^{\infty} \right)_{l=n=0} \right\} \\ \cdot P \left(r_T \sqrt{(\xi + l)^2 + m^2 + n^2} \right) \frac{\xi + l}{\sqrt{(\xi + l)^2 + m^2 + n^2}}.$$

Hier ist r_T der Gitterabstand bei T° , l , m , n Gitterindizes. Nun wird geschlossen, daß nach dem Gesetz der korrespondierenden Zustände P nur von r_T/r_k und T/T_k abhängen kann. Ferner kann man schreiben

$$r_T = \frac{r_T^*}{r_k^*} \approx \varrho_T^{\frac{4}{3}} \cdot r_T^5,$$

also

$$L_T = 2 \left(\frac{N_L}{M} \right)^{\frac{4}{3}} \varrho_T^{\frac{4}{3}} \cdot r_T^5 \int_0^\infty \dots$$

Bei endlicher Dampfdichte hat man die Differenz der entsprechenden Größen für Flüssigkeit und Dampf zu nehmen. Aus dem Vergleich mit der Erfahrung hatte KLEEMAN dann geschlossen, daß

$$\frac{L_T}{\varrho_l^{\frac{4}{3}} - \varrho_d^{\frac{4}{3}}}$$

konstant sei, daß man also in Annäherung die universelle Funktion

$$r_T^5 P \left(\frac{r_T}{r_k}, \frac{T}{T_k} \right)$$

durch eine Konstante ersetzen könne, so daß man $m = 4$ zu setzen hätte, obgleich er sich bewußt ist, daß das mit den Überlegungen der Ziff. 83 in Widerspruch steht. Diesen Widerspruch denkt er etwa durch eine gegenseitige Abschirmung der Moleküle gehoben. In seinen weiteren Arbeiten betont er aber dann, daß man bei der vorliegenden Art der Untersuchung, in welcher eine Volumänderung nur durch Temperaturänderung hervorgebracht wird, nicht eindeutig auf ein bestimmtes Kraftgesetz schließen könne, wenn man eine explizite Abhängigkeit der Funktion P von der Temperatur zuläßt. Nur wenn man die explizite Abhängigkeit vorschreibt, dann muß die gesamte übrige Veränderung der Verdampfungswärme durch die Dichteänderung gegeben sein, und dann läßt sich ein Kraftgesetz erschließen. Im übrigen zeigt er, daß die Formeln

$$\frac{L}{\varrho_l^{\frac{4}{3}} - \varrho_d^{\frac{4}{3}}} = A_1, \quad \frac{L}{\varrho_l^{\frac{8}{3}} - \varrho_d^{\frac{8}{3}}} = A_2$$

die Versuche auch gut wiedergeben, wenn auch nicht so gut wie die Formel von MILLS.

KLEEMAN versucht übrigens, für eine größere Zahl organischer Moleküle die Anziehungskonstanten als Quadrat einer für das betreffende Molekül charakteristischen Größe darzustellen, die selbst wieder additiv aus Beiträgen der einzelnen Atome berechnet wird. Bei solchen nicht sehr verschiedenen organischen Molekülen erscheint das auch ganz plausibel. Ferner setzt er nach TRAUBE

diese Beiträge als proportional der Wurzel aus dem Atomgewicht an. Er setzt demnach $P \propto (\sum \sqrt{m})^2$, die Resultate stimmen erträglich (s. auch Ziff. 76).

SCHOFIELD¹ schließt aus der allgemeinen, in den Ziff. 6 und 114 dargestellten Auffassung, daß die innere Energie W als Funktion des Volumens ein Minimum bei jenem Volumen aufweisen muß, das die Moleküle für $T=0$, $p=0$ einnehmen würden. Er berechnet demnach aus

$$\frac{\partial W}{\partial V} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$$

$W(V)$ und findet tatsächlich den erwarteten Verlauf. Doch sind die Volumina, bei denen das Minimum liegt, sehr verschieden vom Molvolumen im kristallisierten Zustand (O_2 Minimum bei 30,5 cm³, Molvolumen des Kristalls 22,5 cm³; Azeton Minimum bei 70 cm³, Kristall 60 cm³).

HILDEBRAND² macht für W auch in Flüssigkeiten den Ansatz (241'), Ziff. 114, der sonst nur in Kristallen gilt (nach Subtraktion des „thermischen“ Anteils $\int_0^T C_v dT$). Es ist dann

$$\frac{\partial W}{\partial V} = \frac{mA}{3V^{m/3+1}} \left[1 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{n-m}{3}} \right] = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p. \quad (205)$$

Für Äther, der von BRIDGMAN³ bis 12000 Atmosphären gemessen ist, ergibt sich sehr gute Übereinstimmung zwischen den Experimenten und der Theorie. In den ersteren wird V sowohl durch Druck- als Temperaturänderung variiert und das zugehörige $\partial p/\partial T$ und T bestimmt. Zur Auswertung nach der Theorie wird V_0 zu 79 cm³ aus dem Minimalwert von W bestimmt, was hier gut mit dem Molvolumen im festen Zustand übereinstimmt. m wird 3, $n = 27$ gesetzt (s. später).

Ferner wird betont, daß

$$W = \frac{A}{V^{m/3}} \left[1 - \frac{m}{n} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{n-m}{3}} \right] = L$$

die Verdampfungswärme sein muß, da C_v in Gas und Flüssigkeit fast gleich sind; man bildet nun

$$V^2 \frac{\partial L}{\partial V} = \frac{m}{3} \frac{1 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{n-m}{3}}}{1 - \frac{m}{n} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{n-m}{3}}}. \quad (206)$$

Dies sollte kleiner als 1 sein, ergibt sich aber meist nahe oder etwas größer als 1, so daß (unter der Annahme nicht genauer Gültigkeit der Theorie, um das Verhältnis >1 zu erklären) $m = 3$, $n \gg m$ anzunehmen ist. Dann wird aber dem Anziehungs- (Kohäsions-) Druck im wesentlichen nicht durch die Abstoßungskräfte, sondern durch den thermischen Druck das Gleichgewicht gehalten. Nur für Hg ist (206) 0,3, also m nicht so groß. Allerdings ist nach Ziff. 83 $m = 3$ unmöglich.

Auch daraus, daß in der Flüssigkeit experimentell

$$V^2 \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p \right)$$

¹ R. K. SCHOFIELD, Phil. Mag. Bd. 5, S. 1171. 1928.

² J. H. HILDEBRAND, Phys. Rev. Bd. 34, S. 984. 1928.

³ P. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. Bd. 47, S. 345. 1911; Bd. 49, S. 3. 1913.

nahe konstant ist¹, schließt HILDEBRAND auf $m = 3$ als nach (205) wahrscheinlich. Im Gaszustand gilt nach der VAN DER WAALSSchen Gleichung

$$T \frac{\partial p}{\partial T} - p = \frac{a}{V^2}.$$

Für Äther ist das experimentell zu $\frac{3180 \cdot 10^4}{V^2}$ gefunden². Die Konstante wird als A übernommen, da die Verdampfungswärme nach VAN DER WAALS a/V ist; es wird so gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von (205) erzielt, obwohl dem Referenten die Schlußweise bedenklich erscheint³.

100. Oberflächenenergie. STEFAN⁴ hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß die Arbeit, die nötig ist, um ein Molekül aus dem Inneren einer Flüssigkeit bis zur Oberfläche zu bringen, gleich der halben Verdampfungswärme ist, also gleich der halben Arbeit, die nötig wäre, um es ganz aus der Flüssigkeit zu entfernen. Man macht sich das am einfachsten so klar: Man denke sich ein bestimmtes Molekül im Innern der Flüssigkeit markiert. Nun schneide man die Flüssigkeit so auseinander, daß die Trennungsfläche eben ist und durch den Mittelpunkt des Moleküls ginge, das Molekül bleibt aber natürlich ganz bei der einen Hälfte der Flüssigkeit. Wenn nun die andere Hälfte entfernt wird, so sieht man klar, daß die Arbeit, die hierbei gegen die Anziehung des hervorgehobenen Moleküls auf die entfernte Flüssigkeitshälfte geleistet werden muß, ebenso groß ist wie die Arbeit, die noch geleistet werden müßte, wenn man das Molekül von der daran haftenden Flüssigkeitshälfte ganz entfernen würde. Man findet demnach die Oberflächenspannung gleich der Zahl der Moleküle in der Oberfläche mal der halben Verdampfungswärme eines Moleküls und kann demnach das Verhältnis der Zahl der Moleküle in der Oberfläche zur Gesamtzahl der Moleküle berechnen. Insofern kann man daher aus diesem Vergleich eine Angabe über die Moleküldimensionen machen; genauere Überlegung zeigt aber, daß es sich hier in Wirklichkeit um eine Berechnung der LOSCHMIDTSchen Zahl und erst indirekt um eine Berechnung der Moleküldimensionen aus ihr und aus dem Molekularvolumen handelt, so daß sich dabei nichts wesentlich Neues gegenüber Ziff. 96 ergibt. Zudem ist bei der Ableitung die Annahme gemacht, daß die Flüssigkeit mit unveränderter Dichte bis zu einer scharfen Grenze geht, was in Wirklichkeit auch nicht der Wahrheit entspricht.

MOKRUSHIN⁵ hat die Energie, die nötig ist, ein Molekül in die Oberfläche zu bringen bzw. ganz zu entfernen, als Oberflächenenergie des Moleküls gedeutet. Aus der (angenäherten) Gültigkeit der STEFANSchen Beziehung schließt er, daß in der Oberfläche der Flüssigkeit die halbe Oberfläche des Moleküls frei sein, also das Molekül kugelförmig sein muß. Man vergleiche auch die in Ziff. 76 besprochenen Überlegungen von LANGMUIR.

EUCKEN⁶ wertet die Formel zahlenmäßig aus, indem er schreibt:

$$\frac{\text{Verdampfungswärme}}{\text{Oberflächenenergie}} = 2V^{\frac{2}{3}}N_L^{\frac{1}{3}} \quad (207)$$

¹ W. WESTWATER, H. W. FRANZT u. J. H. HILDEBRAND, Phys. Rev. Bd. 31, S. 135. 1928.

² F. G. KEYES u. W. A. FELSING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 41, S. 589. 1919.

³ *Nachtrag bei der Korr.:* J. H. HILDEBRAND u. J. M. CARTER (Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 54, S. 3952. 1932) haben gezeigt, daß auch für flüssige Tetrahalogenide $V^2 \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p \right)$ sehr gut konstant ist. $\partial W / \partial V$ hängt nicht explizit von der Temperatur ab, weil $\partial^2 p / \partial T^2$ sehr klein ist. Das zweite Glied des Klammerausdruckes (205) wird vernachlässigt, weil $V > V_0$.

⁴ J. STEFAN, Wiener Ber. Bd. 94, S. 4. 1887.

⁵ S. G. MOKRUSHIN, Journ. phys. chem. Bd. 31, S. 1581. 1927; Bd. 32, S. 879. 1928.

⁶ A. EUCKEN, Grundriß der physik. Chemie. 2. Aufl. S. 128. Leipzig 1924.

oder

$$\frac{\text{Verdampfungswärme}}{\text{Oberflächenenergie } V^{\frac{2}{3}}} = 1,69 \cdot 10^8. \quad (207')$$

Da WALDEN¹ im Durchschnitt für 25 Stoffe $2,26 \cdot 10^8$ gefunden hatte (Oberflächenenergie $= \sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T}$) geht SIRK² so vor:

Nach der DEBYESchen Theorie der Induktionskräfte (Ziff. 85) ist die rechte Seite von (207') gleich $3,2 \sqrt[3]{V_{\text{Siedepunkt}}/d^3}$. Nimmt man am absoluten Nullpunkt Kugelpackung an, so ist V_0 durch d ausdrückbar (Ziff. 96). Ferner ist nach LORENZ im allgemeinen

$$V_{\text{Siedep.}} = 1,41 V_0.$$

Dann folgt für die rechte Seite von (207') $2,71 \cdot 10^8$. BENEDICKS³ definiert einen „Wirkungsradius der Atome“ als Zahlenkoeffizient $\times \frac{\sigma}{\text{Innerer Druck}}$. Der physikalische Sinn dieser Formel ist: Der innere Druck ist $\propto \frac{\text{Verdampfungswärme}}{V}$. Daher

$$\frac{\sigma}{\text{Innerer Druck}} \propto \frac{\sigma}{\text{Verdampfungswärme}} V = \frac{\text{Freie Energie der Oberfläche pro Molekül}}{\text{Verdampfungswärme pro Molekül}} \times \frac{\text{Volumen eines Moleküls}}{\text{Querschnitt eines Moleküls}}.$$

Eine weitere Verfeinerung gegenüber STEFAN hat JÄGER⁴ vorgenommen, indem er die Anziehungswirkung auf die tieferliegenden Molekülschichten mit in Betracht zieht. Er erhält folgende Formel:

$$\frac{\text{Oberflächenenergie}}{\text{Verdampfungswärme}} = \frac{\sum_1^{\infty} \frac{1}{s^{m-3}}}{\sum_1^{\infty} \frac{1}{s^{m-2}}} \cdot \frac{\rho}{M} \frac{d}{2}, \quad (208)$$

hierbei konvergiert die obere Reihe nur für $m > 4$.

SIRK⁵ hat versucht, auf Grund der Rechnungen von DEBYE über den Charakter der VAN DER WAALSSchen Kräfte Moleküldimensionen aus dem Vergleich von Verdampfungswärme und Oberflächenspannung zu finden. Wenn man den Kern der Rechnungsweise herauszuarbeiten versucht, so ergibt sich folgendes: Es sei die (mittlere) potentielle Energie zwischen zwei Molekülen durch

$$\bar{w} = -\frac{A}{r^m}$$

gegeben, dann resultiert im mäßig verdichteten Gas eine VAN DER WAALSSche Druckkorrektur gleich

$$a = \frac{N_L^2}{2} \int_{a_0}^{\infty} \frac{A}{r^m} 4\pi r^2 dr = N_L^2 \frac{2\pi A}{m-3} \frac{1}{d_0^{m-3}}. \quad (209)$$

¹ P. WALDEN, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 157, S. 41. 1926.

² H. SIRK, ZS. f. Phys. Bd. 52, S. 21. 1928.

³ C. BENEDICKS, ZS. f. phys. Chem. Bodenstein-Festschrift S. 379. 1931.

⁴ G. JÄGER, Wiener Ber. Bd. 122, S. 969. 1913.

⁵ H. SIRK, Phys. ZS. Bd. 25, S. 545. 1924; ZS. f. phys. Chem. Bd. 114, S. 114. 1925; P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 21, S. 178. 1920.

Ferner denke man sich eine im Mittel gleichmäßig verteilte Flüssigkeit, deren Dichte bis zur Oberfläche konstant ist. Dann wird diese auf ein Molekül in der Entfernung x ein Potential von folgender Größe ausüben:

$$\left. \begin{aligned} x > d & \quad -w_{\text{außen}} = \frac{2\pi AN_L}{V} \frac{1}{m-2} \frac{1}{m-3} \frac{1}{x^{m-3}}, \\ -d < x < d & \quad -w_{\text{Kapillarschicht}} = \frac{2\pi AN_L}{V} \frac{1}{d^{m-3}} \left(\frac{1}{m-3} - \frac{1}{m-2} \frac{x}{d} \right), \\ x < -d & \quad -w_{\text{innen}} = \frac{4\pi AN_L}{V} \frac{1}{d^{m-3}} \frac{1}{m-3} \left[1 - \frac{1}{2(m-2)} \left(\frac{d}{|x|} \right)^{m-3} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (210)$$

Hierin bedeutet d den Moleküldurchmesser. Die in der Oberfläche befindliche Energie, d. h. für $T = 0$ die Oberflächenspannung, ist nun für 1 cm^2

$$\sigma = \frac{N_L}{2V} \left\{ \int_{-d}^0 (w_{\text{Kapillarschicht}} - w_{x=-\infty}) dx + \int_{-\infty}^{-d} (w_{\text{innen}} - w_{x=-\infty}) dx \right\}, \quad (211)$$

also

$$\sigma = \frac{N_L^2}{V^2} \frac{\pi A}{d^{m-4}} \frac{1}{m-3} \left\{ 1 - \frac{m-3}{2(m-2)} + \frac{1}{(m-2)(m-4)} \right\} = \frac{N_L^2}{2V^2} \frac{\pi A}{d^{m-4}} \frac{1}{m-4}. \quad (211')$$

Daraus folgt

$$\frac{\sigma}{a} = \frac{d}{4V^2} \frac{m-3}{m-4}. \quad (212)$$

Nun ist nach der VAN DER WAALSSchen Gleichung $\frac{a}{b} = \frac{27}{8} RT_k$.

Die Erfahrung zeigt aber, daß der Zahlenkoeffizient nicht richtig ist. Wir wollen im allgemeinen

$$\frac{a}{b} = \beta RT_k \quad (213)$$

setzen; für den absoluten Nullpunkt gilt demnach mit $b = \frac{2\pi}{3} d^3 N_L$

$$\sigma_0 = \frac{\pi}{6} \frac{d^4}{V_0^2} \beta \frac{m-3}{m-4} RT_k N_L. \quad (212')$$

Denkt man sich die Flüssigkeit dort als tetraedrische dichteste Kugelpackung, so ist

$$V_0 = \frac{N_L}{\sqrt{2}} d^3,$$

demnach ergibt sich

$$\sigma_0 = \frac{\pi}{3} \frac{R}{\sqrt[3]{2} N_L} \beta \frac{m-3}{m-4} \frac{T_k}{V_0^{\frac{2}{3}}}. \quad (212'')$$

Nun gilt die empirische Formel (Gesetz von EÖTVÖS)

$$\sigma_0 = \frac{2,1 T_k}{V_0^{\frac{2}{3}}} \frac{\text{erg}}{\text{cm}}. \quad (212''')$$

Der Vergleich mit (212'') liefert demnach $\beta \frac{m-3}{m-4} = 2,57$. Wenn man m kennt, kann man hieraus den Koeffizienten β berechnen. Für $m = 5$ wäre er 1,285, für $m = \infty$ wäre er 2,57. Die Annahmen von DEBYE (Ziff. 83) führen zu $m = 8$ und demnach zu $\beta = 2,06$. (Die Beobachtungen der Zustandsgleichung würden im allgemeinen zu 2,67 führen.)

Nachdem so die Formel für die Oberflächenspannung zur Festlegung des Koeffizienten β in (213) geführt hat, kann man aus der kritischen Temperatur T_k

und aus a die VAN DER WAALSSche Größe b und somit d berechnen. a wird dabei aus der Verdampfungswärme unter der Voraussetzung entnommen, daß gilt:

$$\text{Verdampfungswärme} = \frac{a}{V}.$$

Auf die RAYLEIGHsche Formel¹ für den Zusammenhang zwischen potentieller Energie E und Oberflächenenergie ε_σ

$$\varepsilon_\sigma = \pi \left(\frac{N_L}{V} \right)^2 \int_d^\infty \int_r^\infty \int_r^\infty w(r) r dr \quad (214)$$

hat BRADLEY² den Ansatz (193), Ziff. 94, angewandt und erhält

$$\varepsilon_\sigma = \pi \left(\frac{N_L}{V} \right)^2 \left\{ \frac{A}{(m-2)(m-3)(m-4)} \frac{1}{d^{m-4}} - \frac{S}{(n-2)(n-3)(n-4)} \frac{1}{d^{n-4}} \right\}. \quad (214')$$

Wendet man das auf He und Ar mit den Zahlen an, die LENNARD-JONES³ aus der Zustandsgleichung erhält (Ziff. 94), nämlich

$$\begin{array}{llll} \text{He} \dots & m = 5, & n = 10, & A = 3,94 \cdot 10^{-53}, \quad S = 7,47 \cdot 10^{-91}, \\ \text{Ar} \dots & m = 5, & n = 8, & A = 340 \cdot 10^{-53}, \quad S = 1,898 \cdot 10^{-73}, \end{array}$$

so erhält man

Tabelle 76. Oberflächenenergie der Edelgase nach BRADLEY.

Gas	T abs.	ε_σ gef.	ε_σ ber.
He	4°	0,6	0,2
Ar	84°	24,5	21,6

Für andere Rechnungen s. Ziff. 85.

MARGENAU⁴ wendet eine Verfeinerung der RAYLEIGHschen Formel an, die von FOWLER⁵ stammt und die Veränderlichkeit der Dichte infolge Schwarmbildung nach dem BOLTZMANNschen Gesetz $e^{-w(r)/kT}$ ansetzt. Dann kann man unter Mitberücksichtigung der Abstoßung in w bis 0 integrieren (da ja die untere Grenze d nur die starren Körpern entsprechende Abstoßung explizit einführt, s. Ziff. 75).

Eine Umformung der (214) entsprechenden Formel ergibt

$$\varepsilon_\sigma = \frac{\pi}{2} \left(\frac{N_L}{V} \right)^2 k T \int_0^\infty r^3 \left(e^{-\frac{w(r)}{kT}} - 1 \right) dr. \quad (214'')$$

Formel (214'') stimmt in erster Näherung mit (211') überein, (214) und (214') dagegen nicht.

MARGENAU betont die Empfindlichkeit von (214'') gegenüber der Form von $w(r)$. Er setzt für Helium⁶ (150), (174)

$$w(r) = -\frac{14,5}{r^6} \cdot 10^{-61} + 7,7 \cdot 10^{-10} e^{-2,43 \frac{r}{r_0}} \text{ erg},$$

¹ Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. Bd. 30, S. 285, 456. 1890; Bd. 33, S. 209. 1892.

² R. S. BRADLEY, Phil. Mag. Bd. 11, S. 846. 1931.

³ J. E. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 107, S. 157. 1925; Bd. 109, S. 476. 1925. Diese von BRADLEY benutzten Zahlen entstammen älteren Rechnungen als die in Tab. 71 angeführten.

⁴ H. MARGENAU, Phys. Rev. Bd. 38, S. 365. 1931.

⁵ R. H. FOWLER, Phil. Mag. Bd. 43, S. 785. 1922; Statistical Mechanics, S. 214. Cambridge 1929.

⁶ J. C. SLATER, Phys. Rev. Bd. 32, S. 349. 1928; J. C. SLATER u. J. C. KIRKWOOD, ebenda Bd. 37, S. 682. 1931.

r_0 erster BOHR'Scher Radius; für die anderen Gase die Formel (Ziff. 89)

$$w = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 J}{r^6}, \quad r > d; \quad w = \infty, \quad r < d,$$

wobei der Radius d den Zahlen von BEATTIE und BRIDGEMAN entnommen ist¹. Es ergibt sich die folgende Tabelle.

Tabelle 77. Oberflächenenergie nach MARGENAU.

Gas	He	Ne	Ar	N ₂	Cl ₂	O ₂	Hg
T abs.	4	26	87	80	223	80	273
$d/2$ in Å		2,6	3,13	3,42	3,3	3,3	3,5
ϵ_σ exp.	0,6	15,0	35	25,8	73	35	530
ϵ_σ ber.	0,78	20	50	26	100	21	560

Die Veränderlichkeit der Dichte in der Übergangsschicht, die hier vernachlässigt ist², ist von DEKKER³ nach den Methoden der holländischen Schule (s. ds. Handb. Bd. X) berücksichtigt. QUINN⁴ stellt Verbindungen zwischen Oberflächenspannung und innerem Druck her. O. K. RICE⁵ berücksichtigt die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichtswertes. HARKINS⁶ hat darauf hingewiesen, daß das Verhältnis $\frac{\text{Oberflächenenergie}}{\text{Verdampfungswärme}}$ für unsymmetrische Moleküle $< \frac{1}{2}$ ist, weil der Teil, auf den die Anziehung am stärksten ist, noch in der Flüssigkeit steckt.

Tabelle 78. Abhängigkeit des Verhältnisses von ϵ_σ/L von der Symmetrie.

Stoff	Methylalkohol	Äthylalkohol	Wasser	Benzol	Tetrachlorkohlenstoff	Stickstoff
ϵ_σ/L	0,164	0,186	0,282	0,441	0,452	0,514

101. Hydratationswärme von Ionen in Lösungen (s. auch Kap. 6, Ziff. 55). Daß die Lösungswärme von Salzen in Wasser klein gegen die Gitterenergie ist, hat nach FAJANS⁷ seinen Grund darin, daß der größte Teil der Energiemenge, die zum Zerreißen des Gitters nötig ist, von den Anziehungskräften der Wassermoleküle auf die Ionen geliefert wird. Man kann diese „Hydratationswärme“ aus der Gleichung bestimmen:

$$\left. \begin{aligned} &\text{Summe der Hydratationswärme beider Ionen} \\ &= \text{Gitterenergie plus Lösungswärme.} \end{aligned} \right\} \quad (215)$$

Zwar liefert diese Formel nur die Summe für beide Ionen, aber man kann unter plausiblen Annahmen hieraus die Einzelwerte bekommen. Sie sind in der folgenden Tabelle angegeben⁸:

Tabelle 79. Hydratationswärmen nach FAJANS.

H+	Na+	K+	Rb+	Cs+	Ag+	F-	Cl-	Br-	J-	Mg++	Ca++	Zn++
247	94	75	70	64	104	123	84	73	64	459	349	512 kcal

¹ J. A. BEATTIE u. O. C. BRIDGEMAN, ZS. f. Phys. Bd. 62, S. 95. 1930.

² Siehe R. H. FOWLER, l. c. S. 216; M. V. SMOLUCHOWSKI, Ann. d. Phys. Bd. 48, S. 1098. 1913.

³ J. W. DEKKER, Ann. d. Phys. Bd. 82, S. 1077. 1927.

⁴ E. L. QUINN, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 49, S. 2704. 1927; E. L. QUINN u. G. WERNIMONT, ebenda, Bd. 52, S. 2723. 1930; s. auch J. H. HILDEBRAND, Solubility, S. 108. New York 1924.

⁵ O. K. RICE, Journ. phys. Chem. Bd. 31, S. 207. 1927.

⁶ W. D. HARKINS, ZS. f. phys. Chem. Bd. 139, S. 647. 1928.

⁷ K. FAJANS, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 549, 709. 1919.

⁸ K. FAJANS, ZS. f. Krist. Bd. 61, S. 18. 1925.

Hierbei ist berücksichtigt, daß nach der Gesamtheit der Erfahrungstatsachen zweifellos die Hydratationswärme eines Anions größer ist als die eines Kations gleicher wahrer Größe¹.

Neuere Berechnungen der Summe der Lösungswärmen mittels der üblichen Gitterenergieformel stammen von FAJANS und SCHWARTZ², verbesserte Zahlen für die Gittertheorie (teilweise durch Benutzung einer neu bestimmten Elektronenaffinität, teilweise durch Anwendung einer verbesserten Abstoßungsformel und Mitberücksichtigung der VAN DER WAALSSchen Kräfte) von MAYER und HELMHOLZ³. Ihre Werte sind von den FAJANSSchen nur für LiF und NaF um mehr als 3 kcal verschieden. Zur Trennung in die Einzelwerte hat MAYER⁴ die Tatsache benutzt, daß man, falls man die von einem unbekanntem Nullpunkt gerechneten Hydratationswärmen der Halogenionen gegen das Reziproke ihres von PAULING gegebenen wahren Radius (Kap. 6, Ziff. 7) aufträgt, sehr gut eine Gerade erhält.

$$W_H - W_0 = 176,7 \frac{1}{r} + A.$$

Da W_H für $r = \infty$ Null sein wird (s. unten), läßt sich der Nullpunkt bestimmen. Tut man dasselbe für die Alkalien, so wird der Faktor 88 (nur K, Rb, Cs liegen auf der Geraden). Allerdings ist die Summe der so bestimmten Wärmen $W_+ + W_-$ um etwa 13 kcal zu groß. Ausgleichend schätzt MAYER:

Li+	Na+	K+	Rb+	Cs+	F-	Cl-	Br-	J-
110	85	65	58	51	128	95	87	78

LATIMER⁵ hat die Einzelhydratationswärmen von Metallen auf einem Weg berechnet, der zuerst vom Referenten⁶ vor längerer Zeit angedeutet worden ist, und der statt über das Salz über den Metalldampf führt. Dabei hat er nicht Wärmetönungen, sondern elektrolytische Potentiale benutzt (da es sich nicht um die Gesamtenergie, sondern um freie Energie handelt, s. unten) und den Nullpunkt aus den Messungen über den absoluten Potentialnullpunkt entnommen. Weitere Tabellen dieser Art gibt FREDENHAGEN⁷. GARRICK⁸ hat die Hydratationswärme für OH⁻ zu ≈ 92 kcal berechnet.

Eine modellmäßige Deutung dieser Größe hat BORN⁹ versucht; als wirkende Anziehungskräfte setzt er nur die von der Gesamtladung der Ionen herrührenden elektrischen Felder an; die Ionen behandelt er als starre Kugeln vom Radius r .

Dann wäre die gesamte potentielle Energie des elektrostatischen Feldes $= e^2/2r$. Taucht man eine solche elektrisch geladene Kugel in ein kontinuierliches Medium von der Dielektrizitätskonstante ϵ , so wird die Energie auf dem ϵ ten Teil herabgesetzt. Die Energiedifferenz ist demnach gleich der Hydratationswärme in dem betreffenden Lösungsmittel, berechnet auf ein Mol

$$W_H = N_L \frac{e^2 Z^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) = 1,64 \cdot 10^{-6} \frac{Z^2}{r} \text{ kcal.} \quad (216)$$

¹ K. FAJANS, Naturwissensch. Bd. 9, S. 729. 1921; Bd. 11, S. 169. 1923.

² K. FAJANS u. E. SCHWARTZ, ZS. f. phys. Chem. 1931, Bodenstein-Festband S. 717.

³ J. E. MAYER u. L. HELMHOLZ, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 19. 1932.

⁴ Mündl. Mitteilung.

⁵ W. M. LATIMER, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 48, S. 1234. 1926; W. M. LATIMER u. R. M. BUFFINGTON, ebenda S. 2297; W. M. LATIMER u. C. KASPER, ebenda Bd. 51, S. 2293. 1929.

⁶ K. F. HERZFELD, Phys. ZS. Bd. 16, S. 354. 1915.

⁷ K. FREDENHAGEN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 140, S. 65. 1929.

⁸ F. J. GARRICK, Phil. Mag. Bd. 8, S. 102. 1929.

⁹ M. BORN, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 45. 1920.

Man findet hiernach folgende Werte für r in 10^{-8} cm:

Tabelle 80. Radien von Ionen in wässriger Lösung.

	Li+	Na+	K+	Rb+	Cs+	Ag+	Cu+	F-	Cl-	Br-	J-	Mg++	Ca++
FAJANS . . .	—	1,74	2,18	2,34	2,57	1,58	—	1,33	1,95	2,24	2,57	1,43	1,89
MAYER . . .	1,49	1,93	2,52	2,82	3,22	—	—	1,28	1,72	1,88	2,10	—	—
LATIMER . .	1,38	1,71	2,13	2,28	—	1,53	1,28	—	—	—	—	1,45	1,78

Die Deutung dieser Werte ist allerdings nicht einfach, denn man darf das Wasser in seiner Wirkung auf die Ionen nicht als kontinuierliches Medium ansehen. Es kommt hinzu, daß in der Umgebung des Ions so starke Felder herrschen, daß die Dielektrizitätskonstante des Wassers hierdurch wesentlich verkleinert wird, denn die letztere beruht zum großen Teil auf einer Parallelrichtung von Dipolen, wobei ein Sättigungsgebiet erreicht wird.

SCHMICK, GYEMANT¹ und WEBB² haben das berücksichtigt, indem sie die genaue LANGEVINSche Formel für die Polarisation eines Dipolmediums für beliebig starke Felder verwandten. Hierbei hat WEBB darauf hingewiesen, daß (216) nicht die Energie, sondern die freie Energie gibt.

In Tabelle 81 ist die von WEBB berechnete elektrostatische Energie des eingetauchten Ions [die an Stelle von $e^2/2\epsilon r$ der Formel (216) tritt] für verschiedene Radien in der zweiten Zeile gegeben.

Zur elektrostatischen Energie kommt aber auch ein Beitrag, der von der Verdichtung des Wassers in der Nähe der Ionen herrührt, die nach ZWICKY³ für die spezifische Wärme der Lösung maßgebend ist. Auch ihn hat WEBB berechnet, er findet sich in der dritten Zeile der Tabelle, während die vierte Zeile die resultierende Hydratationswärme gibt.

Tabelle 81. Theoretische Hydratationswärme von Ionen in kcal/Mol nach WEBB.

r in Å	4,165	3,090	2,318	1,948	1,715	1,551	1,285	1,122	0,924	0,804
est. Energie des Mediums	0,98	1,59	3,17	5,05	7,05	9,06	14,00	18,7	27,2	34,9
Energie der Komp. Hydratationswärme		0,01	0,15	0,38	0,60	0,80	1,17	1,41	1,7	1,9
	38,7	51,8	67,9	79,3	88,6	96,6	113	127	150	169

LATIMER⁴ hat auch die Entropie der Solvation berechnet und mit den benutzten Radien gute Übereinstimmung gefunden.

Was die Bedeutung von r betrifft, so läßt sich nur sagen, daß es derjenige Radius wäre, den eine Kugel haben müßte, damit sie in einer kontinuierlichen Flüssigkeit, die unmittelbar bis an die Ionoberfläche heranreicht, die gleiche Hydratationswärme ergäbe wie das wirkliche Ion (s. die ähnliche Formulierung in Ziff. 111). Jedenfalls erklärt (216) den von NERNST und J. J. THOMSON hervorgerufenen Einfluß von ϵ auf die Löslichkeit und Dissoziation.

Eine weitere Methode, Ionenradien zu schätzen, sei kurz erwähnt. Die DEBYE-HÜCKELSche Theorie der starken Elektrolyte erklärt die Erscheinungen, die früher als unvollständige Dissoziation (Molekülbildung) gedeutet wurden, dadurch, daß jedes Ion infolge seiner Anziehung um sich einen Hof der entgegengesetzt geladenen Ionen ansammelt (Schwarmbildung entsprechend der in Ziff. 73

¹ H. SCHMICK, ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 56. 1924; A. GYEMANT, ebenda Bd. 30, S. 240. 1924.

² T. J. WEBB, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 12, S. 524. 1926; Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 48, S. 2589. 1926; Trans. Amer. Electroch. Soc. Bd. 51, S. 559. 1927.

³ F. ZWICKY, Phys. ZS. Bd. 26, S. 664. 1925; Bd. 27, S. 271. 1926; s. auch Fußnote 1, S. 220.

⁴ Siehe Fußnote 5, S. 218.

besprochenen). Für die genauere Berechnung dieser Schwarmbildung ist die Berücksichtigung der Minimalentfernung nötig, auf welche sich zwei Ionen nähern können¹. Der Einfluß dieser Entfernung auf die zu messenden Erscheinungen (Gefrierpunktserniedrigung usw.) ist aber kein sehr großer; man setzt gewöhnlich für alle beteiligten Ionen denselben Radius an. GRONWALL und LA MER², die die Rechnung weiter getrieben haben, finden z. B. für NaJO_3 $r = 1,25 \text{ \AA}$, für KNO_3 $1,4 \text{ \AA}$, für ZnSO_4 $3,6 \text{ \AA}^3$.

ε) Innere Reibung.

ε') In Gasen.

102. Durchgang von Elektronen durch Gase. Unter den Methoden, welche die Größe der Moleküle mit Hilfe der Richtungsänderung von Probekörpern, die auf die Moleküle zufliegen, zu bestimmen suchen, ist die gedanklich einfachste diejenige, welche auf dem Durchgang von Elektronen durch Gase beruht und von LENARD⁴ begründet wurde.

Denken wir uns einen Kathodenstrahl, der durch ein Gas durchgeht, so läßt sich leicht untersuchen, wieviel Elektronen nach dem Durchlaufen einer Strecke x unbeeinflusst weitergegangen sind. Ist αdx die Wahrscheinlichkeit einer Beeinflussung eines Elektrons auf der Strecke dx , so ist die Zahl der noch unbeeinflussten Elektronen durch

$$N = N_0 e^{-\alpha x} \quad (217)$$

gegeben. Wären die Moleküle harte Kugeln, an denen die Elektronen reflektiert werden, so wäre α gleich dem Bruchteil der Oberfläche einer Schicht von der Dicke dx , welcher durch den Querschnitt der Moleküle abgedeckt wird, d. h. in einem verdünnten Gas wäre die freie Weglänge

$$\Lambda = \frac{1}{\alpha} = \frac{V}{N_L \pi r_0^2}. \quad (218)$$

Die Elektronen, die auf eine solche harte Kugel auftreffen würden, würden sehr stark aus ihrer Bahn abgelenkt. Man würde dann von der Auffassung der starren Kugel aus erwarten, daß solche Elektronen, die auf das Molekül selbst auftreffen, entweder reflektiert werden oder evtl. auch kleben bleiben, während die anderen unbeeinflusst weiterfliegen. Vom Standpunkt des Kraftfeldes aus dagegen wird man eine von der Geschwindigkeit des Elektrons abhängige Ablenkung erwarten können, die desto größer wird, je näher die ungestörte Bahn des Elektrons am Molekülmittelpunkt vorbeikäme. Die neuere Quantumtheorie hat das Bestehen weiterer Komplikationen aufgezeigt, für die noch keine ganz befriedigende Theorie besteht. Jedenfalls ergibt sich ein mittlerer absorbierender Querschnitt und damit ein mittlerer Molekülradius (das Molekül als kugelförmig gedacht), der von der Geschwindigkeit abhängt. LENARD hat nun gezeigt, daß für schnelle Elektronen der Absorptionskoeffizient α sehr klein ist, viel kleiner, als man unter Benutzung des sonst bekannten Molekülradius berechnen würde. Er hat daraus den Schluß gezogen, daß man die Moleküle nicht als undurchdringliche starre Kugeln auffassen darf, und so die Grundlage zu dem heutigen Atommodell gelegt. Während die bei schnellen Elektronen vorliegenden Verhältnisse im

¹ E. HÜCKEL, Phys. ZS. Bd. 26, S. 93. 1925.

² T. H. GRONWALL, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 13, S. 198. 1924; T. H. GRONWALL, V. K. LA MER u. K. SANDVED, Phys. ZS. Bd. 29, S. 358. 1928.

³ Nachtrag bei der Korr.: H. D. CROCKFORD u. H. C. THOMAS: Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 55, S. 568. 1933.

⁴ P. LENARD, Ann. d. Phys. Bd. 12, S. 714. 1903; J. FRANK u. G. HERTZ, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 373. 1913; C. RAMSAUER, Ann. d. Phys. Bd. 64, S. 513; Bd. 66, S. 546. 1921.

wesentlichen für die Eigenschaften des Atom- (oder Molekül-) Inneren charakteristisch sind, sind im allgemeinen gegenüber Elektronen mittlerer Geschwindigkeit (um 100 Volt) die Atome tatsächlich undurchlässig.

LENARD hat nur eigentliche „Absorption“ betrachtet, d. h. die Erscheinung der Reflexion an Molekülen oder eines plötzlichen Geschwindigkeitsverlustes mit Richtungsänderung. Der „Wirkungsquerschnitt“, den zuerst RAMSAUER und seine Schüler gemessen haben¹, bestimmt auch „diffusionsartige“ Ablenkungen und Geschwindigkeitsänderungen ohne Ablenkung. Bei diesen Untersuchungen hatte RAMSAUER zuerst an Edelgasen gefunden, daß bei bestimmten, sehr kleinen Elektronengeschwindigkeiten der Wirkungsquerschnitt überraschend klein ist. Später ist diese Erscheinung als allgemeine erkannt worden. Der allgemeine Verlauf ist ungefähr folgender: Bei mittleren Elektronenenergien (~ 25 Volt) ist der Wirkungsquerschnitt dem gastheoretischen vergleichbar. Dann folgt zu niedrigeren Geschwindigkeiten hin ein Maximum, hierauf ein Minimum (~ 1 Volt), bei ganz kleinen Geschwindigkeiten wieder Anstieg. Es gibt noch keine befriedigende Theorie des Effektes.

An besonderen Resultaten ergibt sich²: N_2 und CO , die die gleiche Elektronenzahl haben (Isosterie LANGMUIRS³), haben fast identische Kurven. CH_3-CH_3 , CH_3-NH_2 , CH_3-OH , CH_3-F , die nach GRIMM (s. Artikel GRIMM-WOLFF, Kap. 6, Ziff. 29) analoge Verbindungen sind, haben ihr Maximum bei der gleichen Elektronenenergie, verhalten sich bei kleineren Elektronengeschwindigkeiten individuell verschieden, während bei größeren ihre Kurven von der gleichen Form sind und in der Reihenfolge der Molekülgrößen liegen. Auch in den Gruppen $(CH_3)_2O$, $(CH_3)_2NH$, $(CH_3)_2CH_2$ einerseits, $(CH_3)_3N$, $(CH_3)_3CH$ andererseits sind die Kurven untereinander ähnlich⁴.

Isomere Stoffe zeigen keine Unterschiede; untersucht sind Butan $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ und iso-Butan $(CH_3)_2-CH-CH_3$, n-Pentan $CH_3(CH_2)_3CH_3$ und Tetramethylmethan $(CH_3)_4C$.

Die folgende Tabelle ist angenähert aus den Kurven bei KOLLATH berechnet.

Tabelle 82. Wirkungsradius gegen Elektronen.

Stoff	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Na	K	Rb	Cs	Cd	Zn	Hg
Radius in Å im Maximum	1,3		2,7	3,0	3,5	10,8	12,5	11,7	13,6	—	—	—
Radius in Å für 36 Volt	0,85	1,1	1,8	2,0	2,1	4,7	5,0	5,3	5,9	3,4	2,6	2,3
Stoff	H ₂	N ₂	CO	O ₂	CO ₂	NO	N ₂ O	HCl	NH ₃	H ₂ O	HCN	CH ₄
Radius im Maximum	2,1?	2,9	3,3		2,2	3,5?	2,7	3,3?	2,6	2,4	3,6	2,8
Radius für 36 Volt .	1,1	1,8	1,9	1,7	2,2	1,9	2,3		2,1	1,9	2,1	1,9

Im ganzen sind bestimmt⁵: C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} und $(CH_3)_4C$, n- und iso-Butan, C_2H_5OH , $(CH_3)_2O$, CH_3OH , CH_3F , CH_3NH_2 , $(CH_3)_2NH$, $(CH_3)_2CH_2$, $(CH_3)_3N$, $(CH_3)_3CH$. In der Reihe CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} sowie CH_3OH , C_2H_5OH nimmt der Querschnitt regelmäßig um etwa $8,7 \text{ \AA}^2$ im Maximum, um etwa $6,3 \text{ \AA}^2$ für 36 Volt Elektronen pro CH_2 -Gruppe zu.

¹ Zusammenfassend: C. RAMSAUER, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 19, S. 345. 1923; Phys. ZS. Bd. 29, S. 823. 1928; E. BRÜCHE, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. Bd. VIII, S. 185. Berlin 1929; R. KOLLATH, Phys. ZS. Bd. 31, S. 977. 1930; Bd. 32, S. 80. 1931. Dort die Originalliteratur; seitdem H. GAERTNER, Ann. d. Phys. Bd. 8, S. 135. 1931, in H_2 und Ar.

² F. SCHMIEDER, ZS. f. Elektrochem. Bd. 36, S. 700. 1930.

³ Siehe Kap. 6, Ziff. 26.

⁴ Näheres s. Kap. 6, Ziff. 31.

⁵ In dieser Aufzählung sind manche Stoffe mehrmals aufgeführt, sei es, daß ein Autor kein spezielles Isomer angibt, sei es, daß es sich um eine Reihe analoger Stoffe handelt.

103. Ionenstrahlen. Die gleiche Methode läßt sich auch auf Strahlen positiver Ionen übertragen. Das Resultat hängt sehr von der Geschwindigkeit und davon ab, was man beobachtet. Mißt man Umladungen oder Dissoziationen, so erhält man oft sehr große Weglängen (kleine Durchmesser), was man besser so ausdrückt, daß nur ein Bruchteil der Zusammenstöße (nämlich = $\frac{\text{gaskinetische}}{\text{gemessene}}$ Weglänge) für den betreffenden Vorgang wirksam ist. Natürlich ist der Querschnitt durch die Summe der Radien bestimmt.

Nachdem WIEN¹ auf die Zweckmäßigkeit der Einführung eigener Weglängen von Ionisation und Neutralisation hingewiesen hatte, sind solche Messungen von RÜCHARDT² ausgeführt worden und wurden dann auf viele andere Fälle ausgedehnt. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Ergebnisse.

Tabelle 83. Durchgang von Strahlen positiver Ionen durch Gase.

Vorgang	Stoff	Geschwindigkeit oder Energie				
Ionisation ² $H \rightarrow H^+$	H in H_2	$v = 2 \text{ bis } 2,5 \cdot 10^8 \text{ cm/sec}$	$1,77 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^8$		
		$d = 0,76 \text{ \AA}$	$0,67 \text{ \AA}$	$0,61 \text{ \AA}$		
	H in N_2	$d = 1,17 \text{ \AA}$		$1,10 \text{ \AA}$		
	H in O_2	$1,13 \text{ \AA}$		$1,13 \text{ \AA}$		
Neutralisation ² $H^+ \rightarrow H$. .	H^+ in H_2	$v = 2,26 \cdot 10^8 \text{ cm/sec}$				
		$d = 1,13 \text{ \AA}$		$2,04 \text{ \AA}$		
	H^+ in N_2	$1,22 \text{ \AA}$		$1,84 \text{ \AA}$		
	H^+ in O_2	$1,28 \text{ \AA}$		$2,14 \text{ \AA}$		
Dissoziation ³ $H_2 \rightarrow 2H$. . .	H_2 in He	$d = 0,86 \text{ \AA}$				
Neutralisation ³ $He^+ \rightarrow He$. .	He^+ in He	$d = 1,84 \text{ \AA}$				
Neutralisation ³ $H_3O^+ \rightarrow H_2O$.	H_2O in He	$d = 1,1 \text{ \AA}$				
Verlust aus dem Strahl ⁴ . . .	H_3^+ in H_2	bei 60 Volt		bei 850 Volt		
		$d = 1,9 \text{ \AA}$		$1,34 \text{ \AA}$		
Verlust aus dem Strahl . . .	H_3^+ in H_2	bei 60 Volt		bei 500 Volt		
		$d = 1,22 \text{ \AA}$		$1,03 \text{ \AA}$		
Verlust aus dem Strahl ⁵ . . .	Na^+ in H_2	bei 445 Volt				
		$d = 0,47 \text{ \AA}$				
		Cs^+ in Ar	bei 20 Volt	bei 35 Volt	bei 90 Volt	
		$d = 2,8 \text{ \AA}$	$2,6 \text{ \AA}$	$2,3 \text{ \AA}$		
Verlust aus dem Strahl ⁶ . .	H^+ von 50 Volt	in He	Ne	Ar	H_2	N_2
		$d = 0,2$	$0,67?$	$2,3$	$1,64$	$2,3 \text{ \AA}$

In dieser letzten Arbeit⁶ hat RAMSAUER für langsame Protonen ein ähnliches Verhalten wie für langsame Elektronen gefunden (Querschnittsminima). Bei 50 Volt scheint ein konstanter Querschnitt erreicht (vielleicht noch nicht für Neon)⁷.

In einer wichtigen Arbeit hat RAMSAUER⁸ mit ähnlichen Präzisionsmethoden, wie sie für Elektronen entwickelt worden sind, den Wirkungsquerschnitt lang-

¹ W. WIEN, Berl. Ber. 27. Juli 1911.

² E. RÜCHARDT, Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 380. 1923; Bd. 73, S. 230. 1924.

³ A. J. DEMPSTER, Phil. Mag. Bd. 3, S. 115. 1927.

⁴ R. E. HOLZER, Phys. Rev. Bd. 36, S. 1204. 1930.

⁵ R. B. KENNARD, Phys. Rev. Bd. 31, S. 423. 1928; ferner weitere Messungen F. M. DURBIN, Phys. Rev. Bd. 30, S. 844. 1927; G. P. HARNWELL, ebenda Bd. 31, S. 634. 1928. Wenn die Autoren den Querschnitt q in cm^2/cm^3 für 1 mm Druck und 0°C geben, so ist $d = 0,30 \sqrt{q} \text{ \AA}$.

⁶ C. RAMSAUER, R. KOLLATH u. D. LILIENTHAL, Ann. d. Phys. Bd. 8, S. 702, 709. 1931.

⁷ Nachtrag bei der Korr.: Umladung von Protonen in H_2 : H. BARTELS, Ann. d. Phys. Bd. 13, S. 373, 1932.

⁸ C. RAMSAUER, Phys. ZS. Bd. 28, S. 858. 1927; C. RAMSAUER u. O. BEECK, Ann. d. Phys. Bd. 87, S. 1. 1928.

samer Alkaliionen gegenüber Edelgasen bestimmt; diese Größe ist für Ionen-
geschwindigkeiten von 15 bis 20 Volt nahe konstant, steigt aber zu kleinen
Geschwindigkeiten zu wesentlich an (am stärksten Li^+ in Ar auf etwa den vier-
fachen Wert bei 1,5 Volt).

Die Resultate zeigt folgende Tabelle. Li^+ (und Na^+) in Argon sind erst bei
40 Volt konstant (eingeklammerte Werte).

Tabelle 84.

Summe der Wirkungsradien von Alkaliionen mit 20 Volt Energie in Edelgasen.

Ion	Li^+		K^+		Cs^+
Gas, Helium	1,22	$\Delta = 0,66$	1,88	$\Delta = 0,06$	1,94
Δ	0,49		0,33		0,56
Neon	1,71	$\Delta = 0,50$	2,21	$\Delta = 0,29$	2,50
Δ	0,03		0,35		0,41
Argon	1,75 (1,65)	$\Delta = 0,81$	2,56	$\Delta = 0,35$	2,91

104. Ablenkung von Atomstrahlen. Die Übertragung der LENARDSchen
Überlegungen auf fliegende Atome ist von BORN¹ vorgenommen worden. An
Stelle des Kathodenstrahls tritt dabei ein Molekularstrahl, wie ihn zuerst
DUNOYER² hergestellt hat, nachdem ANTHONY³ auf seine Möglichkeit hin-
gewiesen hatte. Man denke sich zwei Räume durch eine Platte mit einem feinen
Loch getrennt. In dem einen, dem „Ofen“, werde durch Erhitzen eines festen
Metalls Dampf von so kleiner Dichte erzeugt, daß die freie Weglänge groß gegen
die Öffnung in der Trennungswand sei. Im anderen, dem Beobachtungsraum,
sei der Druck so niedrig, daß praktisch überhaupt keine Zusammenstöße vor-
kommen. Dann fliegen die Moleküle, die in dem Ofenraum auf die Öffnung
treffen, geradlinig weiter in den Beobachtungsraum bis an dessen Wand, wo
sie bei genügender Kühlung festgehalten werden. Ersetzt man die einzelne
freie Öffnung durch hintereinandergeschaltete Blenden, so wird aus dem eben
beschriebenen weiten Büschel (Öffnungswinkel 2π) von geradlinig fliegenden
Molekülen ein nahezu paralleler Strahl von solchen (Molekularstrahl) aus-
geblendet; die in ihm fliegenden Moleküle kondensieren sich dann an der (ge-
kühlten) Wand. Ihre Zahl kann durch Bestimmung der kondensierten Schicht
(z. B. durch Ausmessung ihrer Fläche und ihrer Dicke) erfolgen. Bringt man
in die Bahn des Strahls mehrere Auffangeplatten in verschiedener Entfernung
an, aber so, daß sie sich nicht gegenseitig verdecken, so wird infolge der Diver-
genz des Strahls die Dichte im Strahl und damit die Dicke der Schicht mit
steigender Entfernung abnehmen. Läßt man jetzt ein wenig Gas zu (so viel,
daß die Entfernung zwischen den Auffangeplatten eine bis einige Weglängen
betrifft), so wird die Dicke des Niederschlags auf den weiter entfernten Auf-
fangeplatten stärker abnehmen, weil die Moleküle auf dem längeren Weg öfter
zusammenstoßen können [Formel (217), Ziff. 102].

Bei der Ausführung des Apparats besteht die Schwierigkeit in der Justie-
rung der Auffangeplatten, von denen z. B. je vier mit ihren Ecken je einen
Quadranten des Strahlquerschnittes auffangen. Eine Verbesserung bildet die
Ausführungsform von BIELZ⁴, in welcher die verschiedenen Auffangeplatten ab-
wechselnd (mittels einer von außen magnetisch drehbaren Vorrichtung) in die
Bahn des Molekularstrahls gebracht werden, so daß sein ganzer Querschnitt auf

¹ M. BORN u. E. BORMANN, Phys. ZS. Bd. 21, S. 578. 1920.

² L. DUNOYER, C. R. Bd. 152, S. 159. 1911; Le Radium Bd. 10, S. 400. 1913.

³ W. A. ANTHONY, Trans. Amer. Inst. El. Eng. Bd. 11, S. 142. 1894; s. auch W. GER-
LACH, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. Bd. 3, S. 182. Berlin 1924.

⁴ F. BIELZ, Dissert. Göttingen 1924; ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 81. 1925.

jede von ihnen fällt. Die Auffangeplatten sind hierbei in einer wendeltreppenförmigen Anordnung auf einer zum Molekularstrahl parallelen Achse aufgesetzt. Die Dicke des Metallniederschlags wird (bei Ag) interferometrisch gemessen, nachdem die Silberschicht in AgJ verwandelt ist, um sie durchsichtig zu machen.

Diese Versuche lassen sich auf andere Moleküle ausdehnen, sobald Mittel zu ihrem Nachweis vorliegen. KERSCHBAUM¹ hat beim Durchgang von Wasserstoffatomen, die durch ihre Wirkung auf photographische (Schumann-) Platten nachgewiesen wurden, durch Neon ihre auffallend geringe Ablenkung festgestellt. LUNN und BICHOWSKY haben d für H in Quecksilberdampf zu 6,2 Å gefunden².

Die Anwendung auf „gewöhnliche“ Gasmoleküle wird möglich durch die Idee STERNS³, den Molekularstrahl durch eine kleine Öffnung in eine Kammer fallen zu lassen, in der sich das Gas sammelt, und entweder den Druckanstieg oder den stationären Druck zu messen, der sich im Gleichgewicht zwischen dem eintretenden Molekularstrahl und den aus der feinen Öffnung der Meßkammer entweichenden Molekülen einstellt. Es ergibt sich bei Hg in Luft das Doppelte des gaskinetischen Querschnitts, bei Wasserstoff in Wasserstoff das 2,28fache.

Beim selben Versuch finden ELLET und ZABEL⁴

$$A = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ für } 1 \text{ mm Hg } (d = 4,9 \text{ Å}).$$

ELDRIDGE⁵ hat H₂, He, N₂, O₂ untersucht.

105. Die gegenseitige Ablenkung von Gasmolekülen bedingt die Existenz der „freien Weglänge“. Ihre strenge Definition läßt sich genau an Formel (217), Ziff. 102, anschließen, indem man $A = 1/\alpha$ setzt. Sie ist die Strecke, die ein Gasmolekül im Mittel durchfliegen kann, ohne merklich abgelenkt zu werden. Während aber bei den in Ziff. 102 besprochenen Fällen die freie Weglänge von der Geschwindigkeit des Strahls unabhängig war, wenn die Moleküle als harte Kugeln vorausgesetzt wurden, und nur dann davon abhängig, wenn ein schnelleres Molekül sich dem getroffenen mehr nähern konnte als ein langsames, hängt die freie Weglänge von der Geschwindigkeit merklich ab, sobald die Geschwindigkeit der getroffenen Moleküle und der Moleküle im Strahl von vergleichbarer Größe ist. Wenn wir nicht von der freien Weglänge eines Molekülstrahls, sondern von der freien Weglänge in einem Gas reden, das nahezu dem MAXWELLSCHEN Geschwindigkeitsverteilungsgesetz gehorcht, ergibt sich dagegen die freie Weglänge wieder als unabhängig von der mittleren Geschwindigkeit zu

$$A = \frac{V}{N_L \pi \sqrt{2} (2v)^2}. \quad (219)$$

Die freie Weglänge kann man direkt bestimmen (Ziff. 102). Sie ist aber auch maßgebend für alle diejenigen Erscheinungen in einem Gas, welche auf dem Transport irgendeiner Größe durch die ungeordnete Molekularbewegung beruhen, also bei der inneren Reibung (Transport von Bewegungsgröße), bei der Wärmeleitung (Transport von Energie) und bei der Diffusion (Transport von Materie). Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei der inneren Reibung, weil hier nur die Masse der Moleküle maßgebend ist, während bei der Wärmeleitung auch die inneren Schwingungen bzw. die Rotation der Moleküle in Betracht kommt und es nicht von vornherein feststeht, wie diese sich an der Leitung beteiligen (für einatomige Gase fällt diese Komplikation weg, dann unterscheidet sich aber

¹ H. KERSCHBAUM, Ann. d. Phys. Bd. 2, S. 201, 213. 1929.

² E. G. LUNN u. F. R. BICHOWSKY, Phys. Rev. Bd. 35, S. 563, 671. 1930.

³ F. KNAUER u. O. STERN, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 773. 1926; Bd. 53, S. 766. 1929.

⁴ A. ELLET u. R. M. ZABEL, Phys. Rev. Bd. 37, S. 1112. 1931.

⁵ J. A. ELDRIDGE, Phys. Rev. Bd. 40, S. 1050. 1932.

der Wärmeleitungskoeffizient von dem Reibungskoeffizienten nur durch den Faktor $2,522 C_v/M$). Über die Diffusion wird später gesprochen. Die innere Reibung zu berechnen, hat bedeutende mathematische Schwierigkeiten geboten, die aber jetzt überwunden sind, wenn man die Annahme macht, die Moleküle seien kugelsymmetrisch¹. Für starre Moleküle findet man dann:

$$\eta = \frac{5}{16} 1,016 \sqrt{\frac{MRT}{\pi}} \frac{1}{N_L} \frac{1}{4r^2} = \sqrt{M \frac{273}{T}} 5,353 \phi A, \quad (220)$$

ϕ in Atmosphären, η in abs. Einheiten, A in Zentimetern².

106. Abhängigkeit der freien Weglänge von der Temperatur. Theorie. Die Annahme starrer Moleküle würde nach Formel (220), Ziff. 105, eine innere Reibung proportional \sqrt{T} ergeben, weil die Transportgeschwindigkeit proportional \sqrt{T} wächst und alle anderen Größen sich nicht ändern. Die Erfahrung ergibt aber eine stärkere Zunahme von η mit der Temperatur, d. h. eine Zunahme der freien Weglänge mit der Temperatur.

Diese Erscheinung kann man auf zwei Arten deuten, die sich qualitativ folgendermaßen darstellen lassen. Entweder man nimmt an, daß die „wahre Molekülgröße“ die freie Weglänge bei sehr hoher Temperatur bestimmt und bei tiefer der Querschnitt des Moleküls vergrößert erscheint, d. h. man rechnet mit starren Molekülen, von denen Anziehungskräfte ausgehen, die bei tiefer Temperatur das vorbeifliegende Molekül schon auf größere Entfernung hin ablenken können. Das ist im wesentlichen der Standpunkt von SUTHERLAND³. Oder man nimmt an, daß die wahre Molekülgröße sich bei tiefen Temperaturen äußert, und daß bei hohen Temperaturen die schnellen Moleküle tiefer in das Kraftfeld eindringen können, d. h. man faßt die Moleküle als Zentren von abstoßenden Kräften auf. Das hat zuerst MAXWELL⁴ getan unter der Annahme einer Kraft $\sim 1/r^5$.

SCHAMES⁵ vertritt ebenfalls diesen Standpunkt, indem er als den Abstand $d = 2r$ in (220), Ziff. 105, diejenige Entfernung wählt, bis auf welche zwei Moleküle der relativen kinetischen Energie kT sich bei Annahme der Wechselwirkungsenergie $-A/r^m + S/r^n$ nähern können. Da dieselbe Größe für b nach (192), Ziff. 94, maßgebend ist, schreibt er

$$\eta = (RTM)^{\frac{1}{2}} \pi^{-\frac{5}{6}} N^{-\frac{1}{3}} \left(\frac{2}{3} b\right)^{-\frac{2}{3}} \quad (b \text{ temperaturabhängig}). \quad (221)$$

Die Prüfung an der Erfahrung zeigt, daß, wenn man einerseits das aus (221) berechnete b , andererseits den zweiten Virialkoeffizienten B als Funktion von $1/T$ aufträgt, sich beide für $T = \infty$ demselben Wert nähern, der für He Null zu sein scheint. Auch BINKELE⁶ betont, daß sich die Temperaturabhängigkeit von η aus der des b in der Zustandsgleichung berechnen läßt.

DUCLAUX⁷ hat versucht, die VAN DER WAALSSchen Anziehungskräfte durch die Annahme der Bildung komplexer Moleküle zu ersetzen, ohne die entsprechen-

¹ D. ENSKOG, Phys. ZS. Bd. 12, S. 56, 533. 1911; Dissert. Uppsala 1917; Ark. f. Mat., Astron. och Fys. Bd. 16, Nr. 16. 1921; S. CHAPMAN, Phil. Trans. Bd. 211, S. 433. 1912; Bd. 216, S. 279. 1916; Bd. 217, S. 115. 1917; Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 93, S. 1. 1916.

² DEBYE (Phys. ZS. Bd. 11, S. 1115. 1910) hat vorgeschlagen, A dadurch zu bestimmen, daß man den Druck aufsucht, bei dem η (oder die Wärmeleitung) merklich vom Druck abhängig wird, da dann A mit den Gefäßdimensionen vergleichbar ist (s. Bd. X, Artikel JÄGER).

³ W. SUTHERLAND, Phil. Mag. (5) Bd. 36, S. 507. 1893.

⁴ CL. MAXWELL, Phil. Mag. (4) Bd. 32, S. 390. 1866; Bd. 35, S. 129, 185. 1868; s. auch L. BOLTZMANN, Vorlesungen über Gastheorie Bd. I, S. 153. Leipzig 1896.

⁵ L. SCHAMES, Phys. ZS. Bd. 29, S. 91. 1928; Bd. 32, S. 16. 1931.

⁶ H. E. BINKELE, Ann. d. Phys. Bd. 9, S. 839. 1931; Bd. 15, S. 729. 1932.

⁷ J. DUCLAUX, Journ. de phys. et le Radium Bd. 5, S. 331. 1924; Bd. 8, S. 336. 1927.

den DOLEZALEKSCHEN Ansätze zu kennen. Er führt auch die Temperaturabhängigkeit von λ auf die temperaturabhängige Komplexbildung zurück, doch hat ROCARD¹ mit Recht eingewendet, daß für große Verdünnung dieser Effekt dann verschwinden müßte, was nicht der Fall ist.

Die SUTHERLANDSche Annahme führt zu folgendem temperaturabhängigen Faktor, der rechts in Formel (220), Ziff. 105, hinzukommt:

$$\frac{1}{1 + \frac{C}{T}} \quad (222)$$

Der ursprüngliche Gedankengang seiner Ableitung war folgender: Als für die freie Weglänge maßgebend werden nur wirkliche Zusammenstöße angesehen, während bloße Ablenkungen durch die Anziehungskräfte nicht mitgerechnet werden. Sie ändern zwar die Richtung, würden also bei einer Untersuchung eines Molekularstrahls mitzuzählen sein, bei der inneren Reibung aber kommt es auf den Geschwindigkeitsausgleich zwischen den Molekülen an, und hier wird dieser letztere bei solchen Molekülen, die nicht direkt aufeinanderstoßen, nicht in Betracht gezogen. Man hat demnach zu untersuchen, welches der größte Abstand der ursprünglichen Bahn des fliegenden Moleküls vom Mittelpunkt des zu treffenden sein darf, damit die Anziehungskräfte das vorbeifliegende Molekül noch auf eine solche Entfernung heranzuholen vermögen, daß ein Zusammenstoß erfolgt. Man erhält so den wirksamen Radius des Moleküls, der größer ist als der wahre². Eine genauere Ableitung der Formel haben ENSKOG und CHAPMAN gegeben, indem sie bei ihrer Untersuchung der inneren Reibung gleich von vornherein die entsprechenden Annahmen über die Kräfte machten. Es ergibt sich dann als temperaturabhängiger Faktor der Formel eine nach Potenzen von $1/T$ fortschreitende Reihenentwicklung, deren erstes Glied mit (222) übereinstimmt, während die folgenden Glieder nicht berechnet worden sind. Für starke Kräfte haben HASSÉ und COOK³ die Rechnung durchgeführt.

REINGANUM⁴ hat für diese Reihenentwicklung den Ansatz $e^{C/T}$ gemacht, der für hohe Temperaturen natürlich mit (222) übereinstimmt. Die Bedeutung der SUTHERLANDSchen Konstanten C ist nach ENSKOG

$$C = \frac{217}{615} \frac{\delta}{k} \frac{A}{d^m}, \quad (223)$$

$$\begin{array}{cccccc} \text{mit } \delta = & 0,7011 & 0,6355 & 0,5868 & 0,5165 & 0,4667, \\ \text{für } m = & 2 & 3 & 4 & 6 & 8, \end{array}$$

wenn die potentielle Energie zwischen zwei Molekülen im Abstand r durch $w_p = -\frac{A}{r^m}$ gegeben ist. Will man nun aus der inneren Reibung die Molekülgrößen berechnen, so hat man zuerst aus der Temperaturabhängigkeit die SUTHERLANDSche Konstante zu bestimmen; dann folgt der Moleküldurchmesser nach (220), Ziff. 105, und (222), Ziff. 106, zu

$$d^2 = 4,450 \cdot 10^{-20} \frac{\sqrt{M}}{\eta_{273}} \frac{1}{1 + \frac{C}{273,1}}. \quad (224)$$

¹ Y. ROCARD, Journ. de phys. et le Radium Bd. 6, S. 199. 1925; Bd. 8, S. 495. 1927.

² Für eine Verfeinerung der Überlegung s. E. U. CONDON u. E. V. v. AMRIGE, Phil. Mag. Bd. 3, S. 604. 1927.

³ H. R. HASSÉ u. W. R. COOK, Phil. Mag. Bd. 3, S. 977. 1927.

⁴ M. REINGANUM, Phys. ZS. Bd. 2, S. 241. 1901.

Wenn man den Molekulardurchmesser und den Exponenten des Kraftgesetzes kennt, läßt sich dann aus C nach Formel (223) die Konstante A berechnen, die für die Stärke der Kraft maßgebend ist.

Ersetzt man dagegen mit MAXWELL die endliche Größe der Moleküle durch ein Abstoßungsgesetz von der Form $w_p = S/r^n$, so lautet die Formel für die innere Reibung folgendermaßen:

$$\eta = \frac{15}{16} \sqrt{\frac{MRT}{\pi}} \frac{1}{N_L} \frac{1}{\alpha \Gamma\left(3 - \frac{2}{n}\right)} \left(\frac{2kT}{nS}\right)^{2/n}. \quad (225)$$

Hierin hängt α vom Exponenten des Abstoßungsgesetzes ab, aber anscheinend nicht sehr stark, denn es ist für

$$n = 4, \quad \alpha = 0,654, \quad n = \infty, \quad \alpha = 0,5,$$

Γ ist die Gammafunktion.

Den allgemeineren Fall des Ansatzes (3), Ziff. 6, hat LENNARD-JONES¹ für $m = 2$ behandelt; die Lösung ist kompliziert, vereinfacht sich aber für kleine A (schwache Anziehungskräfte) zu

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{C + T_0 \frac{n-2}{n}}{C + T \frac{n-2}{n}}. \quad (226)$$

HASSÉ und COOKS² Rechnungen für beliebiges m führen auf sehr komplizierte graphische Integrationen, die sie nur für $m = 4$ (wegen der damals vorliegenden Untersuchungen von LENNARD-JONES über die Zustandsgleichung Ziff. 94) und $n = 8$ durchgeführt und für verschiedene Werte von $s = \sqrt{nSRT} \frac{1}{mA}$ tabuliert haben. Für schwache Anziehung ergibt sich wieder in wesentlicher Vereinfachung:

$$\eta = K \frac{T^{\frac{1}{2} + \frac{2}{n}}}{1 + CT \frac{m-n}{n}}, \quad (227)$$

$$K = \frac{5\sqrt{\pi M} R^{\frac{1}{2} + \frac{2}{n}}}{2^{3 - \frac{2}{n}} \Gamma\left(4 - \frac{2}{n}\right) (nS)^{\frac{2}{n}} I_{(n,m)}}, \quad (227')$$

wo I ein von n und m abhängiger Zahlenwert ist und Γ wieder die Gammafunktion bedeutet.

Die Ableitung von ENSKOG bezieht sich auf einatomige, kugelförmige, nicht rotierende Moleküle. Die Rotation hat CHAPMAN³ zu berücksichtigen versucht, indem er die Moleküle als rauhe Kugeln annahm, deren Minimalabstand beim Stoß (und zwar nach einem komplizierten Gesetz $r = A \sqrt{1 + \frac{b}{v^{2s}}}$) von v , der Relativgeschwindigkeit in der Zentralrichtung, abhängen sollte.

Die Abhängigkeit der Größe η von T ist wieder nahe durch

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^n$$

darstellbar.

¹ J. E. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 106, S. 441. 1924.

² H. R. HASSÉ u. W. R. COOK, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 125, S. 196. 1929.

³ S. CHAPMAN u. W. HAINSWORTH, Phil. Mag. Bd. 48, S. 593. 1924.

TRAUTZ¹ schreibt empirisch für die kritische Temperatur

$$\left(\frac{d\eta}{dT}\right)_k = \frac{\eta_k}{T_k}.$$

Ferner² setzt er bei hohen Temperaturen für viele Gase

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\beta T_k}{T}\right) \ln T, \quad \beta \approx \frac{2}{3}$$

für H₂, Ne, H₂O und NH₃ andere, ähnliche Funktionen. In einer neueren Arbeit gibt TRAUTZ³ eine komplizierte Temperaturabhängigkeit von η . Nach BINKELE⁴ geht das SUTHERLANDSche C von etwa T_k bei tiefen Temperaturen zu etwa $0,69 T_k$ bei hohen. Für H₂ und He setzt er den Querschnitt $q \propto T^{\frac{1}{2}}$, für Ne $T^{\frac{1}{6}}$ und berechnet so auch die Temperaturabhängigkeit von b (s. auch S. 225 u. 229). Die Reibung nichtidealer Gase wird in Ziff. 113 behandelt.

107. Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur. Experimentelles.

Im allgemeinen läßt sich die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur durch (220), Ziff. 105, und (222), Ziff. 106, gut darstellen. Man prüft am besten so, daß man $T^{\frac{3}{2}}\eta^{-1}$, das proportional zu $T + C$ sein sollte, gegen T aufträgt. Nimmt man den Temperaturbereich sehr groß, so muß man bei tiefen Temperaturen häufig ein kleineres C nehmen, d. h. η ist größer als der Formel entspricht; allerdings hat NASINI⁵ für Essigsäure das umgekehrte Verhalten gefunden.

In besonders weitem Bereich ist trockene Luft gemessen^{6,7,8}; hier ergibt sich⁷ für den Bereich von 69° C bis 847° C unter Benutzung eines $C = 116$ bei 69° ein Überschuß $\eta_{\text{beob.}} - \eta_{\text{ber.}} \approx -6\%$, bei der oberen Grenze $+8\%$. Luft verhält sich also wie Essigsäure.

Die folgende Tabelle 85 gibt einen Teil der experimentellen Resultate, verglichen mit der Formel

$$\eta = 1,465 \cdot 10^{-5} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{T + 116}.$$

Tabelle 85. Innere Reibung von Luft nach SHILLING und LAXTON.

T °C	$\eta \cdot 10^{+4}$ exp.	$\eta \cdot 10^{+4}$ ber.	T °C	$\eta \cdot 10^{+4}$ exp.	$\eta \cdot 10^{+4}$ ber.
69	2,019	2,027	532	3,631	3,634
124	2,243	2,259	685	4,051	4,044
256	2,743	2,763	768	4,284	4,253
361	3,109	3,118	847	4,488	4,444
433	3,349	3,343			

Besonders bei Gasen, die man zu sehr tiefer Temperatur abkühlen kann — das sind gerade solche, bei denen die Anziehungskräfte besonders klein sind —, erfolgt die Abnahme von η mit abnehmender Temperatur langsamer als (222), Ziff. 106, entspricht. Das sind besonders He und H₂. Bei He und Wasserstoff

¹ M. TRAUTZ, Ann. d. Phys. Bd. 10, S. 263. 1931.

² M. TRAUTZ u. R. HEBERLING, Ann. d. Phys. Bd. 10, S. 155. 1931.

³ M. TRAUTZ, Ann. d. Phys. Bd. 11, S. 190. 1931.

⁴ H. E. BINKELE, Ann. d. Phys. Bd. 9, S. 839. 1931; Bd. 15, S. 729. 1932.

⁵ A. G. NASINI, Phil. Mag. Bd. 8, S. 596. 1929.

⁶ F. A. WILLIAMS, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 110, S. 141. 1926; Bd. 113, S. 233. 1926; A. O. RANKINE, ebenda Bd. 111, S. 219. 1926; A. O. RANKINE u. R. S. EDWARDS, ebenda Bd. 117, S. 245. 1928; H. BRAUNE, R. BASCH u. W. WENTZEL, ZS. f. phys. Chem. Bd. 137, S. 176, 447. 1928.

⁷ W. G. SHILLING u. A. E. LAXTON, Phil. Mag. Bd. 10, S. 721. 1930.

⁸ H. BRAUNE u. R. LINKE, ZS. f. phys. Chem. Bd. 148, S. 195. 1930.

ist die Darstellung nach (225), Ziff. 106, ausgezeichnet, wie KAMERLINGH ONNES in den zitierten Arbeiten gezeigt hat. In den Tabellen 86 und 87 sind die theoretischen Werte von η für die 1. Auflage dieses Handbuchs neu berechnet worden. Ihnen entspricht $n = 10,8$ für Wasserstoff, $n = 12,8$ für Helium. Die letztere Zahl stimmt gut mit dem von LENNARD-JONES aus der Zustandsgleichung berechneten Wert $13\frac{1}{3}$; das zugehörige S ist hier, ebenso wie für die anderen Gase, schon in Tabelle 71, Ziff. 94, angeführt. n scheint dem Referenten auf etwa ± 1 genau zu sein.

Tabelle 86. Abhängigkeit der inneren Reibung von Wasserstoff von der Temperatur.

T	$\frac{\eta_T}{\eta_{273}}$ gem. ¹	$\frac{\eta_T}{\eta_{273}}$ nach (222) mit $C = 71,1$	$\frac{\eta_T}{\eta_{273}}$ mit $\frac{2}{n} = 0,185$
575,1	1,626	1,631	1,665
455,5	1,419	1,413	1,421
372,3	1,237	1,236	1,238
273,1	1	1	1
194,6	0,793; 0,796; 0,790; 0,788	0,780	0,793
81,5	0,451; 0,449; 0,430; 0,434	0,369	0,438
21,0	0,121; 0,109	0,079	0,173
15,4	0,067	0,053	0,140

Tabelle 87. Abhängigkeit der inneren Reibung von Helium von der Temperatur.

T	$\frac{\eta_T}{\eta_{273}}$ gem. ²	$\frac{\eta_T}{\eta_{273}}$ ber. nach (222) mit $C = 78,2$	$\frac{\eta_T}{\eta_{273}}$ ber. nach (225) mit $\frac{2}{n} = 0,1565$
456,8	1,421	1,419	1,402
372,9	1,239	1,241	1,227
288,1	1,038	1,039	1,036
273,1	1	1	1
194,6	0,802; 0,804; 0,797	0,773	0,801
81,6	0,481; 0,459; 0,468	0,354	0,453
21	0,185; 0,184	0,073	0,185

LENNARD-JONES³ hat in einer Reihe von Arbeiten diese Untersuchung auf andere Gase ausgedehnt, wobei die Resultate ebenfalls in Tabelle 71 angeführt sind. Hierbei benutzt er Formel (226), Ziff. 106, d. h. $m = 2$. Für Argon zeigt sich, daß die SUTHERLANDSche Formel bei tiefen Temperaturen (-183°) um 8% zu kleine Werte gibt, daß sich (226) aber sowohl für $n = 13\frac{1}{3}$ wie für $n = 20$ gut anpassen läßt.

HASSÉ und COOK⁴ haben die Rechnungen für $m = 4$, $n = 8$ wiederholt, einmal, indem sie die aus der Zustandsgleichung gefundenen Kraftkonstanten $A = 4,05 \cdot 10^{-44}$, $S = 1,27 \cdot 10^{-73}$ einsetzen, das andere Mal, indem sie die am besten der inneren Reibung angepaßten benutzen.

¹ Messungen von P. BREITENBACH, Ann. d. Phys. Bd. 5, S. 166. 1901; H. MARKOWSKI, ebenda Bd. 14, S. 742. 1904; H. KAMERLINGH ONNES u. S. WEBER, Proc. Amsterdam Bd. 15, S. 1368, 1396, 1399, 1530. 1913; H. VOGEL, Ann. d. Phys. Bd. 43, S. 1235. 1914; P. GÜNTHER, Berl. Ber. 1920, S. 720; ferner früher W. KOPFSCH, Dissert. Halle 1909; E. VÖLKER, Dissert. Halle 1910; H. KAMERLINGH ONNES, C. DORSMAN u. S. WEBER, Comm. Leiden 1913, Nr. 134a. Hier sind etwas andere Zahlen gewählt. Die Messungen von BREITENBACH sind auf die von VOGEL bei 273° umgerechnet.

² H. VOGEL, Ann. d. Phys. Bd. 43, S. 1235. 1914; J. F. SCHIERLOH, Dissert. Halle 1908; K. SCHMITT, Dissert. Halle 1909; H. KAMERLINGH ONNES u. S. WEBER, Comm. Leiden 1913, Nr. 134b.

³ J. E. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 106, S. 441. 1924; Bd. 107, S. 157. 1925; J. E. LENNARD-JONES u. W. R. COOK, ebenda Bd. 112, S. 214. 1926, sowie den zitierten Abschnitt in FOWLER, Statistical Mechanics.

⁴ R. H. HASSÉ u. W. R. COOK, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 125, S. 196. 1929.

Tabelle 88. Innere Reibung von Argon nach LENNARD-JONES und HASSÉ und COOK.

T abs.	$\eta \cdot 10^7$ gem. ¹	SUTH.	$\eta \cdot 10^7$ ber. $m = 2, n = 13\frac{1}{2}$	$m = 4, n = 8$	
				Zustand	Reibung
456,4	3243	3241	3241	3186	3212
372,8	2751	2756	2751	2756	2745
286,3	2207	2203	2204	2280	2216
272,9	2116	2112	2116	2203	2129
252,8	1987	1972	1980	2085	1993
232,9	1854	1829	1844	1965	1855
212,9	1697	1680	1702	1841	1711
194,3	1575	1539	1567	1722	1572
168,7	1379	1338	1376	1553	1373
89,9	735,6	675,7	740,9	957,6	686,9

Entsprechend ist Ne, N₂, CO₂, Hg berechnet worden.

Für Neon lagen anfangs nicht genügend Messungen vor; EDWARDS² hat dies für den Bereich von $-78,4^\circ$ bis 445° C nachgeholt. Er findet, daß die SUTHERLANDSche Formel mit $C = 80$ bis auf die tiefste Temperatur ausreicht, daß aber über den ganzen Bereich der LENNARD-JONESsche Ausdruck mit $n = 13\frac{1}{2}$ besser ist. Ebenso finden HASSÉ und COOK $m = 4, n = 12$ gut.

Im allgemeinen ist offenbar die innere Reibung gegen n, m bei unbestimmten A, S nicht sehr empfindlich. Man erhält (bei kleinem A) nach (227'), Ziff. 106, fast dieselbe Temperaturveränderlichkeit für dasselbe $\frac{n-m}{n} = 1 - \frac{m}{n}$; ersetzt man daher $m = 3$ durch $m = 6$ (Dispersionskräfte), so sollte man n verdoppeln. Wie sich das entsprechende S ändert, ist nicht behandelt. Im allgemeinen scheint dem Referenten das Gebiet noch nicht endgültig aufgeklärt.

Was den Absolutwert von C nach (223), Ziff. 106, betrifft, so haben BRAUNE und LINKE³ gezeigt, daß kein deutlicher Zusammenhang zwischen der Größe des Dipolmoments und C besteht, daß ferner selbst für Dipolgase C viel zu klein herauskommt, wenn man versucht, es vollkommen auf Dipolkräfte zurückzuführen, was in Übereinstimmung mit den Resultaten von Ziff. 90 ist, nach denen die Dipolkräfte nur ein Bruchteil der VAN DER WAALSSchen sind.

Berechnet man mit DEBYE⁴ das Verhältnis des VAN DER WAALSSchen $a = 2\pi N_L^2 \frac{A}{m-3} \frac{1}{d^{m-3}}$ zu C (228), Ziff. 106, so wird

$$4,27 \frac{CR}{a} \cdot \frac{4\pi}{3} N_L d^3 = \delta(m-3).$$

Entnimmt man nach DEBYE a aus der KAMERLINGH ONNESSchen Zustandsgleichung, so erhält man als Mittelwert für den obigen Ausdruck 1,35, also $m \infty 6$, wie es nach Ziff. 89, 90 sein muß.

108. Form der Moleküle, aus der inneren Reibung erschlossen. Schon O. E. MEYER⁵ hatte aus den ihm damals vorliegenden Daten geschlossen, daß der mittlere Querschnitt, welcher sich nach Formel (220), Ziff. 105, aus der inneren Reibung ergibt, bei organischen Molekülen eine additive Größe ist, d. h. sich aus Beiträgen einzelner Atomgruppen durch Summation aufbauen läßt. Nun

¹ K. SCHMIDT, Ann. d. Phys. Bd. 30, S. 393. 1909.

² R. S. EDWARDS, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 119, S. 578. 1928.

³ H. R. BRAUNE u. R. LINKE, ZS. f. phys. Chem. Bd. 148, S. 195. 1930.

⁴ P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 21, S. 178. 1920.

⁵ O. E. MEYER, Kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl., S. 303. Breslau 1899; s. auch E. MACK jr., Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 47, S. 2468. 1925.

ist das Volumen jedenfalls bei organischen Molekülen aus dem der Bestandteile additiv berechenbar. Hätte das Molekül etwa die Form einer Kugel oder eines Würfels, so müßte der Querschnitt zur Potenz $\frac{3}{2}$ additiv sein. O. E. MEYER hat daher geschlossen, daß diese Moleküle im wesentlichen eben gebaut seien. Wenn man kleinere Gebilde in einer Ebene auseinandersetzt, so ist natürlich sowohl das Volumen als auch die Fläche additiv, während die Dicke des Gebildes unverändert bleibt. Für ein solches scheinchenförmiges Molekül, dessen Dicke klein gegen die Querdimensionen des Scheibchens oder bei stäbchenförmiger Anordnung klein gegen die Länge des Stäbchens ist, kann man dann in erster Annäherung so rechnen, als ob der mittlere Querschnitt bei allen beliebigen Orientierungen die Hälfte der Fläche des Scheibchens bzw. bei stäbchenförmiger Anordnung die Hälfte des mittleren Längsschnittes des Stäbchens wäre.

Tatsächlich ist diese stäbchenförmige Anordnung von Kohlenwasserstoffen bzw. vielleicht auch die scheinchenförmige Gestalt des Benzolrings durch Überlegungen aus der organischen Chemie, aber auch durch die in Ziff. 10 und 14 bis 17 besprochenen Resultate höchstwahrscheinlich.

Die Zahlen O. E. MEYERS allerdings sind heute nicht mehr beweisend, da er die inneren Reibungen bei Zimmertemperatur benutzt. Man muß diese wegen der Verkürzung der freien Weglängen durch Anziehungskräfte (Ziff. 106) korrigieren. Im folgenden ist dies für eine Reihe von Stoffen geschehen, bei welchen sich in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., die SUTHERLANDSche Konstante C findet. Allerdings hat SCHUMANN¹ außerdem noch die inneren Reibungen verschiedener Gase bei höheren Temperaturen gemessen. Doch sind die meisten dieser Stoffe (z. B. Isobutylazetat) für unsere Zwecke nicht zu benutzen, weil die innere Reibung bei ihnen sehr nahe proportional $T^{\frac{3}{2}}$ ansteigt, was $C = \infty$ ergibt, so daß eine Extrapolation des mittleren scheinbaren Querschnitts auf unendlich hohe Temperatur unmöglich ist. Es gelang nur, für Propylazetat die Rechnung durchzuführen, das von SCHUMANN gemessen ist, doch mußten hierbei die Messungen bei 15° und 77,5° benutzt werden, welche $C = 1050$ ergaben. Die Benutzung von 15° und 100° würde zu $C = 6480$ führen. Hier ist die innere Reibung schon nahe proportional $T^{\frac{3}{2}}$. Ferner wurde noch aus den Messungen von OBERMAYER² für Äthylchlorid bei den Temperaturen 16,4° und 157,3° die Konstante C zu 474 bestimmt, während die Messung von 53,5° mit 16,4° kombiniert $C = 245$ und damit den in der Tabelle 89 eingeklammerten Querschnitt ergibt. Endlich sind Methan³ (RANKINE und SMITH) sowie Äthan⁴ neu berechnet worden. Ferner sind die Messungen von NASINI⁵ aufgenommen, der auch C angibt. Sie sind ausdrücklich zur Prüfung des Einflusses der Substitution einer Methylgruppe für H vorgenommen.

Zahlreiche andere organische Stoffe sind von TITANI⁶ durchgemessen.

In der folgenden Tabelle 89 stehen nach dem Namen und der Formel die innere Reibung in absoluten Einheiten und in Klammern die Celsius-Temperatur, auf welche sich die Zahl bezieht. Dann folgt die SUTHERLANDSche Konstante C , hierauf die damit berechnete Korrektur $1 + \frac{C}{T}$, aus der man den

¹ O. SCHUMANN, Wied. Ann. Bd. 23, S. 353. 1884.

² A. v. OBERMAYER, Wiener Ber. (IIa) Bd. 71, S. 281. 1875.

³ A. O. RANKINE u. C. J. SMITH, Phil. Mag. Bd. 42, S. 601, 612. 1923.

⁴ H. VOGEL, Ann. d. Phys. Bd. 43, S. 1235. 1914.

⁵ T. M. LOWRY u. A. G. NASINI, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 123, S. 686. 1929; A. G. NASINI, ebenda S. 692, 704.

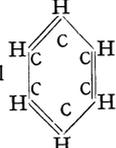
⁶ T. TITANI, Bull. Chem. Soc. Jap. Bd. 5, S. 98. 1930.

Einfluß eines Fehlers in C ersehen kann. Endlich folgt der mittlere Querschnitt. Dieser ist aus der Formel (224), Ziff. 106, so gewonnen, daß er gleich

$$\bar{q} = \frac{\pi d^2}{4} = \frac{\pi}{4} 4,450 \cdot 10^{-20} \frac{\sqrt{M}}{\eta_{273}} \frac{1}{1 + \frac{C}{273,1}} = 3,49 \cdot 10^{-20} \frac{\sqrt{M}}{\eta_{273}} \frac{1}{1 + \frac{C}{273,1}} \quad (228)$$

gesetzt wurde, als ob man in der für kugelförmige Moleküle streng abgeleiteten Formel einfach den Querschnitt der Kugel durch den mittleren Querschnitt des stäbchen- oder scheidchenförmigen Moleküls ersetzen dürfte¹.

Tabelle 89.
Querschnitte organischer Moleküle, berechnet aus der inneren Reibung.

Molekül	$\eta \cdot 10^7$	C	$1 + \frac{C}{T}$	Mittlere Fläche in 10^{-16} cm^2	Differenz pro CH_2 in 10^{-16} cm^2
Methan CH_4	1035 (0°)	197	1,723	7,92	} 2,0
Äthan CH_3-CH_3	855 (0°)	119	1,436	15,5	
Butan $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1092 (100°)	349	1,935	14,8	
Isopentan $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	885,1 (100°)	500	2,34	16,8	
Äthylen $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	961,3 (0°)	226	1,826	10,6	} 2,8
Benzol 	941 (100,5°)	380	2,02	19,0	
Toluol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	881 (95,9°)	370	2,0	21,8	
Thiophen $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	1031 (96,2°)	407	2,1	16,7	
Methylthiophen $\text{C}_4\text{H}_3\text{CH}_3\text{S}$	965 (100°)	400	2,07	19,9	} 3,2
Methylchlorid CH_3-Cl	988,6 (0°)	454	2,662	9,45	
Äthylchlorid $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$	941 (16,4°)	474	2,635	11,7	} (7,1)
		245	1,846	(16,6)	
Methylazetat $\text{CH}_3-\text{OOC}-\text{CH}_3$	1015 (100°)	660	2,77	12,5	} 2,2
Äthylazetat $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{CH}_3$	954,6 (100°)	650	2,74	14,7	
Propylazetat $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{CH}_3$	743 (15°)	1050	4,64	16,7	} 2,0
Äthylalkohol $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	1090 (100°)	525	2,41	12,3	

Wir sehen, daß tatsächlich jede neue CH_2 -Gruppe eine Vergrößerung der mittleren Fläche um $2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ bedingt. Dagegen nehmen die beiden im Äthylen vereinigten CH_2 -Gruppen einen viel größeren Raum ein. Auch der Querschnitt des Äthans ist wesentlich höher, als man es erwarten würde; wenn man von der Fläche des Butans die Fläche von zwei CH_2 -Gruppen abzieht, erhält man nämlich $14,8 - 4,0 = 10,8$ statt 15,5.

Bei einfachen anorganischen Molekülen hat RANKINE² die von uns im vorhergehenden erwähnte Annahme gemacht, daß die Formel (228) auch für nicht kugelförmige Moleküle gültig bleibt. Er versucht, den mittleren Querschnitt mit bestimmten Annahmen über das Molekülmodell zu berechnen. So nimmt er

¹ *Nachtrag bei der Korr.*: E. H. SPERRY u. E. MACK, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 54, S. 904. 1932; CCl_4 , $q = 22 \text{ \AA}^2$, $C = 335$; M. TRAUTZ (Ann. d. Phys. Bd. 15, S. 198. 1932) gibt eine Tabelle der d für eine große Anzahl Stoffe und vergleicht mit dem Wert aus der Zustandsgleichung.

² A. O. RANKINE, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 98, S. 360. 1921; Bd. 99, S. 331. 1921; Phil. Mag. Bd. 40, S. 516. 1920; Nature Bd. 108, S. 590. 1921.

an, daß man für zweiatomige Elemente das Molekül als Ellipsoid ansehen kann, dessen Volumen gleich dem doppelten Volumen des entsprechenden Edelgasatoms ist. Auch setzt er z. B. das Volumen des Methans nahe gleich dem des Kaliumions.

109. Gasmischungen. CHAPMAN¹ hat darauf hingewiesen, daß in Gasmischungen der Soret-Effekt (Entmischung im Temperaturgefälle) bei spurenhaf vorhandenen Stoffen relativ stark sein kann und vom Kraftgesetz wesentlich abhängt.

SCHMICK² hat bemerkt, daß nach der Formel für die Reibung in Gasmischungen es darauf ankommt, ob $E_{12}^2 \geq E_{11}E_{22}$ ist, wobei E_{ij} die Anziehungsenergie zwischen Molekülen i und j bedeutet. Rechnet man mit Dipol- bzw. Quadrupolkräften, Ziff. 84, so ergibt sich

$$E_{DQ} = 0,733 \sqrt{E_{DD}E_{QQ}},$$

was bei bestimmten Konzentrationen ein Maximum ergibt.

TRAUTZ und seine Mitarbeiter³ haben eine sehr große Anzahl Messungen an Gasmischungen ausgeführt. Sie können den Molekülquerschnitt q ohne Bestimmung der Temperaturabhängigkeit durch Variation des Molenbruches x mittels der von ihnen aufgestellten Formel erhalten:

$$\eta = \eta_1 \left[\frac{q_1}{q_1x + q_2(1-x)} \right]^2 x^2 + 2\eta_{12} \left[\frac{q_{12}}{q_1x + q_2(1-x)} \right]^2 x(1-x) + \eta_2 \left[\frac{q_2}{q_1x + q_2(1-x)} \right]^2 (1-x)^2.$$

ε'') In Flüssigkeiten.

110. Definition der Beweglichkeit gelöster Teilchen in Flüssigkeiten. Wenn auf Moleküle oder Ionen, die in einer Flüssigkeit gelöst sind, äußere Kräfte einwirken, so lassen sich nur Bewegungen beobachten, deren Geschwindigkeit proportional der Kraft P ist; denn die am Anfang vorhandene Beschleunigungsperiode ist unbeobachtbar kurz; bei hohen Geschwindigkeiten muß allerdings ein Widerstand auftreten, der schneller wächst als proportional der Geschwindigkeit, doch haben sich so starke Kräfte noch nicht herstellen lassen⁴. Die Beweglichkeit B ist dann definiert durch

$$\text{Geschwindigkeit} = B \cdot P. \quad (229)$$

Auf Ionen kann man am einfachsten elektrische Kräfte einwirken lassen, auf neutrale Moleküle dagegen das Gefälle des osmotischen Druckes, welches sich so verhält, wie eine wirkliche Kraft auf ein abgegrenztes Volumelement wirken würde; d. h. wenn irgendwo ein Konzentrationsgefälle von der Stärke $-\frac{\partial c}{\partial x}$ herrscht, so läßt sich ein dazu gehöriges Gefälle des osmotischen Druckes $-\frac{\partial p}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial x}$ definieren. Dieses wirkt im Mittel auf die in einem Volumelement dV

¹ S. CHAPMAN, Phil. Mag. Bd. 7, S. 1. 1929.

² H. SCHMICK, Phys. ZS. Bd. 29, S. 633. 1928; G. JUNG u. H. SCHMICK, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 7, S. 130. 1930.

³ M. TRAUTZ, Ann. d. Phys. Bd. 3, S. 1102. 1929; M. TRAUTZ u. P. B. BAUMANN, ebenda Bd. 2, S. 733. 1929; M. TRAUTZ u. F. W. STAUF, ebenda S. 737; M. TRAUTZ u. K. F. KIPPAN, ebenda S. 743; M. TRAUTZ u. W. LUDEWIGS, ebenda Bd. 3, S. 409. 1929; M. TRAUTZ u. H. E. BINKELE, ebenda Bd. 5, S. 561. 1930; M. TRAUTZ u. O. LUDWIG, ebenda S. 887; M. TRAUTZ u. A. MELSTER, ebenda Bd. 7, S. 409. 1930; M. TRAUTZ u. R. ZINK, ebenda S. 427; M. TRAUTZ u. W. RIES, ebenda Bd. 8, S. 163. 1931.

⁴ M. WIEN, Phys. ZS. Bd. 23, S. 399. 1922. Abgesehen von Nebeneffekten.

enthaltenen Ionen so, als ob das Volumelement dV von beweglichen halbdurchlässigen Wänden umschlossen wäre und nur reines Lösungsmittel enthielte. Dann würde es sich unter dem Einfluß des Druckgefälles bewegen; ebenso bewegen sich die in diesem Volumelement befindlichen Ionen; sie erhalten demnach eine Geschwindigkeit, welche durch

$$-B \frac{V}{N_L} \frac{\partial p}{\partial x}$$

definiert ist. Dabei läßt sich nach EINSTEIN¹ leicht nachweisen, daß die Beweglichkeit hier die gleiche ist wie unter dem Einfluß einer wirklichen Kraft; dies folgt nämlich aus der Betrachtung von solchen Fällen, in welchen unter dem Einfluß einer äußeren Kraft ein stationäres Diffusionsgefälle entsteht, wobei das Gleichgewicht nach der Barometerformel berechenbar ist. Der Vergleich von 1 und 2 mit der bekannten Formel für die Stärke des Diffusionsstromes im stationären Zustand

$$-D \frac{\partial c}{\partial x}$$

liefert den Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit B und der Diffusionskonstante D

$$D = B \frac{RT}{N_L}, \quad (230)$$

wenn die Lösung so verdünnt ist, daß der osmotische Druck der Gasgleichung genügt. Wir beschränken uns hier auf neutrale Moleküle und verweisen für die Ionen auf den Artikel über Elektrizitätsleitung in Elektrolyten in Bd. XIII ds. Handb. Als neutrale Moleküle kommen faktisch nur organische Moleküle in verschiedenen Lösungsmitteln und Metallatome in Quecksilber in Betracht, deren Beweglichkeit demnach aus der Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt werden kann.

111. Zusammenhang der Beweglichkeit mit molekularen Größen. Bei der Verwertung der Messungsergebnisse macht sich der Mangel einer strengen Theorie der Flüssigkeiten sehr scharf bemerkbar. In fluiden Stoffen ist nämlich das Gesetz der Beweglichkeit fremder Teilchen ein ganz anderes, je nachdem, ob die Teilchen groß oder klein sind. Sind die Teilchen groß gegen die molekulare Struktur der Flüssigkeit, so läßt sich das Problem hydrodynamisch behandeln. Der Widerstand der reibenden Flüssigkeiten gegen die Bewegung kommt dann so zustande, daß der bewegte Körper die an ihm ganz oder teilweise (Gleitungskoeffizient ε) haftende Flüssigkeit an seiner Oberfläche mitnimmt, dadurch kommt die Flüssigkeit in einem mit der Entfernung von der Oberfläche abnehmendem Maß in Bewegung. Diese nach außen hin abnehmende Bewegung, d. h. die Reibung der gegeneinander bewegten Flüssigkeitsschichten, ist es, die Wärme erzeugt und Energie verzehrt. Für die Beweglichkeit ergibt sich im Falle einer Kugel die verallgemeinerte STOKESSCHE Formel:

$$B = \frac{1}{6\pi\eta r} \frac{1 + 3\frac{\varepsilon}{r}}{1 + 2\frac{\varepsilon}{r}}, \quad (231)$$

in der η die innere Reibung der Flüssigkeit bedeutet. Bei vollkommenem Haften an der Oberfläche ($\varepsilon = 0$) spielen somit nur die Eigenschaften der Flüssigkeit eine Rolle. Demnach muß für ein gegebenes gelöstes Teilchen, sobald man es als große Kugel behandeln kann, an dem die Flüssigkeit haftet, sich der Einfluß

¹ A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. Bd. 19, S. 289. 1906.

einer Temperaturänderung und einer Änderung des Lösungsmittels ausschließlich in η ausdrücken. Gerade die Tatsache, daß KOHLRAUSCH¹ den Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit bei Ionen nahe gleich dem Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung des Wassers fand, hat ihn zu dem Schluß veranlaßt, daß der Reibungswiderstand von der Reibung von Wasser am Wasser herrühre. Die direkte Anwendung der STOKESSchen Formel auf gelöste Teilchen hat zuerst JÄGER² vorgenommen, um daraus ihren Durchmesser zu bestimmen, und zwar ebenfalls bei Ionen. Unabhängig davon hat EINSTEIN³ die Formel auf Zuckermoleküle angewandt. Wenn man prüfen will, ob tatsächlich der Temperatureinfluß sich auf η beschränkt, so berechnet man am bequemsten aus (230), Ziff. 110, und (231), Ziff. 111, den „Radius“ r der Kugel nach der Formel

$$r = 6,284 \cdot 10^{-13} \frac{T}{D\eta}, \quad D \text{ in cm}^2/\text{Tag}. \quad (232)$$

Dies hat COHEN⁴ zur Auswertung seiner Präzisionsmessungen der Diffusion von Tetrabromäthan in Tetrachloräthan durchgeführt; er findet folgendes:

$T =$	273,1	283,1	288,1	298,1	308,1	323,1
$\eta =$	0,026557	0,021471	0,019524	0,016374	0,013985	0,011326
$r =$	2,15 ₂	2,15 ₄	2,16 ₄	2,17 ₁	2,18 ₆	2,21 ₃ · 10 ⁻⁸ cm

Das bedeutet also, daß die Zunahme der Beweglichkeit zwischen 0 und 50° um den Faktor 2,34 nur um 3% hinter der Zunahme von η zurückbleibt.

Die Abhängigkeit der Beweglichkeit vom Lösungsmittel hat für Ionen WALDEN⁵ im ausgedehntesten Maße untersucht. Er findet bei einer Variation der inneren Reibung des Lösungsmittels im Verhältnis von 1:7 den berechneten Radius des (großen) Ions innerhalb 5% konstant. Nur bei Wasser und kleinen Ionen ist die Beweglichkeit derselben größer, als es der Formel (232) entspricht. Bei organischen Substanzen hat DUMMER⁶ die Untersuchung durchgeführt, indem er sie in Lösung diffundieren ließ; hierbei diente eine Substanz, die das eine Mal gelöst worden war, das andere Mal als Lösungsmittel. Seine Ergebnisse zeigt folgende Tabelle⁷:

Nitrobenzol	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in Äthylbenzoat } \eta = 0,0228 \\ \quad \quad \quad r = 1,38 \\ \text{in Methylalkohol } \eta = 0,00657 \\ \quad \quad \quad r = 1,83 \end{array} \right.$	in Äthylazetat $\eta = 0,00463$
		$\left. \begin{array}{l} r = 2,06 \\ \text{in Azeton } \eta = 0,00352 \\ r = 2,05 \end{array} \right\}$
Azeton	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in Äthylbenzoat } \eta = 0,0243 \\ \quad \quad \quad r = 0,9 \\ \text{in Nitrobenzol } \eta = 0,0214 \\ \quad \quad \quad r = 1,1 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \text{in Methylalkohol } \eta = 0,00633 \\ r = 1,3 \\ r \text{ in } \text{Å}. \end{array} \right\}$

Es ergibt sich demnach der Radius nicht als ganz konstant, sondern scheinbar größer, je kleiner das Molekül des Lösungsmittels ist. Tatsächlich stimmen die bei der Ableitung der STOKESSchen Formel gemachten Voraussetzungen nicht mit den tatsächlichen Verhältnissen überein, denn man kann die gelösten Mole-

¹ F. KOHLRAUSCH, Wied. Ann. Bd. 6, S. 143. 1879; Berl. Ber. 1901, S. 1026; 1902, S. 572; ZS. f. Elektrochem. Bd. 14, S. 129. 1908.

² G. JÄGER, Wiener Ber. Bd. 108, S. 54. 1899.

³ A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. Bd. 19, S. 289. 1906; ZS. f. Kolloidchem. Bd. 27, S. 137. 1920; s. auch J. BANCELIN, C. R. Bd. 152, S. 1382. 1911.

⁴ E. COHEN u. H. R. BRUINS, ZS. f. phys. Chem. Bd. 103, S. 404. 1923.

⁵ P. WALDEN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 55, S. 207. 1906; Bd. 78, S. 257. 1912; ZS. f. anorg. Chem. Bd. 113, S. 85. 113. 1920; Elektrochemie nichtwässriger Lösungen. Leipzig 1924.

⁶ E. DUMMER, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 109, S. 31. 1919.

⁷ Die Temperatur ist für jede Messung anders.

küle nicht als so groß ansehen, daß die Struktur des Lösungsmittels dagegen verschwindet. Für die Ableitung der STOKESSchen Formel ist es nämlich wesentlich, daß die Geschwindigkeit der Flüssigkeit von der Oberfläche der Kugel nach außen hin so langsam abnimmt, daß dieser Abfall über einige Molekularabstände des Lösungsmittels vernachlässigbar ist, so daß also z. B. die Geschwindigkeit der Kugeloberfläche selbst und die Geschwindigkeit der nächsten und übernächsten anliegenden Molekularschicht als gleich angesehen werden können (Gleitung 0). Hingegen ist bei Teilchen, deren Größe mit den Abständen benachbarter Molekularschichten des Lösungsmittels vergleichbar ist, das nicht mehr richtig; wenn man also auch annehmen würde, daß die Nachbarmoleküle des Lösungsmittels mit dem gelösten verbunden sind, so weiß man dann noch nicht, welche Bedeutung dem Radius r zukommt, ob er etwa bis zum Mittelpunkt oder bis zum äußeren Rand der anhaftenden Moleküle zu erstrecken ist. Streng ist er nur definiert als der Radius, den eine Kugel haben müßte, um in einem kontinuierlichen Lösungsmittel von der inneren Reibung η dieselbe Beweglichkeit zu besitzen wie das gelöste Molekül. Infolge dieser Schwierigkeiten hat LENARD¹ die Meinung vertreten, daß für gelöste Teilchen in Flüssigkeiten eine auf gastheoretischem Weg abgeleitete Formel zu treten hätte, welche die Form hat

$$B = \frac{3}{d'^2 \pi \varrho_2} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{8RT}} \frac{m_1 + \frac{4m_2}{\pi}}{4m_1 + 3m_2} \sqrt{\frac{m_2 \pi}{m_1}} \psi, \quad (233)$$

wo $d' = \frac{d_1 + d_2}{2}$ ist und der Index 1 sich auf den gelösten Stoff, 2 auf das Lösungsmittel bezieht und ψ den „Freiraumfaktor“ $\frac{V-b}{V}$ darstellt. Seine Ableitung ist streng für den von ihm vorausgesetzten Fall, daß die Lösungsmittelmoleküle als harte Kugeln aufgefaßt werden können, die aufeinander nur bei direkter Berührung Energie übertragen. Diese Annahme scheint aber in Flüssigkeiten nicht zulässig zu sein.

HERZOG² hat empirisch gefunden, daß in den DUMMERSchen Resultaten die Größe

$$r_{\text{DUMMER}} \frac{V_M}{V_{\text{gel.}}}$$

vom Lösungsmittel unabhängig und nahezu $\frac{1}{2} \left(\frac{V-b}{N} \right)^{\frac{1}{3}}$ ist, wo V_M das spezifische Volum des Lösungsmittels, $V_{\text{gel.}}$ das der reinen gelösten Substanz ist³.

Die gleiche Überlegung, wie wir sie bei organischen Molekülen besprochen haben, hat LORENZ⁴ auf die von WOGAU⁵ untersuchte Diffusion von Metallen in Quecksilber angewandt. Die von ihm berechneten Radien finden sich in der folgenden Tabelle:

Li	Na	K	Rb	Cs
1,64	1,69	2,10	2,31	$2,36 \cdot 10^{-8}$ cm

Schwierig ist hier die Frage nach der Natur der wandernden Gebilde. Es könnten (wie LORENZ annimmt) dies tatsächlich Metallatome, es könnten Queck-

¹ P. LENARD, Ann. d. Phys. Bd. 61, S. 665. 1920; H. F. MAYER, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 18, S. 201. 1921.

² R. O. HERZOG, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 149, S. 93. 1930.

³ Nachtrag bei der Korr.: Neue Messungen: R. FÜRTH, ZS. f. Phys. Bd. 79, S. 275. 1932; R. ZUBER, ebenda S. 280, 291; R. ZUBER u. K. SITTE, ebenda S. 306; K. SITTE, ebenda S. 320.

⁴ R. LORENZ, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 175. 1920.

⁵ M. v. WOGAU, Ann. d. Phys. Bd. 23, S. 345. 1907.

silberverbindungen sein; wobei SMITH¹ als solche die quecksilberreichsten im festen Zustand bekannten annimmt, weil sich nur dann die Metalle der Haupt- und Nebenreihen in eine einzige Reihenfolge nach dem Atomgewicht ordnen lassen. Es könnten auch drittens Ionen sein. Daß in Amalgamen die Metalle wenigstens zum Teil ionisiert sind, folgt aus den Versuchen von LEWIS² und KREMANN³.

Während demnach für verhältnismäßig kleine Moleküle die Anwendung der STOKESSchen Formel zweifelhaft ist, kann man sie mit Sicherheit für große Kolloidteilchen benutzen, wie dies zuerst HERZOG⁴ durchgeführt hat. Hier kann sie auch zur ungefähren Molekulargewichtsbestimmung dienen, da man bei solchen Teilchen nahe dieselbe Dichte annehmen kann wie beim massiven Material. Wenn sich nämlich 1 g der Substanz von der Dichte ρ in N Moleküle teilt, so hat deren jedes einen Radius von der Größe

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\rho N}}$$

und demnach eine Beweglichkeit

$$B = \frac{1}{6\pi\eta} \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}} \rho N,$$

und das Molekulargewicht ist $1/N$.

112. Erhöhung der inneren Reibung von Lösungen. EINSTEIN⁵ hat den Einfluß einer gelösten Substanz auf die innere Reibung der Lösung durch folgende Überlegung zu bestimmen gesucht: Er denkt sich im Volumen V eines kontinuierlich gedachten Lösungsmittels N starre Kugeln, jede mit dem Volumen v_0 , deren Abstand voneinander groß gegen ihren Radius sein soll. Wenn nun diese Flüssigkeit sich mit einem konstanten Geschwindigkeitsgefälle bewegt, z. B. in einer Strömung parallel der x -Achse, wobei die Strömungsgeschwindigkeit proportional z ist, so wird in der Umgebung jeder Kugel die Strömung etwas geändert. Denken wir uns nämlich für einen Augenblick die Kugel durch Flüssigkeit ersetzt, so würden die verschiedenen Schichten dieser Flüssigkeit verschiedene Geschwindigkeit haben, die kleinste am unteren Pol des von der Kugeloberfläche umschlossenen Raumes, die größte am oberen; die Flüssigkeitsteilchen, die in einem gegebenen Moment die Kugeln bilden, würden also sofort auseinandergezerrt werden. Die starre Kugel nun macht diese Bewegung natürlich nicht mit. Ihr Äquator wird zwar etwa die Geschwindigkeit haben, wie sie die Flüssigkeit in seiner Höhe hat. Dagegen wird die Flüssigkeit in der Höhe des oberen Pols schneller, die in der Höhe des unteren langsamer strömen. Durch diese starre Verbindung weit entfernter Schichten wird mehr Bewegungsgröße übertragen. Die Rechnung wird dann so durchgeführt, daß man hydrodynamisch die Bewegung der Flüssigkeit in der Umgebung der Kugeln berechnet und daraus auf die entwickelte Reibungswärme schließt. So ergibt sich als innere Reibung dieser „Lösung“

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{10\pi}{3} \frac{N}{V} v_0^2 \right) = \eta_0 \left(1 + 2,5 \frac{v}{V} \right); \quad v = Nv_0. \quad (234)$$

Mit Hilfe dieser Formel läßt sich also das Volumen der suspendierten Kugel berechnen. BANCELIN⁶ hat die Formel bei kolloidalen Lösungen bestätigt ge-

¹ G. McPHAIL SMITH, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 58, S. 381. 1908; Bd. 88, S. 161. 1914.

² G. N. LEWIS, E. Q. ADAMS u. E. H. LANMAN, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 37, S. 2656. 1915; s. auch F. SKAUPY, ZS. f. Elektrochem. Bd. 28, S. 23. 1922.

³ R. KREMANN und zahlreiche Mitarbeiter, Wiener Monatshefte 1923—1925.

⁴ R. O. HERZOG, ZS. f. Elektrochem. Bd. 16, S. 1003. 1910.

⁵ A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. Bd. 19, S. 289. 1906; Bd. 34, S. 591. 1911; ZS. f. Kolloidchem. Bd. 27, S. 137. 1920.

⁶ J. BANCELIN, C. R. Bd. 152, S. 1382. 1911.

funden. Die Übertragung auf Moleküle, deren Größe diejenige der Lösungsmittelmoleküle nicht weit überragt, ist wieder durchaus zweifelhaft; hätten sie die gleiche Größe, so müßte ja die innere Reibung der Lösung in Widerspruch zu Formel (234) in die des Lösungsmittels übergehen. EINSTEIN hat aus seiner Formel den Radius des gelösten Zuckermoleküls zu $5,09 \cdot 10^{-8}$ cm berechnet. Die Auswertung der zahlreichen Messungen über innere Reibung von Lösungen nach dieser Formel ist noch nicht erfolgt.

Bei höheren Konzentrationen ist die Kurve konvex zur N -Achse, doch läßt sich bei As_2S_3 der richtige Zahlenfaktor für die Grenze $N = 0$ extrapolieren¹. Formeln zur Berücksichtigung dieser Abweichungen sind von verschiedenen Autoren gegeben worden². Eine Formel für Suspensionen von Flüssigkeitstropfen in hoher Konzentration stammt von HATSCHEK³.

In (234) ist nicht berücksichtigt, daß eine Ladung der Teilchen zu elektroosmotischen Erscheinungen Anlaß gibt, die eine elektromotorische Gegenkraft und damit eine Erhöhung der scheinbaren Viskosität erzeugen. Nach SMOLUCHOWSKI ergibt sich⁴

$$\eta = \eta_0 \left\{ 1 + \frac{10\pi}{3} \frac{N}{V} r^3 \left[1 + \frac{1}{\lambda \eta r^2} \left(\frac{e\zeta}{2\pi} \right)^2 \right] \right\}, \quad (235)$$

wo λ die spezifische Leitfähigkeit, ε die Dielektrizitätskonstante des Mediums, ζ der elektrokinetische Potentialsprung an der Oberfläche ist. Für Ionenlösungen tritt an Stelle von (235) die Formel der DEBYE-HÜCKELschen Theorie.

Die EINSTEINSche Formel ergibt die Änderung der Viskosität als von dem Volum der suspendierten Teilchen allein abhängig. Untersucht man die Viskosität von Lösungen hochmolekularer Kohlenwasserstoffe und beachtet, daß in solchen jede CH_2 -Gruppe praktisch dasselbe Volumen einnimmt, so sollte die Viskosität dem gesamten in 1 cm^3 der Lösung befindlichen Kohlenstoffgehalt proportional sein, unabhängig von der Größe der untersuchten Moleküle. Das ist nicht der Fall^{5,6}. Zur Erklärung ist die Annahme von Solvathüllen benutzt⁶ worden und die Annahme, daß als das Volum langgestreckter Moleküle infolge ihrer Rotation ein größerer als der wahre Wert anzusetzen ist⁵.

R. EISENSCHITZ⁷ hat nun unter Berücksichtigung einer älteren Arbeit von JEFFERY⁸, welche die Bewegung von Rotationsellipsoiden in reibenden Flüssigkeiten untersucht, deren Einfluß auf die innere Reibung berechnet. Er macht dabei die Annahme, daß die Achsenverteilung der Ellipsoide so ist, wie sie aus anfänglich ungeordneter Verteilung unter dem Einfluß der Trägheitskräfte hervorgeht (ohne Berücksichtigung der BROWNSchen Rotationsbewegung). Sind die Achsen a (Hauptachse) und b , und setzt man $a \gg b$, so wird

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{1,15}{\pi} \frac{v}{V} \frac{a}{b \ln \frac{2a}{b}}.$$

¹ A. BOUTARIC u. M. VUILLAUME, Journ. chim. phys. Bd. 21, S. 247. 1924; weitere Literatur in H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, Bd. II, S. 9. Leipzig 1931.

² H. FIKENTSCHER u. H. MARK, Kolloid-ZS. Bd. 49, S. 135. 1929; J. KUNTZ, Journ. gen. Physiol. Bd. 9, S. 715. 1926.

³ E. HATSCHEK, Kolloid-ZS. Bd. 7, S. 301. 1910; Bd. 8, S. 34. 1911; Bd. 11, S. 284. 1912; R. HESS, ebenda Bd. 27, S. 1. 1920.

⁴ M. v. SMOLUCHOWSKI, Kolloid-ZS. Bd. 18, S. 190. 1916.

⁵ H. STAUDINGER u. R. NODZU, Chem. Ber. Bd. 63, S. 721. 1930; H. STAUDINGER u. W. HEUER, ebenda S. 222; H. STAUDINGER, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 153, S. 391. 1931; H. STAUDINGER u. E. OCHIAI, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 158, S. 35. 1931.

⁶ H. FIKENTSCHER u. H. MARK, Kolloid-ZS. Bd. 49, S. 135. 1929.

⁷ R. EISENSCHITZ, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 158, S. 78. 1931.

⁸ G. B. JEFFERY, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 102, S. 161. 1922.

Man darf wegen der obigen Ungleichung natürlich nicht $a = b$ setzen in der Erwartung, den Koeffizienten 2,5 für den kugeligen Fall zu bekommen.

Experimentell hat STAUDINGER mit seinen Mitarbeitern für Paraffine in Tetrachlorkohlenstoff gefunden

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = 1,14 \cdot 10^{-4} c M.$$

Hier ist M das Molekulargewicht, c die Zahl der Mole CH_2 in 1 l der Lösung. Zum Vergleich setzt EISENSCHITZ

$$M = 42 \frac{a}{b}, \quad c \cdot \frac{14,3}{1000} = \frac{v}{V}$$

und erhält also theoretisch für $a/b \approx 60$ ($\text{C}_{60}\text{H}_{122}$)

$$2,6 \cdot 10^{-5} c M.$$

STAUDINGER findet ferner, daß die Anwesenheit einer Doppelbindung die Reibung nicht merkbar beeinflußt. Die Anwendung der Formeln auf Kautschuk und Zellulose ist ebenfalls möglich. Endlich¹ werden Moleküle verglichen, die bei gleichem Molekulargewicht verschiedene Kettenlänge (infolge der Existenz von Seitenketten) haben. Er findet, daß bei verschiedener Kettenlänge die Viskosität bei gleicher Gesamtkohlenstoffmenge in der Volumeinheit gleich ist, unabhängig vom Molekulargewicht.

BOEDER² hat die Verteilung der Stäbchenachsen unter Mitberücksichtigung der BROWNSchen Bewegung durchgearbeitet, ohne aber die Anwendung auf η zu machen³.

113. Innere Reibung bei reinen Flüssigkeiten. Die Theorie der inneren Reibung von Flüssigkeiten läßt sich, ebenso wie bisher jede Theorie der Flüssigkeiten, nur mit sehr starken Idealisierungen durchführen. JÄGER⁴ hat als einfachstes Modell die Vorstellung der idealen Flüssigkeit entwickelt, in welcher die Moleküle als vollkommen harte Kugeln angesehen werden, deren Anziehungskräfte so langsam mit der Entfernung abnehmen, daß diese Abnahme über einige Moleküldurchmesser hinweg klein ist, so daß man von Schwarmbildung absehen kann. In Wirklichkeit sind beide Annahmen nicht zulässig, wie wir schon besprochen haben, aber es sind die einzigen, unter denen sich überhaupt irgendeine Rechnung durchführen ließ. In einer strömenden Flüssigkeit, bei welcher die Geschwindigkeit sich senkrecht zur Strömungsrichtung ändert, ist dann für den Transport von Bewegungsgröße in dieser Richtung senkrecht zur Strömung, also für die Reibungskraft, derselbe Transportmechanismus maßgebend wie in Gasen. Es bringen die Moleküle, die aus schnelleren Flüssigkeitsschichten stammen, die dort herrschende Geschwindigkeit in die langsameren Schichten mit und suchen diese so zu beschleunigen. Genau wie bei Gasen ist die übermittelte Kraft gegeben durch [s. (220)]

$$\eta \frac{\partial v_x}{\partial z} = Z \cdot \frac{5}{8} m \frac{\partial v_x}{\partial z} A, \quad (236)$$

wobei Z die Zahl der auf 1 cm^2 auftreffenden Moleküle, A die Strecke ist, über welche ein Molekül die Bewegungsgröße transportiert. Der Unterschied gegen das Gas besteht nur darin, daß man Z und A anders berechnen muß. Zur Berechnung

¹ H. STAUDINGER, Chem. Ber. Bd. 65, S. 267. 1932.

² P. BOEDER, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 258. 1932.

³ Nachtrag bei der Korr.: Messungen: G. V. SCHULZ, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 161, S. 441. 1932; Strömungs- und Dehnungsdoppelbrechung: W. KUHN, ebenda S. 1, 427.

⁴ G. JÄGER, Wiener Ber. Bd. 111, S. 697. 1902; H. B. PHILLIPS, Journ. Math. Phys. M. I. T. Bd. 1, S. 42. 1922.

von Z in der idealen Flüssigkeit geht JÄGER so vor: Die Stärke eines einzelnen Stoßes ist in der Flüssigkeit dieselbe wie im Gas. Das Verhältnis des wirklichen thermischen Druckes in der Flüssigkeit zu dem Druck, der herrschen würde, wenn bei der gegebenen Dichte sich die Flüssigkeit wie ein ideales Gas verhielte, ist demnach gleich dem Verhältnis der Zahl der Stöße in diesen beiden Fällen. Man kann demnach Z berechnen, wenn man den thermischen Druck kennt. Man erhält¹ also folgenden Zusammenhang zwischen dem thermischen Druck p_t , Λ und η :

$$\eta = \frac{5}{8} m \Lambda Z = m \Lambda \frac{\rho N_L}{M} \frac{5}{8} \sqrt{\frac{RT}{2M\pi}} \cdot \frac{p_t M}{\rho RT} = \frac{5\sqrt{M} p_t}{8\sqrt{2RT}\pi} \Lambda. \quad (237)$$

Es ist nun noch der thermische Druck zu berechnen. Dieser ist gleich dem äußeren Druck plus dem Kohäsionsdruck. Bei der aus starren Kugeln aufgebauten Flüssigkeit hängt der Kohäsionsdruck (bzw. die potentielle Energie) nur vom Volumen, nicht explizite von der Temperatur ab, wenn man Schwarmbildung ausschließt und annimmt, die Kräfte seien temperaturunabhängig. Dann rührt die Temperaturabhängigkeit des äußeren Druckes bei konstantem Volumen nur vom thermischen Druck her, dieser aber ist proportional der Temperatur. Also

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial p_t}{\partial T}\right)_v.$$

Ferner drücken wir aus, daß p_t proportional T ist:

$$p_t = T \left(\frac{\partial p_t}{\partial T}\right)_v.$$

Also unter Benutzung einer bekannten thermodynamischen Formel

$$p_t = -T \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}. \quad (238)$$

Nun ist noch der Zusammenhang zwischen Λ und dem Kugeldurchmesser zu klären. Bei einer so dichten Packung, daß die Kugeln sich nahe berühren, ist die Strecke Λ , um welche zwischen zwei Stößen die Bewegungsgröße fortschreitet, nur zum kleinsten, hier vernachlässigten Teil durch die Bewegung des Mittelpunktes der gestoßenen Kugel bedingt, zum größten Teil dadurch, daß der neue Stoß gegen eine andere Stelle der Kugeloberfläche erfolgt als der erste. Λ ist also der Mittelwert des Abstandes der beiden Stoßstellen oder der Mittelwert der Sehnenlänge in einer Kugel oder $d/2$. Gleichung (238) gibt für Quecksilber $p_t = 13000$ Atm. (0°C), daraus folgt $d/2 = 3,6 \cdot 10^{-8}$ cm.

HERZOG² benutzt die Gleichung

$$\eta = p_t \frac{d}{2\bar{v}}$$

umgekehrt zur Berechnung von \bar{v} ; dies findet sich bei vielen Stoffen kleiner als der gasteoretische Wert, woraus HERZOG auf größere Masse, d. h. Molekülkomplexe schließt. Er erhält auch aus einer halbempirischen Beziehung für η

$$\Lambda = \frac{2}{3,7\pi N_L} \frac{(V - b_{rl})^{\frac{2}{3}}}{V^{\frac{1}{3}}}.$$

¹ In der ersten Auflage dies. Handb. war diese Formel falsch gegeben.

² R. O. HERZOG, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 10, S. 337. 1930. *Nachtrag bei der Korr.*: R. O. HERZOG u. H. C. KUDAR, ZS. f. Phys. Bd. 80, S. 217. 1933.

BOYD¹ setzt an

$$\frac{\eta}{\eta_{\text{ideal}}} = \frac{p_i}{p_{\text{ideal}}}.$$

Die folgenden Untersuchungen der Reibung verdichteter Gase sind gemacht und meist auch auf Flüssigkeiten angewandt worden:

DUBIEF² zeigt im Anschluß an BOLTZMANN und MACHE, daß bei höheren Dichten

$$\eta = \eta_0 \frac{V}{V-b}, \quad b = b_0 - \frac{d^2}{V+c}$$

sein soll, wo b_0 die VAN DER WAALSSche Größe ist.

ROCARD³ findet

$$\eta = \eta_0 \frac{1 + \frac{b}{4V} 1,149 K}{K}, \quad (239)$$

$$p + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{b}{V} K \right). \quad (239')$$

K ist der Bruch der „Oberflächenüberdeckungen“ und kann aus (239) und (239') eliminiert werden. Für mäßige Dichten ist

$$K \approx \frac{1 - \frac{11}{8} \frac{b}{V} - 1,037 \frac{b^2}{V^2}}{1 - 2 \frac{b}{V} + \frac{17}{10} \frac{b^2}{V^2}}.$$

GERASIMOV⁴ Ableitung scheint ausdrücklich Mehrfachstöße auszuschließen, trotzdem scheint die Formel

$$\eta = K \frac{V}{V-b} T^{\frac{1}{2}}, \quad \text{die später in } K' \frac{V}{b(V-b)} T^{\frac{1}{2}} \text{ umgeändert wird,}$$

mit gutem Erfolg auf hohe Dichten anwendbar zu sein. Aus dem Verhalten der Reibung werden Schlüsse auf die Volumabhängigkeit von b gezogen.

Zahlreiche Formeln für η , die keine molekularen Größen enthalten, seien hier übergangen.

b) Kristalle.

α) Allgemeines.

114. Der Gitterabstand in Kristallen. Wie schon in Ziff. 5 erwähnt, kann man sich den Kristall in erster Näherung aus aneinandergelegten harten Molekülen aufgebaut denken. Der Abstand der Mittelpunkte zweier Moleküle, welcher entweder gleich dem Gitterabstand oder kleiner ist, ist dann durch die Größe und Form der Moleküle bedingt. (Was wir hier für Moleküle sagen, gilt entsprechend auch für Atome und Ionen.) Denkt man sich die Moleküle als Kugeln, dann ist der Abstand der Molekülmittelpunkte der sich berührenden Kugeln gleich der Summe ihrer Radien, und man kann diese Größe ohne weiteres aus dem Molekularvolumen berechnen, wenn man nur noch das Gitter kennt. Für ein einfaches kubisches Gitter mit der Würfelkante a z. B. sind die nächst benachbarten Moleküle diejenigen, die auf einer Würfelkante sitzen. Jedem Elementarbereich ist ein

¹ J. H. BOYD, Phys. Rev. Bd. 35, S. 1284. 1930.

² J. DUBIEF, Journ. de phys. et le Radium Bd. 7, S. 402. 1928; L. BOLTZMANN u. H. MACHE, Wied. Ann. Bd. 68, S. 350. 1899.

³ Y. ROCARD, Ann. d. Phys. Bd. 8, S. 1. 1927.

⁴ N. GERASIMOV, Phys. ZS. Bd. 29, S. 575. 1928; Bd. 32, S. 444. 1931.

Gitterpunkt zuzuordnen; dementsprechend enthält ein Mol¹ der Substanz N_L Elementarbereiche und folglich ist das Molekularvolumen

$$V = N_L a^3; \quad a = 1,182 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{V} \text{ cm.} \quad (240)$$

Man kann also ohne weiteres aus V den Gitterabstand a und damit die Summe der beiden Radien berechnen. Beim raumzentrierten kubischen Gitter liegen die nächstbenachbarten Moleküle im Eckpunkt und im Mittelpunkt, ihr Abstand r_{\min} beträgt $\frac{\sqrt{3}}{2} a$. Zum Elementarbereich gehören zwei Gitterpunkte (ein Eckpunkt und der Mittelpunkt), folglich ist $V = \frac{1}{2} N_L a^3$ und daher

$$a = 1,488 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{V} \text{ cm,} \quad r_{\min} = 1,289 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{V} \text{ cm.}$$

Im flächenzentrierten kubischen Gitter endlich ist der Abstand der beiden nächstbenachbarten Atome die halbe Flächendiagonale $r_{\min} = \frac{1}{2} \sqrt{2} a$, im Elementarbereich liegen vier Gitterpunkte, und daher wird

$$V = \frac{1}{4} N_L a^3, \quad a = 1,875 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{V} \text{ cm,} \quad r_{\min} = 1,326 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{V} \text{ cm.}$$

Als Beispiele für einige so berechnete Abstände benachbarter Teilchen sei folgende Tabelle angeführt²:

Substanz	Ar kondensiert	Cu	Ag	Diamant	NaCl	RbJ
Abstand zwischen	Ar—Ar	Cu—Cu	Ag—Ag	C—C	Na—Cl	Rb—J
Größe des Abstandes in 10^{-8} cm.	3,83	2,55	2,88	1,54	2,814	3,66

Könnten wir nun die Kristalle wirklich als aus starren Gebilden aufgebaut denken³, dann wäre der Durchmesser ein für allemal fest und müßte sich bei verschiedenen Kombinationen, z. B. Na in NaCl und NaJ, immer wieder finden. Diese „BRAGGSche Regel“ ist aber nur in Annäherung erfüllt, wie in Ziff. 117 näher ausgeführt werden wird. Formal kann man ja sagen, daß die „Wirkungssphären“ der Teilchen einander berühren, man hat dann aber unter Wirkungssphäre eben den Raum zu verstehen, in welchem sich das *Kraftfeld* erstreckt, und zwar bis zu einer Stelle, die auch noch von dem anderen Partner abhängt. Diese Wirkungssphären sind also auch noch durch den letzteren bestimmt.

Nach der allgemeinen Auffassung sind die Gitterabstände im Kristall definiert durch die Kräfte zwischen den Bestandteilen. Für die gesamte potentielle Energie eines Kristalls, der N_L Teilchen enthält, hat man anzusetzen

$$W = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_l \frac{A_{sl}}{r_{sl}^m} + \frac{1}{2} \sum \frac{S_{sl}}{r_{sl}^n}, \quad (241)$$

wobei die Summation über jede Kombination je zweier Gitterpunkte zu erstrecken ist. Man kann dann den Ausdruck (242) folgendermaßen umschreiben

$$W = -\frac{A'}{r^m} + \frac{S'}{r^n}, \quad (241')$$

¹ Für Ionen- oder Atomgitter, in denen also die Gitterpunkte mit verschiedenen Teilchen besetzt sind, gelten die angegebenen Formeln dann für die Minimalabstände verschiedener Teilchen, wenn man die Gitterstruktur nur nach den Gitterpunkten ohne Rücksicht auf ihre Natur beurteilt, unter Gitterabstand also den Abstand zum nächsten, evtl. ungleichnamigen Ion in der Achsenrichtung versteht, und das Molekularvolumen nicht auf ein Mol Salz, sondern auf diejenige Menge bezieht, in der im ganzen N_L Teilchen vorhanden sind.

² Ar nach F. SIMON u. CL. v. SIMSON, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 160. 1924, die anderen nach EWALD-HERMANN, Strukturbericht.

³ *Nachtrag bei der Korv.*: Für organische Kristalle s. E. MACK, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 54, S. 2141. 1932.

wo jetzt r der Abstand zwischen zwei bestimmten benachbarten Teilen, evtl. mal einer Konstante, ist und die Faktoren

$$A' = \frac{1}{2} \sum_s \sum_l A_{sl} \left(\frac{r}{r_{sl}} \right)^m, \quad S' = \frac{1}{2} \sum_s \sum_l S_{sl} \left(\frac{r}{r_{sl}} \right)^n \quad (241'')$$

nur mehr vom Gittertypus und der Natur der Bestandteile, nicht mehr von dem Gitterabstand selbst abhängen, sondern bei homogener Volumverkleinerung ungeändert bleiben. (Eine Kompression wird aber nur bei einfacheren Gittertypen eine homogene Volumänderung bedeuten.) Der Gitterabstand ist dann definiert durch

$$\left(\frac{dW}{dr} \right)_{r=r_0} = \frac{A'm}{r_0^{m+1}} - \frac{S'n}{r_0^{n+1}} = \frac{A'm}{r_0^{m+1}} \left(1 - \frac{S'n}{A'm} \frac{1}{r_0^{n-m}} \right) = 0, \quad (242)$$

$$r_0^{n-m} = \frac{S'n}{A'm}. \quad (242')$$

Hierbei ist mit GRÜNEISEN¹ vorausgesetzt, daß nur die nicht zu weit entfernten Teilchen des Kristalls aufeinander einwirken, sei es, daß die Kräfte schnell genug mit der Entfernung abnehmen, sei es, daß die Wirkungen weit entfernter Teilchen einander kompensieren (wie im Fall abwechselnd positiver und negativer Ladungen).

Die potentielle Energie des ganzen Kristalls im statischen Gleichgewicht, die Gitterenergie, d. h. die Arbeit, die man leisten muß, um den Kristall in seine Bestandteile zu zerlegen und diese unendlich weit voneinander zu entfernen und zur Ruhe zu bringen, ist durch (241) gegeben, welche Formel sich bei Eliminierung von S folgendermaßen schreiben läßt:

$$W = - \frac{A'}{r_0^m} \left(1 - \frac{m}{n} \right). \quad (243)$$

Für den Fall eines Elementes, dessen Gitter aus Atomen aufgebaut ist, z. B. ein Metall oder Diamant, ist diese Größe gleich der Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt, für einfache Salze läßt sie sich aus experimentellen Daten mittels des BORNSCHEN Kreisprozesses (s. Artikel BORN-GÖPPERT-MAYER und GRIMM-WOLFF u. ds. Handb. IX) berechnen. Bisher haben wir nur von dem Gitterabstand unter dem äußeren Druck Null gesprochen. Wenn der Druck den Betrag p hat, so ist die gesamte potentielle Energie, die in der Ruhelage ein Minimum sein muß, gegeben durch

$$W' = W_{\text{pot.}} + pV. \quad (244)$$

Der Gitterabstand ergibt sich also bei kleinen Drucken aus

$$\frac{\partial W'}{\partial r} = \frac{\partial W_{\text{pot.}}}{\partial r} + p \frac{\partial V}{\partial r} = 0. \quad (245)$$

Definiert man r so, daß $r^3 N_L = V$ ist, und nennt $W_{\text{pot.}}/N_L = w_{\text{pot.}}$ so wird

$$p = - \frac{1}{3r^2} \frac{\partial w_{\text{pot.}}}{\partial r}. \quad (245')$$

Die Kompressibilität für $T = 0$, $p = 0$ wird^{2,3}

$$\chi_0 = - \frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial p} = + \frac{9r_0}{\left(\frac{\partial^2 w_{\text{pot.}}}{\partial r^2} \right)} = \frac{N_L 9r_0^{m+3}}{A'm(n-m)}, \quad (246)$$

¹ E. GRÜNEISEN, Ann. d. Phys. Bd. 39, S. 257. 1912.

² M. BORN u. A. LANDÉ, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 20, S. 210. 1918; J. C. SLATER, Phys. Rev. Bd. 23, S. 488. 1924.

³ Manchmal wird χ_0 auch als $-\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}$ definiert, was bei höheren Drucken einen Unterschied bedingt, ebenso für (247).

ihre Änderung mit dem Druck

$$27 \frac{1}{\chi_0} \left(\frac{\partial \chi}{\partial p} \right)_{p=0} = \chi_0^2 \frac{\partial^3 w_{\text{pot.}}}{\partial r^3} - 54 \chi_0 = - \frac{81 N_L r_0^{m+3}}{A' m (n-m)} (n+m+9). \quad (247)$$

Wenn man nun experimentell folgende Größen bestimmt: Gitterabstand, Gitterenergie, Kompressibilität für kleinen Druck und die Änderung der Kompressibilität mit dem Druck, dann hat man für die vier Größen A , S , n und m folgende vier Gleichungen:

$$\frac{1}{\chi_0^2} \frac{\partial \chi}{\partial p} = - \frac{n+m+9}{3}, \quad (247')$$

$$\frac{\chi_0}{r_0^3} w_{\text{pot.}}^0 = - \frac{9}{nm}, \quad (246')$$

$$w_{\text{pot.}}^0 = - \frac{A'}{N_L} \frac{1}{r_0^m} \frac{n-m}{n}, \quad (243')$$

$$r_0^{n-m} = \frac{n}{m} \frac{S'}{A'}, \quad (242'')$$

vorausgesetzt, daß die zweigliedrige Formel (241) tatsächlich die potentielle Energie darstellt. Für Elemente sind die zugehörigen Rechnungen noch nicht durchgeführt. Bei binären Salzen, wie Steinsalz, kann man dagegen die Anziehungskräfte theoretisch berechnen, indem man mit KOSSEL annimmt, daß sie im wesentlichen von den Gesamtladungen der in den Gitterpunkten sitzenden Ionen herrühren. Zwischen zwei Ionen ist die Kraft dann durch e^2/r^2 gegeben, die Summation über alle Ionen des Gitters erfordert größere mathematische Hilfsmittel¹ (s. Ziff. 116)².

Die potentielle Energie, die von den Anziehungskräften herrührt, ergibt sich dann zu

$$-W_1 = N_L \alpha \frac{e^2}{r}, \quad (248)$$

wo α , die sog. MADELUNGSche Konstante, nur vom Gittertypus und von der Definition von r abhängt (s. auch Kap. 2, Ziff. 8) und beim gewöhnlichen kubischen Gitter (Steinsalztypus) bei unserer Definition der Gitterkonstanten gleich 1,742 ist. Hiermit ist m und A bestimmt, es fehlen nur noch die Konstanten S und n , zu deren Bestimmung die beiden Gleichungen (242'') und (246') ausreichen. CANFIELD³ hat Bedingungen aufgestellt, denen W genügen muß, damit bestimmte einfache Gittertypen stabil sind.

115. Schwingungen am Schmelzpunkt. Einen seinerzeit viel beachteten Versuch, Wärmewirkungen mit der wahren Größe von Molekülen zu verknüpfen, hat LINDEMANN⁴ angestellt. Er hat angenommen, daß das Schmelzen eines festen Körpers erfolgt, wenn die Schwingungsamplituden so groß geworden sind, daß die Oberflächen der Moleküle zusammenstoßen. Setzt man nach der klassischen Theorie die kinetische Energie im Moment des Maximalausschlages nach jeder Richtung = kT , so ergibt sich die Amplitude zu

$$x_s = \sqrt{2 \frac{kT_s}{m}} \frac{1}{2\pi\nu} = \sqrt{\frac{2RT_s}{M}} \frac{1}{2\pi\nu}. \quad (249)$$

¹ E. MADELUNG, Phys. ZS. Bd. 19, S. 524. 1918.

² Das ist noch durch die VAN DER WAALSSchen Kräfte zu ergänzen, s. Artikel BORN-GÖPPERT-MAYER.

³ R. H. CANFIELD, Phys. Rev. Bd. 35, S. 530. 1930.

⁴ F. A. LINDEMANN, Phys. ZS. Bd. 11, S. 609. 1910.

s bezieht sich dabei auf den Schmelzpunkt. Empirisch erhält man für viele Metalle, wenn man ein kubisch flächenzentriertes Raumgitter annimmt, folgende Beziehung zwischen Schmelzpunkt T_s und $r_{\min} = a/\sqrt{2}$:

$$r_{\min} = \frac{2,06 \cdot 10^{12}}{\sqrt[3]{N_L}} 2^{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{T_s}{M}} \frac{1}{\nu}. \quad (249')$$

Durch Division bekommt man hieraus

$$\frac{x_s}{r_{\min}} = 0,075.$$

Nach der LINDEMANNschen Deutung würde das also heißen, daß bei einer Amplitude, die gleich 0,075 des Abstandes nächstbenachbarter Atome ist, Zusammenstoß erfolgt, oder daß von dem Zwischenraum zwischen zwei Atomen der Bruchteil 0,92 von den Atomkugeln eingenommen ist. Entsprechend gilt für die Alkalihalogenide (Steinsalztypus)

$$r_{\min} = \frac{4,23 \cdot 10^{12}}{\sqrt[3]{2N_L}} \sqrt{\frac{T_s}{M}} \frac{1}{\nu}, \quad \frac{x_s}{r_{\min}} = 0,52. \quad (249'')$$

Bei dieser Auffassung¹ wird aber nicht deutlich, warum bei tiefer Temperatur überhaupt die Atomoberflächen einander nicht berühren. Die empirischen Formeln (249') und (249'') werden wahrscheinlich eher auf einem Zusammenhang der Energiegröße $\frac{m}{2} (2\pi\nu)^2 r_{\min}^2$ mit der Schmelzwärme beruhen und daher den Charakter der TROUTONSchen Regel $\frac{\text{Schmelzwärme}}{T} = \text{konst.}$ haben.

β) Salzkristalle.

116. Die Natur der Kräfte. Bei den streng polar gebauten Salzen, als deren extreme Vertreter die Alkalihalogenide gelten können, sitzen in den Gitterpunkten Ionen, die abwechselnd entgegengesetzt geladen sind. Als Anziehungskräfte kommen daher in erster Linie die COULOMBSchen zwischen diesen Überschlußladungen in Betracht. Sie ergeben als Potential des ganzen Gitters auf ein bestimmtes Ion für Salze der Formel MX einen Ausdruck von der Form $\varphi = -\frac{\alpha e^2}{r_0}$, wo r_0 irgendeine Dimension im Gitter und α charakteristisch für den betreffenden Gittertypus ist. Die Berechnung dieser Konstanten α findet man im Artikel BORN-GÖPPERT-MAYER. Nach außen hin kompensieren sich infolge der guten Durchmischung entgegengesetzter Ladungen deren Wirkungen so stark, daß das Potential sehr schnell, nämlich nach dem Gesetz $e^{-\frac{r}{r_0}}$ in größeren Entfernungen abnimmt. Doch haben BORN und MAYER² gezeigt, daß zu diesen Kräften die VAN DER WAALSSchen Kräfte Ziff. 86 (s. auch Artikel BORN-GÖPPERT-MAYER) wesentlich dazukommen.

Die historische Entwicklung unserer Kenntnis der Gesetze der Abstoßungskräfte, die zuerst an den Kristallen erfolgt ist, ist schon in Ziff. 80 besprochen worden.

Hält man an dem (3), Ziff. 6, entsprechenden Ansatz

$$W = -\frac{N_L Z^2 e^2 \alpha}{2 r} + \frac{S'}{r^n} \quad (250)$$

¹ Diese Rechnung identifiziert die in der Schwingungsgleichung auftretende Masse mit der Molekülmasse, was falsch ist. Siehe auch Artikel BORN-GÖPPERT-MAYER.

² M. BORN u. J. E. MAYER, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 1. 1932.

fest (Z Ladung der beiden Ionen in Elektroneneinheiten), so kann man die Schlüsse auf n streng ziehen (BORN und LANDÉ). Man findet aus der gemessenen Kompressibilität und dem gemessenen Gitterabstand folgende Tabelle¹:

Tabelle 90. Exponent des Abstoßungsgliedes im Potential, erschlossen aus der Kompressibilität (und deren Änderung mit dem Druck nach SLATER).

Stoff	n			
	F	Cl	Br	J
Li . . .	5,9 (14,3)	8,0 (11,9)	8,7 (12,8)	—
Na. . .	—	9,1 (9,8)	9,5 (9,5)	—
K . . .	7,9 (8,9)	9,7 (6,5)	10,0 (7,1)	10,5 (6,8)
Rb . . .	—	—	10,0 (6,2)	11,0 (6,8)

BORN hat daraus auf einen Durchschnittswert von 9 geschlossen (mit Ausnahme der Lithiumsalze). Die Abhängigkeit der Kompressibilität vom Druck stimmt aber nicht mit dem einfachen Energieansatz überein. Berechnet man nämlich n nach (247), Ziff. 114, so erhält man die eingeklammerten Zahlen. In den nach Formel (243'), Ziff. 114, berechneten Gitterenergien kommen kleine individuelle Unterschiede der n -Werte nicht merkbar zum Ausdruck, denn das Glied mit $1/n$ beträgt bei $n = 9$: 12%, folglich bedeutet eine Änderung des n um 10% nur eine Änderung der Gitterenergie um 1,2%. Dagegen folgt die Unzulänglichkeit von (243'), Ziff. 114, auch aus der Gitterenergie von anderen Salzen, deren Betrag den durch die COULOMBSchen Anziehungskräfte allein bedingten Wert $\frac{N_L \alpha e^2}{r}$ übersteigt und daher die Anwesenheit anderer Anziehungskräfte neben den von den Gesamtladungen herrührenden COULOMBSchen erfordert (Deformationsenergie nach FAJANS² oder VAN DER WAALSSche Kräfte). Näheres s. ds. Handb., Artikel BORN-GÖPPERT-MAYER und GRIMM-WOLFF.

Dieser Mangel an Übereinstimmung der nach (247') und (246') berechneten Zahlen ist aber nicht überraschend. Wie schon in Ziff. 80 und 82 besprochen, ist das wahre Abstoßungsgesetz komplizierter und enthält eine e -Potenz. Da (241') nur zwei verfügbare Konstanten hat, S und n , kann man nur zwei der vier Größen von Ziff. 114 W_0 , r_0 , χ_0 , $\partial\chi_0/\partial p$ anpassen. Wählt man r_0 und χ_0 , so wird W_0 ein wenig, dagegen $\partial\chi_0/\partial p$ beträchtlich geschädigt, da mit der Ordnung des Differentialquotienten $\partial^3 W/\partial r^3$ seine Empfindlichkeit gegen das genaue Kraftgesetz steigt.

BORN und MAYER haben als Anziehungsenergie wie erwähnt die COULOMBSche und Dispersionsenergie, als Abstoßungsenergie den in Ziff. 82 gegebenen Ansatz, endlich, unabhängig vom Abstand, die Nullpunktsenergie in die Gesamtenergie mit sehr gutem Erfolg eingesetzt.

In formal etwas anderer Weise als es die obige, von BORN³ und MADELUNG⁴ zuerst konsequent durchgeführte Auffassung tut, stellt J. J. THOMSON und seine Schülerin WOODWARD⁵ die Kräfte dar. Während man nach der ersten Auffassung das Kaliumion, das aus dem Kaliumatom durch Abgabe seines Valenzelektrons, also durch Abbau bis zur Argonschale, entstanden ist, und das Chlorion, das durch Aufnahme dieses Elektrons in seine ursprünglich nur 7 Elektronen

¹ J. C. SLATER, Phys. Rev. Bd. 23, S. 488. 1924.

² K. FAJANS, Naturwissensch. Bd. 11, S. 165. 1923.

³ M. BORN u. A. LANDÉ, Berl. Ber. 1918, S. 1048; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 20, S. 210. 1918; M. BORN, ebenda Bd. 20, S. 230. 1918; Bd. 21, S. 13. 1919. Weitere Literatur im Artikel BORN-GÖPPERT-MAYER.

⁴ E. MADELUNG, Phys. ZS. Bd. 19, S. 524. 1918; früher schon bei APPELL.

⁵ J. J. THOMSON, Phil. Mag. Bd. 43, S. 721. 1922; Bd. 44, S. 657. 1922; I. WOODWARD, ebenda Bd. 45, S. 882. 1923.

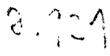
enthaltende Argonschale diese vervollständigt hat, als Ganzes behandelt, setzen die zuletzt genannten Forscher in die Gitterpunkte einerseits das Kaliumion, andererseits das Chlorion nur mit seinen zwei ersten Schalen, während sie die durch Aufnahme des Kaliumvalenzelektrons auf die Zahl 8 gebrachten äußeren Chlorelektronen als Würfel behandeln, der den Chlorrest umgibt; sie ermitteln dessen Größe durch ebensolche Gleichgewichtsbetrachtungen, wie den Abstand der Ionen (Ziff. 6). Um stabile Gleichgewichtslagen zu erzielen, müssen sie dabei zwischen den Atomresten und den Elektronen noch Abstoßungskräfte einführen, die sie in der Form $\frac{e^2 Z_1 Z_2}{r^3} c$ ansetzen. Da hierbei drei Konstanten zur Verfügung stehen (nämlich die Koeffizienten c der Abstoßungskräfte zwischen den Elektronen und dem Anionenrest, zwischen den Elektronen und dem Kation und zwischen dem Anionenrest und Kation), gelingt es, aus den Gitterabständen und der Kompressibilität widerspruchsfrei die Konstanten zu ermitteln¹.

117. Absolute Ionengrößen. Die in Ziff. 80 besprochenen Überlegungen von BORN und LANDÉ haben, auf das ebene BOHRsche Modell gestützt, absolute Dimensionen der Ionen benutzt. Mit dem statischen Würfelmodell haben dann FAJANS und HERZFELD² unter Mitberücksichtigung einer Energie $\sim 1/r^5$ (zwischen Überschubladung und Elektronenhülle des anderen Ions) absolute Würfeldimensionen berechnet; diese Rechnungen sind von GRIMM und WASSERMANN³ auf zweiwertige Ionen ausgedehnt worden, während die in Ziff. 79 genannten Arbeiten dasselbe für die dort genannten Modelle leisten. Diese Auffassung ergibt, daß die wahre Größe der Ionen nur einen Teil ($\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$) des Zwischenraums zwischen den Ionenmittelpunkten ausfüllt.

Andererseits haben die Modellrechnungen von FERMI, HARTREE, JAMES und BRINDLEY, die in Ziff. 11 und 12 erwähnt sind, die wahre Verteilung der Ladungen nach der Wellenmechanik ergeben, die von den dort genannten Streuungsversuchen an Röntgenstrahlen⁴ und Elektronen gut bestätigt sind⁵. Doch ergeben die letzteren, daß die Elektronenhüllen, die sich ja im Prinzip bis ins Unendliche erstrecken, *praktisch* im Zwischenraum zwischen den Ionen auf sehr geringe Dichte herabsinken.

Noch ist aber — mit Ausnahme der in Ziff. 82 behandelten PAULINGschen Arbeit — kein direkter Zusammenhang zwischen diesen wahren Größen der Elektronenverteilung und den Abstoßungskräften hergestellt, und so sind Radien angegeben worden, aus denen sich die Gitterabstände additiv zusammensetzen lassen, obwohl Abweichungen von der Additivität sehr merklich sind.

Wie im Artikel GRIMM und WOLFF ausführlich besprochen, hat zuerst BRAGG⁶ Radien für diesen Zweck bestimmt, doch sind seine Zahlen ohne tiefere Bedeutung, da er auf den Ionisationszustand des Atoms keine Rücksicht nimmt.

Die ausführlichsten Tabellen solcher Radien sind in neuerer Zeit durch GOLDSCHMIDT⁷, der sich auf ein sehr großes Material stützt, und PAULING⁸ gegeben worden, der auch die Abweichungen von der Additivität auf die Wechselwirkung mit der Abstoßung der übernächsten Ionen (d. h. derjenigen derselben Art) zurückführt (s. auch Kap. 6, Ziff. 7). 

¹ S. auch F. HABER, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 13, S. 117. 1911; Berl. Ber. 1919, S. 506, 990.

² K. FAJANS u. K. F. HERZFELD, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 309. 1920.

³ H. G. GRIMM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 98, S. 370. 1921; H. GRIMM u. H. WOLFF, ebenda Bd. 119, S. 254. 1926.

⁴ S. auch Nachtrag zu Anm. 6, S. 248.

⁵ Nachtrag bei der Korr.: Für Neon s. W. E. BLEICK, Diss. Johns Hopkins Univ. 1933.

⁶ W. L. BRAGG, Phil. Mag. Bd. 40, S. 169. 1920.

⁷ V. M. GOLDSCHMIDT, Trans. Faraday Soc. Bd. 25, S. 253. 1929.

⁸ L. PAULING, ZS. f. Krist. Bd. 67, S. 377. 1928.

118. Zusammenhang zwischen Größe der Ionen und der Edelgase. Auf diesen Zusammenhang ist zuerst von BRAGG¹ hingewiesen worden, der seine aus Kristallen geschätzten Ionenradien (s. Ziff. 117) zur Interpolation der Größe des Edelgases, das zwischen Ionen gleicher Struktur liegt (Ne zwischen F⁻ und Na⁺), angewandt hat; RANKINE² hat diese Zahlen mit den aus der inneren Reibung folgenden verglichen und die letzteren wesentlich höher gefunden. WESTPHAL³ hat das darauf zurückgeführt, daß die Abstoßungskraft zwischen den Molekülen nicht Annäherung bis zur „Berührung“ gestattet. GRIMM⁴ hat die von FAJANS und HERZFELD (Ziff. 117) als „wahre Würfelgrößen“ für Ionen berechneten Zahlen für das dazwischenliegende Edelgas interpoliert. HERZFELD⁵ hat berechnet, daß nach Extrapolation zwischen K⁺ und Cl⁻ und unter Annahme einer Abstoßung $\sim 1/r^9$ zwei Argonatome sich unter dem Einfluß der Temperaturbewegung auf 4,91 Å nähern sollten, während die innere Reibung etwa die Hälfte ergibt. Die größere Annäherung kann teilweise auf die VAN DER WAALSSchen Kräfte zurückgeführt werden, ist aber nicht vollständig erklärlich.

WASASTJERNA⁶ hat die Interpolation präzisiert, indem er die Polarisierbarkeit proportional dem Ionen- oder Atomvolumen setzt (Ziff. 70): $\alpha \propto d_0^3$, und LENNARD-JONES⁷ wendet das für den Durchmesser an, der aus dem Kraftgesetz (197), Ziff. 94, berechnet ist. Er geht dann folgendermaßen vor: Für Neon und Argon ist nach Ziff. 94 aus der Zustandsgleichung der Gase eine Reihe zusammengehöriger Werte von S , n bekannt; S für die Wechselwirkung von gleichen Ionen wird berechnet aus den Konstanten des entsprechenden Edelgases:

$$S_2 = \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)^{n/3} S_1 \quad (\text{es wäre korrekter, } n-1 \text{ statt } n \text{ zu nehmen}).$$

Für die Wechselwirkung zweier verschiedener Ionen derselben Struktur (Cl⁻—K⁺) wird nach (198), Ziff. 94, gesetzt

$$2S_{1,2}^{1/n} = S_1^{1/n} + S_2^{1/n}.$$

Dann ergibt sich die folgende Tabelle, die nach der Formel

$$W = -\frac{\alpha e^2}{r} + \frac{\gamma_1 S_1 + \gamma_{12} S_{12} + \gamma_2 S_2}{r^n}, \quad \frac{\partial W}{\partial r} = 0$$

berechnet ist, wo die γ von n und der Gitterstruktur abhängige Zahlenkonstanten sind.

Tabelle 91. Berechnete Gitterabstände für verschiedene Abstoßungsgesetze nach LENNARD-JONES.

r in Å ber.	$n = \infty$	14	10	9	r beob.
NaF	2,56	2,41	2,30	2,20	2,310
MgO	2,66	2,29	2,10	1,93	2,09
KCl	3,32	3,32	3,24	3,13	3,138
CaS	3,48	3,18	2,98	2,77	2,77

Die fettgedruckten Werte geben die beste Übereinstimmung.

Für Krypton- und Xenonstruktur, für die die Gasrechnungen wegen des Fehlens der Experimente unmöglich sind, schließt LENNARD-JONES aus Kristall-

¹ W. L. BRAGG, Phil. Mag. Bd. 40, S. 169. 1920.

² A. O. RANKINE, Phil. Mag. Bd. 40, S. 516. 1920.

³ W. H. WESTPHAL, ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 254. 1920.

⁴ H. G. GRIMM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 98, S. 390. 1921.

⁵ K. F. HERZFELD, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 19, S. 259. 1922.

⁶ J. WASASTJERNA, Comm. Fenn. Bd. 1, Nr. 38. 1923. *Nachtrag bei der Korr.*: Ebenda Bd. 6, Nr. 21, 22. 1932.

⁷ J. E. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 106, S. 709. 1924; Bd. 107, S. 157. 1924; Bd. 109, S. 584. 1925; J. E. LENNARD-JONES u. P. A. TAYLOR, ebenda S. 476; J. E. LENNARD-JONES, Kap. X in R. H. FOWLER, Statistical Mechanics. Cambridge 1929.

kompressibilitäten auf $n = 9$ bzw. 10, endlich für Wechselwirkung zwischen Ionen verschiedener Struktur auf zwischenliegende Werte. Die Resultate für Gitterabstände und Kompressibilitäten gibt Tabelle 93, in der die zugehörigen S -Werte aus Tabelle 71 (mit $S = 816 \cdot 10^{-83}$ für Krypton, $6214 \cdot 10^{-91}$ für Xenon), die n aus Tabelle 92 entnommen sind.

Tabelle 92. n -Werte für Wechselwirkung von Ionen.

Schale gegen	L	M	N	O	Schale
L (Neon)	10	9	9	10	
M (Argon)	9	8	8	9	
N (Krypton)	9	8	9	9	
O (Xenon)	10	9	9	10	

Tabelle 93. Vergleich berechneter Gitterabstände und Kompressibilitäten nach LENNARD-JONES.

Salz	NaF	NaCl	NaBr	NaJ	KF	KCl	KBr	KJ
d ber. } Å	2,30	2,85	2,99	3,19	2,63	3,13	3,24	3,47
d beob. } Å	2,31	2,81	2,97	3,23	2,66	3,14	3,28	3,52
$\chi \cdot 10^{12}$ } ber.		3,88	4,51	5,18		6,23	7,92	8,17
} beob.		4,20; 4,3	5,08; 5,3	7,1		5,63; 5,2	6,70; 6,4	8,54; 8,8

Salz	RbF	RbCl	RbBr	RbJ	CsF	CsCl	CsBr	CsJ
d ber. } Å	3,37	3,24	3,43	3,58	2,97	4,21	4,34	4,56
d beob. } Å	3,66	3,27	3,42	3,65	3,00	4,12; 4,30	4,29	4,56
$\chi \cdot 10^{12}$ } ber.		8,10	7,72	9,26		7,71	8,58	9,31
} beob.		7,3	7,94; 8,2	9,58; 9,3		5,9	7,0	9,3

Die Übereinstimmung ist meistens gut; wieso die vorher erwähnte Schwierigkeit der HERZFELDSchen Rechnung hier nicht auftritt, ist nicht zu sehen. Mit den korrigierten Zahlen der Ziff. 95 ist die Rechnung noch nicht durchgeführt.

γ) Homöopolare und Metallkristalle.

119. Homöopolare Kristalle. Die Verdampfungswärme homöopolarer Kristalle hat LONDON auf Grund seiner Berechnung der Dispersionskräfte (VAN DER WAALSsches a) behandelt (Ziff. 89, Tab. 68). Aus dem Kraftgesetz, das aus der Zustandsgleichung des Dampfes folgt, hat LENNARD-JONES die entsprechende Größe für die Edelgase bestimmt (Ziff. 95, Tab. 73). BORN und KORNFELD¹ hatten früher die Verhältnisse bei den kristallisierten Halogenwasserstoffen unter der Annahme von Dipolanziehung zu verstehen gesucht.

120. Metallkristalle. HABER² hat versucht, die Auffassung durchzuführen, daß die zahlreichen Metalle, die ein flächenzentriertes Gitter haben, in Wirklichkeit ebenso aufgebaut seien wie die Salze vom Natriumchloridtypus, in welchem die Kationen sowohl als die Anionen ein solches flächenzentriertes Gitter bilden. An Stelle der Anionen sollen im Metall Elektronen (die Valenzelektronen) treten, an Stelle der Kationen der positive Atomrest. Formal läßt sich dann auf ein Metall der gleiche Ansatz von Ziff. 6 und 114 anwenden wie auf diese Salze. Aus den Kompressibilitäten, die allerdings nicht an Einkristallen, sondern an dem gewöhnlichen mikrokristallinen Material gemessen sind, versucht HABER

¹ M. BORN u. H. KORNFELD, Phys. ZS. Bd. 24, S. 121. 1923; H. KORNFELD, ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 27. 1923. Dort auch Berechnung von Quadrupolgittern.

² F. HABER, Berl. Ber. 1919, S. 506, 990.; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 13, S. 1117. 1911. Siehe auch Kap. 2, Ziff. 9ff.

den Exponenten der Abstoßungsfunktion n zu berechnen. Tabelle 94 ist mit seinen Zahlen berechnet.

Tabelle 94. Abstoßungskräfte und Gitterenergie in Metallkristallen nach HABER.

	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Fl
n aus der Kompressibilität	2,44	2,90	3,18	3,64	3,62	8,0	9,0	7,0
Aus n berechnete „Gitterenergie“ . . .	6,51	5,69	5,04	5,02	4,68	11,73	10,50	8,56
Gefundene „Gitterenergie“ = Verdampfungs- + Ionisierungswärme	—	5,87	5,13	4,88	4,56	10,69	10,17	$8,71 \cdot 10^{12}$ Erg/Mol

THOMSON (l. c.) hat, anscheinend ohne die HABERSchen Untersuchungen zu kennen, ähnliche Vorstellungen entwickelt. Er untersucht, wie man etwa bei einwertigen Metallen um die Atomreste ein Gitter von gleichviel Elektronen so legen kann, daß kubische Symmetrie herauskommt. Neben anderen ergibt sich auch die HABERSche Anordnung. Die Abstoßungskraft zwischen Elektron und Rest setzt er wieder $\frac{e^2}{r^3} c$, legt also den Exponenten fest. Er benutzt die Kompressibilitäten, um zwischen den verschiedenen denkbaren Werten der Koeffizienten α der Anziehungskräfte, d. h. zwischen den verschiedenen Gitteranordnungen der Elektronen, zu entscheiden und findet nur bei einer Anordnung mit dem Ion im Mittelpunkt eines Würfels von acht Elektronen für α Übereinstimmung mit der Erfahrung:

	Li	Na	N	Rb	Cs
χ^{-1} exp. . .	0,114	0,065	0,032	0,025	0,016
χ^{-1} ber. . .	0,14	0,068	0,03	0,022	0,016

} $\cdot 10^{12}$

Das hängt damit zusammen, daß umgekehrt HABER den Exponenten der Abstoßungskräfte nahezu drei gefunden hat. Nach außen hin würde die Anziehungsenergie wieder proportional $e^{-\frac{r}{r_0} A}$ abnehmen.

Diese Auffassung scheidet aber daran, daß erstens keine ruhenden Elektronen in den Gitterpunkten röntgenographisch erkennbar sind (zuerst von DEBYE und SCHERRER¹ an Lithium gezeigt), zweitens diese Lagen dynamisch instabil sind, drittens die Theorie der metallischen Leitfähigkeit eine andere Verteilung der freien Elektronen lehrt (s. Artikel SOMMERFELD).

GRÜNEISEN² hat seinerzeit, formal geleitet durch die Analogie mit dem VAN DER WAALSSchen Ansatz, die potentielle Energie der Anziehung in Metallen proportional $\propto \frac{1}{r^3} \propto \frac{1}{V}$ gesetzt, ohne sich auf eine Erklärung über deren Natur einzulassen. FRENKEL³ hat versucht, die Anziehungskräfte in (flüssigen) Metallen dadurch zu erklären, daß er die Atome als vollkommen durchdringlich auffaßt. Betrachtet man ein Atom als bestehend aus positivem Kern und umlaufenden Elektronen, die man im Mittel durch eine gleichmäßig negativ geladene Vollkugel von der Größe des Atoms ersetzt (also eine Art Umkehrung des alten THOMSONSchen Modells), so haben nur diejenigen Atome, die teilweise einander überlappen, eine gegenseitige potentielle Energie.

¹ Unveröffentlicht. Nach F. HABER, Berl. Ber. 1919, S. 990.

² E. GRÜNEISEN, Ann. d. Phys. Bd. 39, S. 257. 1912.

³ J. FRENKEL, Phil. Mag. Bd. 33, S. 297. 1917.

In einer späteren Arbeit hat FRENKEL¹ den Zusammenhalt der Metalle darauf zurückgeführt, daß die Elektronen mehrere Atome gemeinsam auf geschlungenen Bahnen umfahren, im Anschluß an eine zu dieser Zeit vertretene Theorie der homöopolaren Valenz.

SLATER² hat für einwertige Metalle das Problem vom Standpunkt der Wellenmechanik angegriffen, indem er als Gitterenergie die gegenseitige Störungsenergie der Atome berechnet. Die Eigenfunktion des ganzen Gitters, die gestörte Eigenfunktion, setzt er dabei angenähert aus einer endlichen Anzahl gut angepaßter ungestörter Funktionen zusammen. Als solche eignen sich für ein stark gedehntes Gitter nach HEISENBERG Funktionen, die aus Produkten von Eigenfunktionen ungestörter Atome bestehen. Für das normale Gitter dagegen ist der BLOCHSche Ansatz besser, der aus einer Überlagerung von durch den ganzen Kristall durchgehenden de Broglie-Wellen besteht, deren Amplitude sich im Raum periodisch ändert (Periode die Gitterkonstante). Der BLOCHSche und der HEISENBERGSche Ansatz hängen linear zusammen. SLATER zeigt, daß sich sogar das einzelne Molekül H_2 durch eine BLOCHSche Funktion gut darstellen läßt. Er vereinfacht zuerst auf einen linearen Kristall (Atomkette) und bespricht den Einfluß der „polaren“ Zustände, in welchen an manchen Atomen zwei, an anderen kein Elektron sitzt. Während diese für die Leitfähigkeit verantwortlich sind, haben sie nach SLATER auf die Energie keinen Einfluß, da sie zu selten sind (etwa 1%). Auch bei H_2 hatten wir in Ziff. 81 über sie nicht gesprochen, da LONDON und HEITLER ihre Einflußlosigkeit bewiesen hatten. Nun hatte SLATER allgemein gezeigt, daß sich die Energie W nach der beschriebenen Methode aus den Gleichungen berechnet:

$$\sum_k (H_{jk} - \delta_{jk} W) a_{jk} = 0, \quad (\delta_{jj} = 1, \delta_{jk} = 0 \text{ für } j \neq k) \quad (251)$$

wo die a die Koeffizienten der ungestörten Eigenfunktionen in der Darstellung der gestörten sind. Betrachtet man nun nur Zustände mit Gesamtspin Null, so lassen sich die Zustände aufbauen ausgehend von einem solchen, wo die N Atome abwechselnd entgegengesetzten Spin haben, indem man in p Paaren benachbarter Atome jeweils die beiden zugehörigen Atome vertauscht. Diese Zustände können aus p Zuständen mit $p - 1$ Paaren entstehen und können $N - 3 - 5p$ Zustände mit $p + 1$ Paaren liefern. Es ergibt sich, daß

$$H_{pp} = (N - 1) E_{11} - 2p E_{12}, \quad H_{p, p \mp 1} = -E_{12} \quad [(146), (146'), \text{Ziff. 81}] \quad (252)$$

ist. (251) wird dann

$$-E_{12} p a_{p-1, p} + [(N - 1) E_{11} - 2p E_{12} - W] a_{pp} - E_{12} (N - 3 - 5p) a_{p, p+1} = 0. \quad (253)$$

Daraus folgt nach einiger Rechnung

$$W' = (N - 1) E_{11} + 0,290 (N - 3) E_{12}.$$

Im dreidimensionalen Gitter hat E_{11} , die COULOMBSche Wechselwirkung, einen verhältnismäßig größeren Zahlenfaktor.

Die Wirkung der übernächsten Atome ist teilweise entgegengesetzt. In der Anwendung auf Natrium stellt sich heraus, daß die COULOMBSche Anziehung E_{11} gegenüber den homöopolaren Austausch- (Valenz-) Kräften überwiegend ist. Die Zahlenwerte sind nicht genau ermittelt, doch scheint das Energieminimum in-

¹ J. FRENKEL, ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 214. 1924; s. auch ältere Überlegungen von C. A. KNORR, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 129, S. 109. 1923; W. NERNST, ZS. f. angew. Chem. Bd. 36, S. 453. 1923.

² J. S. SLATER, Phys. Rev. Bd. 35, S. 509. 1930.

folge des abwechselnden Vorzeichens der Wirkung entfernterer Atome sehr flach (hohe Kompressibilität).

Ob die Zahl der freien Elektronen wirklich so gering ist oder ob die Annäherungsmethode die Erleichterung der Bildung „polarer“ Zustände durch Polarisation der Nachbarn unberücksichtigt läßt¹, ist wohl noch nicht sicher².

Der Referent hat, an Vorstellungen von BETHE³ anknüpfend, in unveröffentlichten Rechnungen versucht, als Anziehungskräfte diejenigen zwischen einem Gitter positiver Ionen und einem gleichmäßig verteilten Elektronengas anzusetzen, was für ein raumzentriertes Gitter als Potential ergibt

$$-1,423 N_L \frac{e^2}{r}. \quad (r \text{ Würfelseite})$$

Als Abstoßungsenergie wurde die Nullpunktenergie des Elektronengases angesetzt (siehe Artikel SOMMERFELD)

$$\frac{4\pi}{3} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{5}{3}} \frac{\hbar^2 N_L}{m} \left(\frac{N_L}{V}\right)^{\frac{2}{3}},$$

was auch einer Bemerkung SLATERS entspricht.

Zwar ergibt das einen kleinen Abstoßungsexponenten (Tabelle 94), doch ist der Absolutwert der Energie 2- bis 3mal zu klein, falls man den Elektronen das ganze Gitter zur Verfügung stellt; allerdings hat man dann nach BETHE noch eine Anziehung infolge des Eindringens in die Schalen hinzuzunehmen.

¹ K. F. HERZFELD, Phys. Rev. Bd. 29, S. 701. 1927.

² Nachtrag bei der Korr.: E. WIGNER u. F. SEITZ, Phys. Rev. Bd. 43, S. 804. 1933.

³ H. BETHE, Ann. d. Phys. Bd. 87, S. 55. 1928.

Kapitel 2.

Beziehungen zwischen Molekülbau und Kristallbau.

Von

R. DE L. KRONIG, Groningen.

Mit 23 Abbildungen.

A. Atomanordnung, Atomkräfte und Aggregatzustand.

1. **Historisches.** Die atomistische Auffassung der Materie, die schon im Altertum einen Lieblingsgegenstand philosophischer Spekulationen gebildet hatte, erhielt bekanntlich zuerst eine wissenschaftliche Begründung durch die Erfahrungstatsachen der Chemie. Die Existenz zweier Arten chemischer Stoffe, Elemente und Verbindungen, sowie die Gesetze der konstanten und multiplen Verhältnisse, nach denen die Verbindungen aus den Elementen entstehen, fanden mit Hilfe jener Vorstellung eine zwanglose Deutung. Während man sich jedes der Elemente als aus kleinsten identischen Teilchen, den *Atomen*, bestehend dachte, sollten in den Verbindungen die Atome verschiedener Elemente zu gleichartigen Gruppen, den *Molekülen*, zusammentreten. Über die Natur der Kräfte, welche für die Stabilität solcher Gruppen verantwortlich gemacht werden müssen, wagte man vorerst keine Vermutungen zu äußern und bezeichnete sie darum als *chemische Kräfte*.

Durch die Gesetze der Elektrolyse wurde man dazu geführt, die atomistische Auffassung auch auf die elektrische Ladung zu erstrecken. Diese Hypothese erhielt eine Stütze durch die Untersuchungen über elektrische Entladungen in verdünnten Gasen. Dort begegnete man negativ geladenen Korpuskeln, die bei gleicher Ladung wie die elektrisch geladenen Atome oder *Ionen*, welche nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation in den Elektrolyten als Stromträger auftreten, eine mehrere tausendmal so kleine Masse haben. Man sah in ihnen deshalb die von Materie im gewöhnlichen Sinne freien Elementarteilchen der negativen Elektrizität und nannte sie *Elektronen*. Die negativen Ionen in den elektrolytischen Leitern konnten hiernach als Atome aufgefaßt werden, die sich mit einem oder mehreren Elektronen „chemisch“ verbunden haben. Da es nicht gelang, positive Elementarteilchen ähnlich wie die Elektronen von den Atomen der Materie zu isolieren, betrachtete man die positiven Ionen als Atome, die ein oder mehrere Elektronen verloren haben.

Hiermit war aber die Vorstellung vom Atom als einem unteilbaren Gebilde aufgegeben. Der neue Gedanke, nach dem die Elektronen als Bausteine der Atome auftreten sollten, erwies sich in der Folge bei der theoretischen Behandlung der verschiedenartigsten Phänomene als außerordentlich fruchtbar. So wurden

die Dispersionserscheinungen auf Grund der MAXWELLSchen Theorie verständlich, wenn man annahm, daß im Atom an Gleichgewichtslagen gebundene Elektronen unter dem Einfluß der einfallenden Lichtwelle in erzwungene Schwingungen versetzt werden. Mit Hilfe derselben Vorstellung ließ sich auch die Aufspaltung der Spektrallinien durch ein Magnetfeld in den einfachsten Fällen quantitativ deuten. Schließlich gelang es sogar, aus der Streuung der Röntgenstrahlen bei den leichteren Elementen die Zahl der Elektronen im Atom angenähert zu bestimmen.

In den eben erwähnten Untersuchungen wurde über die Natur der positiven Ladung im Atom geschwiegen, die ja anwesend sein muß, um das Atom elektrisch neutral zu machen. Mittels der Versuche über die Streuung von α -Strahlen konnte der Nachweis erbracht werden, daß diese Ladung beinahe punktförmig konzentriert und praktisch mit der Gesamtmasse des Atoms verbunden sein muß, weswegen man sie als *Atomkern* bezeichnete. Auch eine Abschätzung der Kernladungszahl, d. h. der Zahl der positiven Elementarladungen im Kern, wurde durch diese Versuche ermöglicht. Sie ergab sich etwa gleich der Ordnungszahl des betreffenden Atoms, d. h. gleich seiner Rangnummer im periodischen System der Elemente, in Übereinstimmung mit der obenerwähnten Bestimmung der Anzahl der Elektronen im neutralen Atom, die ja gleich der Anzahl der positiven Elementarladungen sein muß.

Die BOHRsche *Atomtheorie* brachte die Idee des Kernatoms mit der *Quantentheorie* in Verband. Sie rechtfertigte diesen Schritt durch die Erfolge, die sie vor allem bei der Deutung der Atomspektren erzielte, deren allgemeine qualitative Züge sie vorzüglich wiederzugeben vermochte. Dabei wurde nicht nur die ungefähre Gleichheit von Kernladungszahl und Ordnungszahl bestätigt, sondern deren genaue Übereinstimmung erwiesen. In ihrer Weiterentwicklung zur *Quantenmechanik* gelang es, dem Verhalten der Atome und Moleküle einen quantitativen Ausdruck zu geben.

Durch die Auffassung des Atoms als ein elektrisches Gebilde wurde auch die Natur der chemischen Kräfte in ein neues Licht gerückt. Sie mußten als Auswirkung ebenderselben Elementargesetze erscheinen, welche alle anderen Eigenschaften der Atome regeln. Die früher übliche prinzipielle Scheidung zwischen den chemischen Kräften und den Kohäsionskräften, die den Zusammenhalt der Materie im festen und flüssigen Zustand bewirken, wurde damit hinfällig. In der Tat haben eine ganze Reihe typisch chemischer Begriffe, wie z. B. die Begriffe der Valenz und der Bindungsart, hierdurch nicht nur eine rein physikalische Deutung, sondern in manchen Fällen sogar eine Verfeinerung gefunden, welche es ermöglicht, die mannigfachen Ausnahmen dem Verständnis näherzubringen.

2. Die Grenzen des Molekülbegriffs¹. Das *isolierte Atom* als ein quantenmechanisches System, das aus einem Atomkern und einem oder mehreren Elektronen besteht, ist ein genau präziserter Begriff. Die Quantenmechanik lehrt, daß es in Übereinstimmung mit den Postulaten der BOHRschen Atomtheorie in ihrer ursprünglichen Form im allgemeinen eine Reihe diskreter Zustände, die stationären Zustände, besitzt. Sie erlaubt, für jeden Zustand die physikalischen Größen, wie Energie, Drehimpuls, magnetisches Moment usw., wenigstens abgesehen von Schwierigkeiten rein mathematischer Art, zu berechnen. Bringt man mehrere Atome in bestimmten stationären Zuständen zusammen, so kann man auch ihre gegenseitige Beeinflussung quantenmechanisch verfolgen. Dabei zeigt sich, daß in manchen Fällen die Atome zu einem System zusammentreten

¹ Siehe auch Kap. 1, Ziff. 2 bis 4.

können, in dem eine stabile Gleichgewichtskonfiguration der Kerne besteht. Dann haben wir offenbar ein *isoliertes Molekül* vor uns, das ebenso wie die Einzelatome in seinen Eigenschaften der theoretischen Behandlung zugänglich ist. Ein Beispiel sind zwei H-Atome im tiefsten stationären Zustand, dem Grundzustand, aus denen in Übereinstimmung mit der Erfahrung nach der zuerst von HEITLER und LONDON¹ durchgeführten, in Ziff. 8 näher zu besprechenden Rechnung ein H₂-Molekül entstehen kann, während zwei He-Atome im Grundzustand kein Molekül ergeben, wie auch aus der Chemie bekannt. Als physikalische Größen, die für ein Molekül charakteristisch sind, seien hier vor allem die *Gleichgewichtsabstände* der Kerne und ihre *Schwingungsfrequenzen* um die Gleichgewichtskonfiguration genannt, sowie die Energie, welche benötigt wird, um die Bildung des Moleküls aus den Atomen wieder rückgängig zu machen, die *Dissoziationsenergie* des Moleküls.

Sobald wir die *Materie in größerer Menge* betrachten, tritt die Frage auf, inwieweit überhaupt noch von Molekülen die Rede sein kann. Im *gasförmigen Aggregatzustand* ist entweder für ein gegebenes Atom der mittlere Abstand von allen seinen Nachbarn viel größer als die einige Ångström betragende Entfernung, über die sich seine Kraftwirkungen erstrecken, oder das Atom bildet mit wenigen anderen Atomen eine Gruppe, für die dies in bezug auf alle übrigen Atome zutrifft. Man ist daher hier weitgehend berechtigt, im ersten Fall von einem isolierten Atom, im letzten von einem isolierten Molekül zu sprechen. So sind im gasförmigen Wasserstoff bei gewöhnlichen Verhältnissen von Druck und Temperatur die H-Atome größtenteils paarweise zu H₂-Molekülen zusammengeschlossen. Im *flüssigen* und *festen Aggregatzustand*, wo die mittleren Abstände eines Atoms von seinen Nachbarn nur einige Ångström betragen, wird die Beantwortung der gestellten Frage schwieriger. Auf Grund der obenerwähnten charakteristischen Eigenschaften des Moleküls kann man sie vom geometrischen oder vom dynamischen Standpunkt behandeln, indem man nach der räumlichen Anordnung der Atomkerne oder nach den energetischen Verhältnissen bei der Wechselwirkung der Atome fragt. In Ziff. 3 bis 7 wollen wir uns zunächst auf den geometrischen Standpunkt stellen, während in den Ziff. 8 und 9 die Bindungskräfte behandelt werden sollen. Wir werden zu dem Zweck untersuchen, welche Möglichkeiten überhaupt für die Anordnung von Atomen in größerer Zahl bestehen und ihr Vorkommen in der Natur an Hand von Beispielen erörtern. Wenn es sich dabei zeigt, daß Atomgruppen von der Form und den Abmessungen des isolierten Moleküls auch im Atomaggregat eine gewisse Beständigkeit haben, darf man offenbar noch von Molekülen sprechen. So wäre im Falle des flüssigen oder festen Wasserstoffs zu zeigen, daß die Atome in Paaren auftreten mit einem angenähert konstanten Abstand der Kerne, wie er der Gleichgewichtskonfiguration des isolierten Moleküls entspricht, während die Schwerpunkte der verschiedenen Atompaare ganz andere oder stark variierende Abstände voneinander haben und evtl. auch die relative Orientierung der Atompaare mit der Zeit veränderlich ist.

Um den eben skizzierten Gedanken eine präzisere Fassung zu geben, ist es bequem, die verschiedenen Arten der Atomanordnung, von denen die Rede sein wird, folgendermaßen von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus zu kennzeichnen. Wir wollen voraussetzen, daß die betrachtete Substanz homogen sei, wenn wir von den Oberflächenschichten absehen, wo stets besondere Verhältnisse wegen der dort einseitig wirkenden interatomaren Kräfte herrschen. Enthält sie mehrere Sorten von Atomen A_1, A_2, A_3, \dots , so können wir für ein

¹ W. HEITLER u. F. LONDON, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 455. 1927.

bestimmtes Atom A_k , das wir längere Zeit beobachten, fragen, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, in einer vorgegebenen Richtung ein Atom von der Sorte A_l im Abstände r anzutreffen, wobei Abstand bedeuten soll: Abstand der Kerne. Weitergehend kann man nach der Wahrscheinlichkeit fragen, zwei oder mehr Atome von den Sorten A_l, A_m, \dots in bezug auf A_k in bestimmten relativen Lagen anzutreffen. Von der Bildung eines Moleküls $A_k A_l A_m \dots$ kann dann noch die Rede sein, wenn die folgenden beiden Bedingungen erfüllt sind: Es besteht eine von 1 nur wenig verschiedene Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom A_k zusammen mit Atomen A_l, A_m eine Konfiguration bildet, bei der die gegenseitigen Abstände der Kerne im wesentlichen dieselben sind wie beim isolierten Molekül. Bei Kombination eines oder mehrerer Atome, die an der genannten Konfiguration beteiligt sind, mit anderen Atomen der Substanz trifft dies nicht zu.

Die soeben definierten Wahrscheinlichkeitsfunktionen, die wir kurz als *Verteilungsfunktionen* bezeichnen wollen, sind nicht nur wichtig, weil sie festzustellen erlauben, ob Molekülbildung vorliegt, sondern auch weil sie in den einzelnen Aggregatzuständen typische Unterschiede aufweisen. Überhaupt wird sich im folgenden zeigen, daß die Frage der Molekülbildung unlösbar mit den Problemen verknüpft ist, die sich auf die Entstehung der Aggregatzustände beziehen. Um im Falle einer gegebenen Substanz die hier angeschnittenen Fragestellungen verfolgen zu können, ist es notwendig, zu ermitteln, wie groß die Gleichgewichtsabstände der Kerne beim isolierten Molekül sind, und welche Verteilungsfunktion im Atomaggregat vorliegt. Die Bandenspektren und die Strukturanalyse mittels Röntgen- und Elektronenstrahlen liefern die hierfür erforderlichen Daten.

3. Die Bestimmung der Kernabstände im isolierten Molekül aus den Bandenspektren¹. Die *Bandenspektren* entstehen, wenn Moleküle, die keine oder nur eine geringe Wechselwirkung aufeinander ausüben, wie das in molekularen Gasen bei nicht zu hohem Druck angenähert zutrifft, Licht emittieren oder absorbieren. Nach den Postulaten der BOHRschen Atomtheorie wird die Emission oder Absorption von Übergängen zwischen den stationären Zuständen des Moleküls begleitet, wobei die Frequenz ν der Strahlung mit den Energien W' und W'' des oberen und unteren Zustands nach der Gleichung

$$h\nu = W' - W''$$

zusammenhängt (h = PLANCKSche Konstante). Aus den empirisch ermittelten Frequenzen können hiernach die Energiewerte berechnet werden.

Die *stationären Zustände des Moleküls* lassen eine einfache Klassifikation zu, die auf den Bewegungsmöglichkeiten des Moleküls beruht. Da die Masse der Atomkerne mehrere tausendmal so groß als die Masse des Elektrons ist, während die Kräfte, die auf beide Arten von Partikeln wirken, dieselbe Größenordnung besitzen, werden die Frequenzen der Elektronenbewegung groß sein verglichen mit den Frequenzen der Kernbewegung. Man kommt so dazu, erst die Elektronenbewegung zu untersuchen, indem man die Kerne als im Raume feste Kraftzentren betrachtet. Die Energiewerte der stationären Zustände, die dieses vereinfachte System annehmen kann und die den verschiedenen Bewegungsformen der Elektronen entsprechen, die Elektronenniveaus, werden noch von den Kernabständen als Parameter abhängen. Wenn die Kerne nicht mehr als feste Kraftzentren aufgefaßt werden, haben sie für einen gegebenen stationären

¹ Die Theorie der Bandenspektren wird in dies. Handb. Bd. XXIV/1, Kap. 4, erörtert. Eine eingehendere Besprechung der verschiedenen Moleküleigenschaften, wie sie nach der Theorie aus den spektroskopischen Ergebnissen folgen, findet sich auch im Kap. 1, Ziff. 44 bis 68. Siehe ferner R. DE L. KRONIG, Band Spectra and Molecular Structure, Cambridge 1930; W. WEIZEL, Bandenspektren, Handb. d. Experimentalphys., Ergänzungsband I. 1931.

Zustand der Elektronen die Tendenz, sich in jener Konfiguration anzuordnen, die einem Minimum der Molekülenergie entspricht, vorausgesetzt natürlich, daß eine solche Konfiguration überhaupt besteht. Die Bewegung der Kerne um diese Gleichgewichtslage kann man nach der Methode der kleinen Schwingungen eines Systems von Massenpunkten behandeln, solange die Schwingungsamplituden nicht zu groß sind. Enthält das Molekül N Kerne, so haben wir ein System mit $3N$ Freiheitsgraden vor uns. Ein derartiges System hat im allgemeinen $3N - 6$ echte Schwingungsfrequenzen, da der translatorischen Bewegung und der Rotation des Moleküls im ganzen sechs Freiheitsgrade entsprechen. Im besonderen Falle eines linearen Moleküls, wo die Kerne in der Gleichgewichtskonfiguration auf einer Geraden liegen, treten $3N - 5$ echte Schwingungsfrequenzen auf, da dann zur Beschreibung der Rotation nur zwei Koordinaten benötigt werden. Ebenso wie die Elektronenbewegung ist auch die Schwingung und Rotation der Kerne quantisiert, so daß zu jedem Elektronenniveau eine Reihe von Schwingungsrotationsniveaus gehört, während die Molekültranslation keiner Beschränkung unterliegt.

Für die *Gesamtenergie des Moleküls* gilt in vielen Fällen mit ziemlicher Näherung, daß sie sich additiv aus einzelnen Gliedern zusammensetzt, welche der eben beschriebenen Aufspaltung der Molekülbewegung entsprechen:

$$W = W_{\text{el}} + W_{\text{osz}} + W_{\text{tr}} + W_{\text{rot}}.$$

In dieser Formel ist W_{el} die Energie der Elektronenbewegung, wenn die Kerne sich in der Gleichgewichtslage befinden. Nennt man die Schwingungsfrequenzen der Kerne ν_k , so setzt sich die Schwingungsenergie W_{osz} additiv aus Ausdrücken zusammen, wie sie die Quantenmechanik für lineare harmonische Oszillatoren mit den Frequenzen ν_k ergibt¹:

$$W_{\text{osz}} = \sum_k h \nu_k \left(v_k + \frac{1}{2} \right), \quad v_k = 0, 1, \dots, \quad (1)$$

wobei die v_k die Schwingungsquantenzahlen sind. Die Translationsenergie W_{tr} ist bei der Diskussion der Bandenspektren belanglos, da sie während eines Übergangs ungeändert bleibt. W_{rot} schließlich ist die Rotationsenergie der Kerne, wenn sich dieselben in ihren Gleichgewichtslagen befinden. Sie nimmt je nach der Art des Moleküls verschiedene Formen an, die wir hier kurz zusammenstellen.

a) *Lineares Molekül*. Wenn die Elektronenbewegung keinen resultierenden Drehimpuls um die Kernverbindungsline hat, so wird W_{rot} gleich der Energie eines Rotators, wofür die Quantenmechanik den Ausdruck

$$W_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \quad J = 0, 1, \dots, \quad (2)$$

ergibt¹. Hier ist I das Trägheitsmoment des Moleküls um eine zur Kernverbindungsline senkrechte Achse durch den Schwerpunkt, wenn die Kerne sich in ihren Gleichgewichtslagen befinden, und J die Rotationsquantenzahl. Bei Anwesenheit eines Drehimpulses der Elektronenbewegung um die Kernverbindungsline von der Größe $\Omega h/2\pi$ tritt an Stelle von Gleichung (2) die Gleichung

$$W_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} [J(J+1) - \Omega^2], \quad J = |\Omega|, |\Omega| + 1, \dots \quad (3)$$

b) *Nichtlineares Molekül mit zwei gleichen Trägheitsmomenten*. Die Rotation um den Schwerpunkt erfolgt hier im wesentlichen wie bei einem symmetrischen Kreisel, dessen Energiewerte nach der Quantenmechanik durch die Gleichung

$$W_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \left[\frac{1}{A} J(J+1) + \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A} \right) \Omega^2 \right], \quad (4)$$

$$J = 0, 1, \dots, \quad \Omega = -J, -J+1, \dots, J,$$

¹ E. SCHRÖDINGER, Ann. d. Phys. Bd. 79, S. 489. 1926.

geliefert werden¹. Die beiden gleichen Trägheitsmomente sind A genannt, das dritte C , alles mit den Kernen in der Gleichgewichtskonfiguration, während die beiden Rotationsquantenzahlen J und Ω den Bewegungszustand des Moleküls kennzeichnen. Hierher gehören auch Moleküle, bei denen alle drei Trägheitsmomente gleich sind, und die daher wie ein Kugelkreisel rotieren. Man braucht dann nur in Gleichung (4) $A = C$ zu setzen.

c) *Nichtlineares Molekül mit drei verschiedenen Trägheitsmomenten.* Die Rotationsbewegung des Moleküls um seinen Schwerpunkt ist die eines asymmetrischen Kreisels². W_{rot} hängt wieder von zwei Quantenzahlen J und n ab. Einen allgemein gültigen expliziten Ausdruck für die Energiewerte als Funktion derselben, ähnlich den Gleichungen (2), (3) und (4), kann man jedoch nicht aufstellen. In Tabelle 1 ist W_{rot} für die kleinsten Werte von J und n angegeben. Die Größen a, b, c sind dabei die reziproken Hauptträgheitsmomente A, B, C des Moleküls mit den Kernen in der Gleichgewichtskonfiguration, wobei $a > b > c$ gelten soll. Die Größen $\Theta_r, \Theta'_r, \Theta''_r$ ($r = 1, 2$) in den Fällen $J = 2$ und 3 sind die Wurzeln der rechts in der Tabelle angeführten quadratischen Gleichungen.

Tabelle 1. Die Energiewerte des asymmetrischen Kreisels.

J	n	$\frac{8\pi^2 W_{\text{rot}}}{h^2}$	
0	0	0	
1	1	$a + b$	
	0	$a + c$	
	-1	$b + c$	
2	2	$4(a + b + c) - 6\Theta_1$	$\Theta_1 < \Theta_2$ $\frac{1}{a - \Theta_r} + \frac{1}{b - \Theta_r} + \frac{1}{c - \Theta_r} = 0$
	1	$4a + b + c$	
	0	$a + 4b + c$	
	-1	$a + b + 4c$	
	-2	$4(a + b + c) - 6\Theta_2$	
3	3	$9a + 9b + 4c - 10\Theta_1$	$\Theta_1 < \Theta_2$ $\frac{1}{a - \Theta_r} + \frac{1}{b - \Theta_r} + \frac{3}{c - \Theta_r} = 0$
	2	$9a + 4b + 9c - 10\Theta'_1$	
	1	$4a + 9b + 9c - 10\Theta''_1$	
	0	$4(a + b + c)$	$\Theta'_1 < \Theta'_2$ $\frac{1}{a - \Theta'_r} + \frac{3}{b - \Theta'_r} + \frac{1}{c - \Theta'_r} = 0$
	-1	$9a + 9b + 4c - 10\Theta_2$	$\Theta''_1 < \Theta''_2$ $\frac{3}{a - \Theta''_r} + \frac{1}{b - \Theta''_r} + \frac{1}{c - \Theta''_r} = 0$
	-2	$9a + 4b + 9c - 10\Theta'_2$	
	-3	$4a + 9b + 9c - 10\Theta''_2$	

d) *Korrekturen bei Wechselwirkung von Schwingung und Rotation.* Die unter a), b) und c) angeführten Ausdrücke für die Abhängigkeit der Energie von der Rotation des Moleküls sind, wie schon früher erwähnt, nur näherungsweise gültig. Durch die Wechselwirkung von Schwingung und Rotation und durch die Deformation des Moleküls, welche die bei der Rotation auftretenden Zentrifugalkräfte verursachen, treten Zusatzglieder in der Energie auf³. Bei nicht zu hohen Werten der Schwingungs- und Rotationsquantenzahlen sind diese Korrekturen im allgemeinen klein. Einer wichtigen Ausnahme begegnet man jedoch manchmal bei mehratomigen Molekülen⁴. Hier kann es wegen des

¹ F. REICHE u. H. RADEMACHER, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 444. 1926; R. DE L. KRONIG u. I. I. RABI, Phys. Rev. Bd. 29, S. 262. 1927.

² H. A. KRAMERS u. G. P. ITTMANN, ZS. f. Phys. Bd. 53, S. 553; Bd. 58, S. 217. 1929; Bd. 60, S. 663. 1930.

³ E. FUES, Ann. d. Phys. Bd. 80, S. 367. 1926; P. M. MORSE, Phys. Rev. Bd. 34, S. 57. 1929.

⁴ E. TELLER u. L. TISZA, ZS. f. Phys. Bd. 73, S. 791. 1932.

Vorhandenseins mehrerer Schwingungsfrequenzen vorkommen, daß ein Schwingungszustand entartet ist. Sind z. B. die Schwingungsfrequenzen ν_1 und ν_2 einander gleich, so fällt das Schwingungsniveau $v_1 = 1, v_2 = 0$ mit dem Schwingungsniveau $v_1 = 0, v_2 = 1$ bei sonst gleichen Schwingungsquantenzahlen nach (1) zusammen. Die Schwingungsbewegung der Kerne kann dann einen resultierenden Drehimpuls haben, und dieser wird die Formel für die Rotationsenergie manchmal erheblich modifizieren, ähnlich wie auch in a) ein resultierender Drehimpuls der Elektronenbewegung um die Kernverbindungsline die Formel (2) veränderte. Modellmäßig kann man sich die Wirkung dieses Drehimpulses durch ein in das Molekül eingebautes Schwungrad veranschaulichen, das durch eine vom Drehwinkel gegenüber dem Molekül abhängige potentielle Energie an dasselbe gekoppelt ist.

Die unter a) bis c) angegebenen Formeln ermöglichen es, die *Trägheitsmomente der Moleküle* in der Gleichgewichtskonfiguration für jeden Elektronenzustand zu berechnen, wenn aus der empirischen Bandenanalyse in einem der Schwingungszustände die Lage einer Anzahl von Rotationsniveaus sowie ihre Nummerierung mit Hilfe der Rotationsquantenzahlen bekannt ist. Evtl. sind dabei die unter d) gemachten Bemerkungen zu berücksichtigen. Wenn wir ein Atomaggregat im thermischen Gleichgewicht betrachten, und dabei noch von Molekülbildung die Rede ist, werden bei gewöhnlicher Temperatur die Moleküle im tiefsten Elektronenzustand sein, so daß uns dann nur die Trägheitsmomente in diesem Zustande interessieren. Ferner wird es sich empfehlen, bei ihrer Berechnung die Rotationsniveaus des schwingungslosen Zustandes zu benutzen, da dann die unter d) erwähnte Entartungserscheinung nebst der daraus entspringenden Modifikation der Energiewerte wegfällt, und außerdem die kleineren Korrekturen, von denen dort zuerst die Rede war, besonders geringe Beträge annehmen.

Wir fragen jetzt, in welchen Fällen die Kenntnis der Trägheitsmomente ausreicht, um die *Kernabstände* zu bestimmen. Dies ist zunächst der Fall beim zweiatomigen Molekül XY, da hier das in Gleichung (2) oder (3) vorkommende Trägheitsmoment I mit dem Kernabstand ρ nach der Gleichung

$$I = \frac{\mu_1 \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \rho^2$$

zusammenhängt, wo μ_1 und μ_2 die Massen der Kerne X und Y sind. Dasselbe gilt beim linearen Molekül XYX, wenn die Kerne X gleiche Abstände ρ von Y haben. Nur ist dann

$$I = 2 \mu_1 \rho^2.$$

Ein Beispiel ist CO_2 , wo man aus dem Verschwinden des elektrischen Moments auf das Vorhandensein einer derartigen Konfiguration schließen kann. Bilden eine Reihe gleicher Atome ein reguläres Polygon und befindet sich ein anderes Atom senkrecht über dessen Mittelpunkt, so hat man ein Molekül vom Typus des symmetrischen Kreisels. Hier sind zwei Abstände unbekannt, die man gerade aus den Trägheitsmomenten A und C ermitteln kann. Die Struktur des Bandenspektrums von NH_3 zeigt, daß es unter diese Rubrik fällt. Moleküle mit einer Reihe gleicher Atome an den Ecken eines regulären Polyeders und einem weiteren Atom im Zentrum rotieren wie ein Kugelkreisel, und der eine unbekannte Abstand kann aus dessen Trägheitsmoment berechnet werden. Hier wäre CH_4 zu nennen. Endlich sind noch die nichtlinearen Moleküle XYX zu erwähnen, bei denen die Verbindungslinien XY die Seiten eines gleichschenkligen Dreiecks sind. Die zwei unbekannt Abstände XY und XX ergeben sich aus den Trägheitsmomenten nach c). Ein Beispiel ist H_2O . Numerische Angaben für die Kernabstände einer Reihe von Molekülen finden sich in Ziff. 4.

4. Bestimmung der Kernabstände und Verteilungsfunktionen mit Hilfe von Röntgen- und Elektronenstrahlen. Wie aus der vorigen Ziffer zur Genüge deutlich geworden sein dürfte, sind bei der Bestimmung der Kernabstände im isolierten Molekül die Anwendungsmöglichkeiten der bandenspektroskopischen Methode beschränkt, und zwar vor allem deshalb, weil sie zu den Kernabständen auf ziemlichem Umwegen gelangt. Während sie bei den zweiatomigen Molekülen meist brauchbar und dort auch genauer als andere Methoden ist, versagt sie häufig bei mehratomigen Molekülen, indem sie nicht genügend Bestimmungsstücke liefert. Gleichzeitig sind hier die experimentellen Schwierigkeiten bei der Erzeugung und Analyse der betreffenden Spektren viel größer. In der *Strukturanalyse mit Hilfe von Röntgen- und Elektronenstrahlen* besitzen wir ein Verfahren, das diese Lücken in glücklicher Weise ergänzt, und das außerdem erlaubt, auch in flüssigen und festen Stoffen zu Aussagen über die Atomanordnung zu kommen. Seine wesentlichen Seiten sollen hier kurz zusammengefaßt werden, wobei daran erinnert sei, daß einem Elektron mit dem Impuls p nach DE BROGLIE eine fortschreitende Welle mit der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

entspricht.

Fällt eine ebene monochromatische Röntgen- oder Elektronenwelle auf ein *Atom* mit dem Kern im Koordinatenanfangspunkt, so veranlaßt sie dasselbe zur Aussendung von sekundären Kugelwellen, die teilweise dieselbe Wellenlänge λ wie die Primärstrahlung (kohärente Streustrahlung), teilweise eine verschiedene Wellenlänge λ' haben (inkohärente Streustrahlung). Ist die einfallende Welle in ihrer Ortsabhängigkeit durch den reellen Teil von

$$e^{2\pi i x/\lambda} \quad (5)$$

gegeben, so wird die kohärente Sekundärwelle in größerer Entfernung vom Atom durch den reellen Teil von

$$\frac{C}{r} e^{2\pi i r/\lambda} \quad (6)$$

dargestellt, wobei r den Abstand vom Atomkern bedeutet, während für jede der inkohärenten Sekundärwellen ein entsprechender Ausdruck

$$\frac{C'}{r} e^{2\pi i r/\lambda'}$$

gilt. Die im allgemeinsten Fall komplexen Größen C und C' können von der Streurichtung abhängen; d. h. sowohl der Betrag der Amplitude als auch die Phase der Streuwellen kann noch für verschiedene Streurichtungen verschieden sein.

Die *Bestimmung von C und C'* als Funktion der Wellenlänge und der Streurichtung ist auf theoretischem Wege möglich. Diesbezügliche Rechnungen auf quantentheoretischer Grundlage für (unpolarisierte) Röntgenstrahlen ergeben die folgenden charakteristischen Eigenschaften¹. C kann in der Form

$$C = C_0 \cdot F(\lambda, \vartheta)$$

geschrieben werden, wo

$$C_0 = \frac{e^2}{m c^2} \sqrt{\frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2}}$$

¹ I. WALLER, Phil. Mag. Bd. 4, S. 1228. 1927; ZS. f. Phys. Bd. 51, S. 213. 1928; R. W. JAMES, I. WALLER u. D. R. HARTREE, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 118, S. 334. 1928; I. WALLER, ZS. f. Phys. Bd. 58, S. 75. 1929; Bd. 61, S. 837. 1930; P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 31, S. 419. 1930; W. HEISENBERG, Phys. ZS. Bd. 32, S. 737. 1931; s. auch den Bericht über Atomfaktoren von W. EHRENBURG u. K. SCHÄFER, Phys. ZS. Bd. 33, S. 97. 1932. Siehe auch Kap. 1, Ziff. 11.

den (mittleren) Wert von C für ein freies Elektron (Ladung $-e$, Masse m) nach der klassischen Elektrodynamik und ϑ den Winkel zwischen der Primär- und der Streurichtung bedeutet. Für Wellenlängen, wo die Absorption vernachlässigt werden darf, ist die Größe F , der *Atomfaktor*, reell, C also auch reell, so daß die Phase richtungsunabhängig wird. In der Nähe der Röntgenabsorptionskanten, wo die Absorption beträchtliche Werte hat, trifft dies jedoch nicht mehr zu¹. Als Funktion des Winkels ϑ hat $|F(\lambda, \vartheta)|$ für $\vartheta = 0$ ein Maximum, das um so ausgeprägter ist, je kleiner die Wellenlänge, und mit der Zahl der Elektronen im Atom zunimmt. Für wachsende ϑ fällt $|F(\lambda, \vartheta)|$ monoton ab. Umgekehrt verschwinden die Größen C' praktisch für kleine Werte von ϑ , um mit wachsendem ϑ monoton zuzunehmen. Da die Streuintensität der kohärenten Sekundärwelle in ihrer Richtungsabhängigkeit durch

$$I = CC^*, \quad (7)$$

die der inkohärenten Sekundärwellen durch

$$I' = C'C'^*$$

gegeben wird, wo der Stern das konjugiert Komplexe bedeutet, ist es möglich, die eben erwähnten Ergebnisse experimentell zu kontrollieren, wenn man mit dem betreffenden Element in der Form eines atomaren Gases arbeiten kann. Dann streuen die Atome unabhängig voneinander und die Intensitätsverteilung der Streustrahlung des Gases über die verschiedenen Richtungen ist zugleich die des Einzelatoms. Sie ist mit der Summe von I und I' zu vergleichen. Nach den Untersuchungen an Edelgasen ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung².

Auch für den Fall der Elektronenstreuung an Atomen ist die Theorie quantenmechanisch durchgeführt³. Sie ergibt für die kohärente Streustrahlung (elastische Reflexion der Elektronen)

$$C = \frac{Ze^2 m \lambda^2}{2\hbar^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}} \left[1 - \frac{F(\lambda, \vartheta)}{Z} \right],$$

wo Z die Atomnummer, F die schon bei der Besprechung der Röntgenstreuung eingeführte Größe bedeutet. C ist hier also reell. Der erste Faktor stellt die Streuung nach der RUTHERFORDSchen Streuformel an einem Kern mit Ladung Ze dar. Der zweite Faktor ergibt eine Abweichung hiervon und bewirkt, daß C für $\vartheta = 0$ nicht unendlich wird, sondern dort ein Maximum hat, das wiederum um so ausgeprägter ist, je kleiner die Wellenlänge, und mit der Atomnummer zunimmt. Für wachsende ϑ fällt C monoton ab. Ein Vergleich mit den experimentellen Resultaten über die Winkelabhängigkeit der Streuintensität, evtl. nach Abzug der inkohärenten Streuung (d. h. der unelastischen Reflexionen), hat diese Formel weitgehend bestätigt⁴.

Die Größen C können bei Atomen nach dem Gesagten, sowohl im Falle der Röntgen- als auch der Elektronenstreuung, als theoretisch bekannt angesehen

¹ D. COSTER, K. S. KNOL u. J. A. PRINS, ZS. f. Phys. Bd. 63, S. 345. 1930; R. GLOCKER u. K. SCHÄFER, ebenda Bd. 73, S. 289. 1932; D. COSTER u. K. S. KNOL, ebenda Bd. 75, S. 340. 1932.

² G. HERZOG, ZS. f. Phys. Bd. 69, S. 207; Bd. 70, S. 583, 590. 1931; s. auch Kap. 1, Ziff. 12.

³ H. BETHE, Ann. d. Phys. Bd. 87, S. 55. 1928; N. F. MOTT, Nature Bd. 123, S. 717; Bd. 124, S. 986. 1929; Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 25, S. 304. 1929; Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 127, S. 658. 1930; H. MARK u. R. WIERL, ZS. f. Phys. Bd. 60, S. 741. 1930; H. BETHE, Ann. d. Phys. Bd. 5, S. 325. 1930; P. MORSE, Phys. ZS. Bd. 33, S. 443. 1932; s. auch Kap. 1, Ziff. 11.

⁴ H. MARK u. R. WIERL, ZS. f. Phys. Bd. 60, S. 741. 1930; s. auch Kap. 1, Ziff. 12.

werden und lassen sich auch häufig experimentell kontrollieren. Bei der *Streuung durch ein Molekül* interferieren nach DEBYE und EHRENFEST die kohärenten Streuwellen der Einzelatome in typischer Weise¹. Ist C_k das Streuvermögen des Atoms k , ϱ_{kl} der Abstand zwischen den Atomen k und l , so wird die Intensitätsverteilung der kohärenten Streustrahlung über die verschiedenen Raumrichtungen nicht mehr durch die Winkelabhängigkeit des Ausdrucks (7), sondern durch die des Ausdrucks

$$I = \sum_k \sum_l C_k C_l^* \frac{\sin s \varrho_{kl}}{s \varrho_{kl}} \quad (8)$$

mit

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2} \quad (9)$$

wiedergegeben. Da die Funktion $\sin x/x$ eine oszillierende Funktion ist, hat jetzt auch die Streuintensität als Funktion von ϑ eine Reihe von Maxima und Minima, anstatt monoton abzufallen wie beim isolierten Atom. Streuungsversuche an molekularen Gasen, wo sich die Streuintensitäten der Moleküle einfach superponieren, erlauben diese Winkelabhängigkeit experimentell zu ermitteln, wobei wiederum die inkohärente Strahlung in Abzug zu bringen ist. Aus der erhaltenen Kurve kann man dann die Atomabstände im Molekül mehr oder weniger genau berechnen.

In Tabelle 2 sind für eine Reihe von Molekülen die Kernabstände zusammengestellt. Die Molekülform ist, wo nötig, erwähnt und die Art der Abstandsbestimmung durch die Buchstaben B (Bandenspektren), R (Röntgenstrahlen), E (Elektronenstrahlen) angedeutet².

Außer zur Bestimmung der Atomabstände im isolierten Molekül (oder genauer im beinahe isolierten Molekül, wie es in Gasen bei niedrigem Druck vertreten ist) kann aber die Untersuchung mit Röntgen- und Elektronenstrahlen auch dazu dienen, die Atomanordnung in Atomaggregaten, wie Flüssigkeiten, Lösungen und Kristallen, zu bestimmen; d. h. die Verteilungsfunktionen zu ermitteln, von denen in Ziff. 2 die Rede war. Wir gehen jetzt dazu über, die einzelnen Aggregatzustände und die für sie charakteristischen Verteilungsfunktionen zu besprechen.

In den *Flüssigkeiten* kann man nach ZERNIKE und PRINS³ folgendermaßen etwas über die Intensitätsverteilung des Beugungsbildes erfahren, das bei Durch-

¹ P. DEBYE, Ann. d. Phys. Bd. 46, S. 809. 1915; P. EHRENFEST, Proc. Amsterdam Bd. 17, S. 1184. 1915; P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 31, S. 419. 1930; s. auch Kap. 1, Ziff. 13.

² Die bandenspektroskopischen Daten für die zweiatomigen Moleküle sind größtenteils entnommen aus W. WEIZEL, Bandenspektren, Handb. d. Experimentalphys., Ergänzungsband I. 1931. Die bandenspektroskopischen Werte für N_2 , Br_2 und CO_2 stammen aus den folgenden Arbeiten: N_2 , F. RASETTI, Phys. Rev. Bd. 34, S. 367. 1929; Br_2 , W. G. BROWN, ebenda Bd. 39, S. 777. 1931; CO_2 , P. E. MARTIN u. E. F. BARKER, ebenda Bd. 41, S. 291. 1932. Für die Bestimmungen mit Hilfe der Röntgenstrahlen siehe P. DEBYE, L. BEWILOGUA u. F. ERHARDT, Phys. ZS. Bd. 30, S. 84. 1929; L. BEWILOGUA, ebenda Bd. 32, S. 265, 740. 1931; H. GAJEWSKI, ebenda Bd. 33, S. 122. 1932; H. RICHTER, ebenda Bd. 33, S. 587. 1932; P. ERHARDT, ebenda Bd. 33, S. 605. 1932; für die Bestimmungen mit Hilfe von Elektronenstrahlen R. WIERL, Ann. d. Phys. Bd. 8, S. 521. 1931. Die Tabelle 2 enthält nur Moleküle, die in makroskopischen Mengen im gasförmigen Zustand vorkommen. Für manche Stoffe, wie z. B. H_2O , bestehen so große Diskrepanzen zwischen den von verschiedenen Verfassern angegebenen Kernabständen, daß wir sie weggelassen haben. In den Fällen, wo die Kernabstände nach mehreren Bestimmungsweisen mit hinreichender Übereinstimmung ermittelt sind, dürften die bandenspektroskopischen und die mit Hilfe von Röntgenstrahlen erhaltenen Werte die genaueren sein. (Siehe für einen Vergleich der Ergebnisse mit Röntgenstrahlen und Elektronenstrahlen L. BEWILOGUA, Phys. ZS. Bd. 32, S. 114. 1931; Bd. 33, S. 688. 1932.)

³ F. ZERNIKE u. J. A. PRINS, ZS. f. Phys. Bd. 41, S. 184. 1927; s. auch P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 28, S. 135. 1927 und J. A. PRINS, ZS. f. Phys. Bd. 56, S. 617. 1929.

Tabelle 2. Interatomare Abstände zwei- und mehratomiger Moleküle im Grundzustand.

Molekül	Form	Atomabstände	in Å	Bestimmungsweise	
H ₂	—	H—H	0,75	B	
N ₂	—	N—N	1,10	B R	
O ₂	—	O—O	1,21	B R	
Cl ₂	—	Cl—Cl	1,98	B R	
Br ₂	—	Br—Br	2,28	B E	
J ₂	—	J—J	2,66	B	
HF	—	H—F	0,92	B	
HCl	—	H—Cl	1,28	B	
HBr	—	H—Br	1,42	B	
HJ	—	H—J	1,61	B	
LiH	—	Li—H	1,6	B	
NaH	—	Na—H	1,9	B	
CO	—	C—O	1,15	B	
NO	—	N—O	1,14	B	
CO ₂	linear	O—O	2,26	B R E	
CS ₂	„	S—S	3,10	R E	
PCl ₃	pyramidal	{	P—Cl	2,04	E
			Cl—Cl	3,18	E
CCl ₄	tetraedrisch	Cl—Cl	2,98	R E	
SiCl ₄	„	„	3,29	E	
GeCl ₄	„	„	3,43	E	
TiCl ₄	„	„	3,61	E	
SnCl ₄	„	„	3,81	E	
CBr ₄	„	Br—Br	3,34	E	

strahlung der Flüssigkeit mit Röntgen- oder Elektronenwellen auftreten muß. Je nachdem die Flüssigkeit atomar ist oder die Atome in ihr noch Moleküle in dem in Ziff. 2 definierten Sinne bilden, betrachten wir die Einzelatome oder die Moleküle als die streuenden Elementarsysteme. Wir wollen nun annehmen, daß die Wahrscheinlichkeit, um in einem Volumenelement dv im Abstand ϱ vom „Zentrum“ eines gegebenen Elementarsystems das Zentrum eines anderen Elementarsystems anzutreffen, $g(\varrho)dv$, also nur von ϱ abhängig sein möge. $g(\varrho)$ gibt die mittlere Dichte der Zentren der Elementarsysteme im Abstande ϱ vom Ursprung, wenn ein Elementarsystem mit seinem Zentrum dort liegt. Dabei ist noch auszumachen, was wir unter Zentrum des Elementarsystems verstehen müssen. Ist das letztere ein Einzelatom, so dürfte die soeben gemachte Annahme recht gut zutreffen, wenn wir den Atomkern als Zentrum betrachten, da dann das Kraftfeld praktisch kugelsymmetrisch ist. Bei Molekülen ist es naheliegend, den Schwerpunkt der Kerne als Zentrum zu wählen, da um ihn die Rotationsbewegung des Moleküls stattfindet, welche dafür sorgt, daß hier das Kraftfeld im Mittel in allen Raumrichtungen dasselbe wird.

Einige allgemeine Eigenschaften der Verteilungsfunktion $g(\varrho)$ kann man ohne weiteres angeben. Für die Werte $\varrho < \varrho_0$, wo ϱ_0 den mittleren Atom- oder Molekülradius bedeutet, ist $g(\varrho)$ wegen der Undurchdringlichkeit der Atome oder Moleküle Null oder wenigstens sehr klein. Für große Werte von ϱ muß sich $g(\varrho)$ dem mittleren Wert der Dichte n nähern ($n =$ Zahl der Elementarsysteme pro Volumeneinheit). Wir führen noch die Funktion $g_0(\varrho) = g(\varrho) - n$ ein, die für große ϱ verschwindet.

Um das Beugungsbild der Flüssigkeit zu berechnen, können wir von den Gleichungen (8) und (9) am Anfang dieser Ziffer ausgehen, da wir ja auch hier die Interferenz der Streuwellen einer Reihe von Elementarsystemen betrachten, die nur unter Umständen selbst Moleküle sind. Da wir die Flüssigkeit als einheitliche Substanz voraussetzen wollen, ist die Streuamplitude C für alle Elemen-

tarsysteme ihrer Richtungsabhängigkeit und ihrem absoluten Werte nach gleich. Nimmt man zuerst ein gegebenes Elementarsystem k , so kann man die Summation über l in Gleichung (8) mit Hilfe der oben definierten Funktion $g(\varrho)$ durch eine Integration ersetzen. Man bekommt dann

$$I = CC^* \sum_k \sum_l \frac{\sin s \varrho_{kl}}{s \varrho_{kl}} = CC^* \sum_k \left(1 + \int_0^\infty dv g(\varrho) \frac{\sin s \varrho}{s \varrho} \right).$$

Die 1 rührt daher, daß in der Summe über l auch $l = k$ zu nehmen ist, während die Funktion g und daher auch das Integral nur auf die Anwesenheit der vom System k verschiedenen Systeme l Bezug hat. In dem Integral darf $g(\varrho)$ durch $g_0(\varrho)$ ersetzt werden, da eine gleichmäßige Verteilung von Streuzentren mit der Dichte n , wie sie ja z. B. in einem idealen Gase vorliegt, keine Beeinflussung des Beugungsbildes gibt. dv ist weiterhin $4\pi\varrho^2 d\varrho$. Schließlich sind die Glieder in der Summe über k alle gleich, so daß für eine Gesamtzahl N von Elementarsystemen

$$I = NCC^*[1 + G(s)]$$

mit

$$G(s) = \frac{4\pi}{s} \int_0^\infty d\varrho \cdot \varrho g_0(\varrho) \sin s \varrho, \quad s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2} \quad (10)$$

wird.

Da NCC^* die Streuintensität der Substanz darstellt, wenn sie in der Form eines idealen Gases anwesend wäre, kann man das Endergebnis kurz wie folgt formulieren: Die Flüssigkeitsintensität der Substanz steht zur Gasintensität im Verhältnis $[1 + G(s)]$.

Wie wir in Ziff. 5 sehen werden, bedingt der Faktor $[1 + G(s)]$ im Intensitätsverlauf eine Reihe charakteristischer Maxima und Minima. Ist die Flüssigkeit atomar, so ist dies die einzige Ursache für das Auftreten von Beugungsringen. Ist die Flüssigkeit dagegen molekular, so bringt außerdem der Faktor CC^* den für das Einzelmolekül charakteristischen schwankenden Verlauf mit sich, von dem früher die Rede war. Wir können dann von *intramolekularen* und *intermolekularen Beugungsringen* sprechen. Für eine gegebene Flüssigkeit gibt also das Beugungsbild prinzipiell die Möglichkeit zu entscheiden, ob noch von Molekülbildung gesprochen werden darf oder nicht.

Im allgemeinen ist die Funktion $g_0(\varrho)$ unbekannt, und es ergibt sich die Frage, ob man sie aus dem Experiment bestimmen kann. Das ist in der Tat möglich, wenn für die betreffende Substanz sowohl im flüssigen als auch im gasförmigen Zustand die Intensitätsverteilung der Streustrahlung und damit die Funktion $G(s)$ experimentell erhalten werden kann. Aus der Definition (10) folgt nämlich sofort mit Hilfe des FOURIERSchen Integralsatzes

$$g_0(\varrho) = \frac{1}{2\pi^2\varrho} \int_0^\infty ds \cdot s \cdot G(s) \sin \varrho s.$$

Die soeben gemachten Betrachtungen sind nicht nur auf die Atom- oder Molekülverteilung in einer einheitlichen Flüssigkeit anwendbar, sondern auch auf die räumliche Verteilung der Atome, Ionen oder Moleküle einer *gelösten Substanz*. Um einen Vergleich mit der Erfahrung durchführen zu können, muß dabei für die Streustrahlung des Lösungsmittels korrigiert werden. Die Tatsache, daß die leichten Atome des Wassers und der meisten organischen Lösungsmittel nur schwach streuen, ist hierbei ein großer Vorteil. Denn in konzentrierten Lösungen vieler Stoffe ist dann die Streuung der Atome des Lösungsmittels

praktisch zu vernachlässigen, während man in verdünnten Lösungen die Streuung des Lösungsmittels gleich seiner Streuung im reinen Zustand setzen und daher leicht in Abzug bringen kann.

Wir kommen zu den *Kristallen*. Diese bilden die idealen Repräsentanten des festen Aggregatzustandes. Die Tatsache, daß ihre Flächen sowohl bei vollkommen entwickelten wie auch bei verwachsenen Exemplaren stets unter den gleichen Winkeln zusammenstoßen, führte schon frühzeitig zu der Vermutung, daß in ihnen die Atome an bestimmten Punkten liegen, und zwar so, daß der Kristall durch periodische Wiederholung derselben Atomkonfiguration in drei Raumrichtungen zustande kommt. Die so entstehende Atomanordnung bezeichnet man als *Kristallgitter*, den geometrischen Elementarbereich, welcher die Grundkonfiguration enthält, als Basis oder *Gitterzelle*. Gehen wir von einem bestimmten Atom aus, so sehen wir, daß die Verteilungsfunktion eine unstetige Funktion ist, indem die Wahrscheinlichkeit, in einer gegebenen Richtung und Entfernung ein anderes Atom anzutreffen, beinahe überall Null, dafür aber an einzelnen Punkten 1 ist. Genau genommen entspricht das soeben skizzierte Bild dem Grenzfall, daß die Atome als unendlich schwer betrachtet werden dürfen. In Wirklichkeit macht sich die *Temperaturbewegung* geltend, die mit sich bringt, daß die Atome nicht genau konstante Abstände voneinander haben, sondern daß jede Gitterzelle zeitliche Schwankungen des Volumens und der Form aufweist. Außerdem findet man in wirklichen Kristallgittern unregelmäßige Störungen, die *Gitterfehler*.

Die Strukturanalyse der Kristalle mit Hilfe von Röntgen- und Elektronenstrahlen beruht ebenso wie die des Einzelmoleküls und der Flüssigkeiten auf den Interferenzen der von den Atomen ausgehenden Sekundärwellen und der charakteristischen Intensitätsverteilung, zu denen diese Anlaß geben. Sie hat die oben beschriebene Vorstellung vom Kristallbau vollauf bestätigt. Die Methoden, nach denen man für eine gegebene Anordnung der Atome im Gitter die Richtungen, in denen Beugungsmaxima auftreten, und die relative Stärke dieser Maxima vorhersagen oder aus dem experimentell bestimmten Beugungsbild Rückschlüsse über die Atomanordnung ziehen kann, sind schon in dem betreffenden Artikel von EWALD in diesem Handbuch erörtert, so daß wir hier nicht näher darauf eingehen. Von den so erhaltenen Ergebnissen werden wir noch in den Ziff. 6 und 7 für die uns hier interessierenden Fragen ausführlich Gebrauch machen.

5. Atomanordnung in Flüssigkeiten und Lösungen. Wie in Ziff. 4 gezeigt wurde, sind bei der Beugung von Röntgenstrahlen durch eine Flüssigkeit im allgemeinen zwei Interferenzerscheinungen wirksam, die intermolekularen und die intramolekularen Interferenzen. In Flüssigkeiten, in denen keine Molekülbildung vorliegt, fallen die letzteren weg.

Ein Beispiel einer *einatomigen Flüssigkeit* ist das Quecksilber, dessen Atom alle seine Elektronen in abgeschlossenen Schalen enthält und deswegen kugelsymmetrisch und zur Molekülbildung nicht geneigt ist. Für diese Substanz haben DEBYE und MENKE¹ die Flüssigkeitsstreuung als Funktion des Winkels genau genug bestimmen können, um mit Hilfe der von SCHERRER und STÄGER² gemessenen Streuung an Quecksilberdampf das Verhältnis $[1 + G(s)]$ der beiden

¹ P. DEBYE u. H. MENKE, Phys. ZS. Bd. 31, S. 797. 1930; ältere Messungen an flüssigem Hg von A. DEBIERNE, C. R. Bd. 173, S. 140. 1921; J. A. PRINS, Physica Bd. 6, S. 315. 1926; D. COSTER u. J. A. PRINS, Journ. de phys. Bd. 9, S. 153. 1928; M. WOLF, ZS. f. Phys. Bd. 53, S. 72. 1929; an geschmolzenem Na und K von W. H. KEESOM, Proc. Amsterdam Bd. 30, S. 341. 1927; an geschmolzenem Ga von H. MENKE, Phys. ZS. Bd. 33, S. 593. 1932.

² P. SCHERRER u. A. STÄGER, Helv. Phys. Acta Bd. 1, S. 518. 1928.

Streuintensitäten in Abhängigkeit von der in Ziff. 4 eingeführten Variablen s zu berechnen. Aus der Gleichung (10) von Ziff. 4 kann nun die Verteilungsfunktion $g(\varrho)$ der Hg-Atome um ein gegebenes Atom ermittelt werden. Abb. 1 zeigt die von DEBYE und MENKE für $g(\varrho)/n$ gefundene Kurve. Daß in ihr $g(\varrho)$ unterhalb $\varrho_0 = 2,3 \text{ \AA}$ schwach negativ wird, beruht auf der ungenügenden Genauigkeit, mit der $G(s)$ für große Werte von s bekannt ist. Das gestrichelte Stück der Kurve muß eigentlich durch die ausgezogene Horizontale $g = 0$ ersetzt werden, entsprechend der Tatsache, daß zwei Hg-Atome wegen ihrer endlichen Abmessungen sich nur bis zu einem Minimalabstand nähern können. Weiterhin sieht man, daß die Atome gewisse Abstände ($\varrho = 3; 5,6; 8 \text{ \AA}$) bevorzugen, andere ($\varrho = 4; 7 \text{ \AA}$) dagegen vermeiden. In einer Flüssigkeit besteht also im Gegensatz zu einem Gase schon so etwas wie eine regelmäßige Lagerung der Atome aus demselben geometrischen Grunde, daß

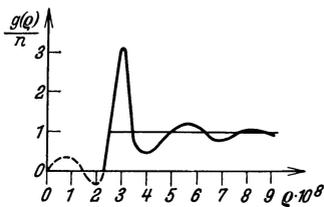


Abb. 1. Verteilungsfunktion der Hg-Atome in flüssigem Hg.

ein Aggregat von Kugeln, die auf einen möglichst kleinen Raum beschränkt werden, sich in dichtester Kugelpackung anzuordnen bestreben.

Ähnliche Verhältnisse wie bei Hg liegen auch in *elektrolytischen Lösungen* vor, wenn man die Ionen allein betrachtet, was dadurch geschehen kann, daß man sehr stark streuende Ionen benutzt oder für die Streuung des Lösungsmittels korrigiert. Man hat dann noch den Vorteil, die Konzentration der Lösung variieren und so den Übergang vom Grenzfall der Flüssigkeitsstreuung zu dem der Gasstreuung verfolgen zu können. Hier liegen Messungen von PRINS¹ an

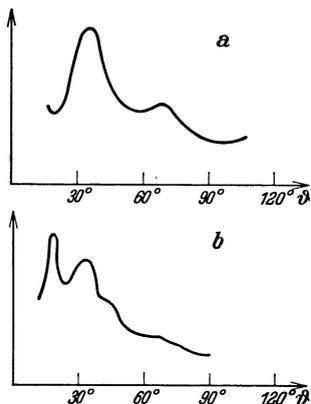


Abb. 2. Streuintensität von Röntgenstrahlen als Funktion des Streuwinkels in dampfförmigem (a) und flüssigem (b) CCl_4 .

LiBr, LiJ und KJ vor, die das Verschwinden der Maxima und Minima bei zunehmender Verdünnung erkennen lassen. Von Interesse ist hier noch, zu erwähnen, daß bei großer Verdünnung das Verteilungsgesetz der Ionen nach DEBYE und HÜCKEL² theoretisch vorhergesagt werden kann. Es lautet z. B. für die Verteilung der Anionen um ein gegebenes Anion unter Vernachlässigung des Ionenradius

$$g(\varrho) = n \left[1 - \frac{\kappa^2}{8\pi n} \frac{e^{-\kappa\varrho}}{\varrho} \right],$$

wo $\kappa^2 = 8\pi n e^2 / DkT$ ist, und n die Zahl der Anionen pro cm^3 , e ihre Ladung, D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, k die BOLTZMANNsche Konstante und T die absolute Temperatur bedeutet.

Messungen an *molekularen Flüssigkeiten* sind von mehreren Verfassern³ ausgeführt worden. Sehr schön kommt das Hinzutreten der intermolekularen zu den intramolekularen Interferenzen beim Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustand in Abb. 2 zum Vorschein, welche die Intensitätsverteilung als Funktion des Winkels im

¹ J. A. PRINS, ZS. f. Phys. Bd. 56, S. 617. 1929; Bd. 71, S. 445. 1931; s. ferner W. GOOD, Helv. Phys. Acta Bd. 3, S. 205. 1930.

² P. DEBYE u. E. HÜCKEL, Phys. ZS. Bd. 24, S. 185. 1923.

³ W. H. KEESOM u. J. DE SMEDT, Proc. Amsterdam Bd. 25, S. 118. 1922; Bd. 26, S. 112. 1923; J. A. PRINS, ZS. f. Phys. Bd. 56, S. 617. 1929; P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 31, S. 348. 1930; H. H. MEYER, Ann. d. Phys. Bd. 5, S. 701. 1930; W. GOOD, Helv. Phys. Acta Bd. 3, S. 205. 1930; G. W. STEWART, Phys. Rev. Bd. 37, S. 9. 1931; H. MENKE, Phys. ZS. Bd. 33, S. 593. 1932.

Röntgenbeugungsbild von gasförmigen (a) und flüssigen (b) CCl_4 nach DEBYE (l. c.) darstellt. Immerhin sind die intramolekularen Maxima und Minima auch in der Flüssigkeit noch deutlich zu erkennen, so daß es bei CCl_4 vollkommen berechtigt ist, von Molekülbildung zu sprechen. Auch hier liegen einige Messungen an gelösten Substanzen (z. B. CCl_4 in Benzol) vor, die es erlauben, den Übergang von der Gas- zur Flüssigkeitsstreuung zu verfolgen.

Bei den Betrachtungen der Ziff. 4 hatten wir vorausgesetzt, daß nicht nur im Falle der einatomigen Flüssigkeiten die Atome, sondern auch im Falle der molekularen Flüssigkeiten die Moleküle im wesentlichen als kugelförmig betrachtet werden dürfen (oder evtl. durch ihre Rotation wie kugelsymmetrisch wirken), da ja sonst die Verteilungsfunktion g nicht nur von ρ abhängen würde. Für ein Molekül wie CCl_4 dürfte diese Annahme noch am ehesten erfüllt sein. Doch selbst hier erhielt MENKE (l. c.) mit einer quecksilberähnlichen Verteilungsfunktion bei freier Drehbarkeit der Moleküle keine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Sicher ist wohl, daß die Annahme ganz und gar nicht mehr in vielen *organischen Flüssigkeiten* zutrifft, deren Moleküle im festen Zustand wir uns ja in manchen Fällen (Paraffine, Fettsäuren) eher als lange Stäbe oder Ketten, denn als Kugeln vorstellen müssen. Über derartige Stoffe liegen zahlreiche Untersuchungen vor¹. Dabei ist vor allem der Befund von STEWART, MORROW und SKINNER von Wichtigkeit, daß bei Kettenmolekülen in der Lage der Beugungsmaxima und -minima ein konstanter Abstand von etwa 4,5 Å zum Ausdruck kommt. Man kann ihn mit der Breite der Moleküle identifizieren. Eine Bestätigung dieser Auffassung erhält man aus den Abmessungen von Films der betreffenden Substanzen auf Wasser. Wenn man solche Films nach der zuerst von LANGMUIR² aufgestellten Hypothese als *monomolekulare Schichten* betrachtet, worin die Moleküle mit ihrer Achse mehr oder weniger senkrecht zur Oberfläche dicht nebeneinander stehen (s. Ziff. 7), so kann man den Querschnitt des von einem Molekül beanspruchten Parallelepiped berechnen, wie dies vor allem ADAM³ getan hat. Man kommt dann zu genau demselben Abstand. Das Ergebnis von STEWART, MORROW und SKINNER, nach dem sich auch ein mit der Länge der Kohlenstoffketten zunehmender Abstand im Beugungsbild geltend macht, scheint jedoch durch die oben zitierte Untersuchung von TRILLAT und THIBAUD widerlegt zu sein.

6. Koordinationsgitter. Wir gehen jetzt dazu über, für den festen Zustand die verschiedenen Arten der Atomanordnung vom geometrischen Gesichtspunkt aus näher zu besprechen. Diejenigen Kristallgitter, bei denen jedes Atom regelmäßig von Nachbarn umgeben ist und gleichartige Atome gleiche Umgebungen haben, heißen *Koordinationsgitter*. Je nachdem die Atome neutral oder ionisiert

¹ C. W. HEWLETT, Phys. Rev. Bd. 20, S. 688. 1922; W. H. KEESOM u. J. DE SMEDT, Proc. Amsterdam Bd. 25, S. 118. 1922; Bd. 26, S. 112. 1923; E. D. EASTMAN, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 46, S. 917. 1924; G. W. STEWART u. R. M. MORROW, Phys. Rev. Bd. 30, S. 232. 1927; Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 13, S. 222. 1927; G. W. STEWART, ebenda Bd. 13, S. 787. 1927; J. R. KATZ, ZS. f. Phys. Bd. 45, S. 97. 1927; R. O. HERZOG u. W. JANCKE, ebenda Bd. 45, S. 194. 1927; G. W. STEWART u. E. W. SKINNER, Phys. Rev. Bd. 31, S. 1. 1928; R. M. MORROW, ebenda Bd. 31, S. 10. 1928; G. W. STEWART, ebenda Bd. 31, S. 174; Bd. 32, S. 153, 558. 1928; J. R. KATZ u. J. SELMAN, ZS. f. Phys. Bd. 46, S. 392. 1928; C. DRUCKER, Phys. ZS. Bd. 29, S. 273. 1928; G. W. STEWART, Chem. Rev. Bd. 6, S. 483. 1929; Phys. Rev. Bd. 33, S. 889. 1929; J. A. PRINS, ZS. f. Phys. Bd. 56, S. 617. 1929; G. W. STEWART, Phys. Rev. Bd. 35, S. 726. 1930; Rev. Mod. Phys. Bd. 2, S. 116. 1930; E. W. SKINNER, Phys. Rev. Bd. 36, S. 1625. 1930; J. J. TRILLAT u. J. THIBAUD, ZS. f. Phys. Bd. 61, S. 816. 1930; J. J. TRILLAT, ebenda Bd. 64, S. 191. 1930; Journ. chim. phys. Bd. 27, S. 525. 1930; s. auch J. J. TRILLAT, L'Etat Liquide, Paris 1931; F. H. W. NOLL, Phys. Rev. Bd. 42, S. 336. 1932.

² I. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 39, S. 1868. 1917; s. auch Kap. 1, Ziff. 14 bis 20.

³ N. K. ADAM u. Mitarbeiter, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 99 u. folgende Bände.

sind, spricht man insbesondere von *Atomgittern* und von *Ionengittern*. Die Möglichkeiten, die für die Anlagerung der Nachbarn eines Atoms oder Ions in Betracht kommen, lassen sich nun nach HUND¹ bequem wie folgt zusammenfassen:

a) 2 Nachbarn auf einer Geraden durch das gegebene Atom in gleichen Abständen von ihm.

b) 3 Nachbarn an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks mit dem gegebenen Atom im Zentrum.

c) 4 Nachbarn. Die Richtungen nach ihnen sind die der Raumdiagonalen eines Würfels. Die Nachbarn liegen an den Ecken eines regulären Tetraeders mit dem gegebenen Atom als Mittelpunkt.

d) 6 Nachbarn. Die Richtungen nach ihnen sind die der Kanten eines Würfels. Die Nachbarn umgeben das Atom, wie die Ecken eines regulären Oktaeders den Mittelpunkt.

e) 8 Nachbarn. Die Richtungen nach ihnen sind die der Raumdiagonalen eines Würfels. Die Nachbarn umgeben das Atom, wie die Ecken eines Würfels den Mittelpunkt.

f) 12 Nachbarn. Die Richtungen nach ihnen hin sind die der Flächen-diagonalen eines Würfels. Die Nachbarn liegen an den Ecken des in Abb. 3 gezeichneten, aus sechs Quadraten und acht gleichseitigen Dreiecken bestehenden Körpers, in dessen Zentrum sich das gegebene Atom befindet.

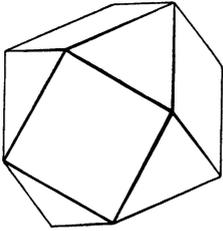


Abb. 3. Äquivalente Gruppierung von 12 Nachbaratomen in Koordinationsgittern. (Aus F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 835. 1925.)

Wir besprechen zunächst auf Grund dieser Einteilung die *Elemente*, die hierher gehören. Die Atome sind dann alle gleich und müssen daher neutral sein; wenigstens solange man nicht, wie im Falle der Metalle, an die Möglichkeit der Loslösung einzelner Elektronen als Leitungselektronen denkt. Aus der 2er- und 3er-Umgebung kann kein räumliches Gitter gebaut werden. Die 4er-Umgebung führt auf den Gittertyp, wie er z. B. beim Diamant vorliegt, und den man darum als *Diamanttyp* bezeichnet. Die 6er-Umgebung ergibt ein *einfaches kubisches Gitter*, das bis

jetzt bei keinem Element gefunden worden ist. Die 8er-Umgebung liefert das *körperzentrierte kubische Gitter*, die 12er-Umgebung das *flächenzentrierte kubische Gitter*. Der hexagonalen dichtesten Kugelpackung entspricht eine 12er-Umgebung von geringerer Regelmäßigkeit, als beim Koordinationsgitter zu fordern ist. Eine Übersicht über die verschiedenen Elemente, welche in einem der genannten Gittertypen kristallisieren, gibt Tabelle 3².

Tabelle 3. Gittertypen der Elemente, die in Koordinationsgittern kristallisieren.

A_1	Cu, Ag, Au; Ca, Sr; Al; Th; Pb; Ce(α); Fe(γ), Co(β), Ni, Rh, Pd, Ir, Pt; Ne, A, X
A_2	Li, Na, K, Rb, Cs; Ba; V, Nb, Ta; Cr(α), Mo, W; Fe(α, β, δ)
A_4	C (Diamant), Si, Ge, Sn (grau)

A_1 = flächenzentriertes kubisches Gitter; A_2 = körperzentriertes kubisches Gitter;
 A_4 = Diamanttyp.

¹ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 833. 1925; s. auch A. REIS, ebenda Bd. 1, S. 204; Bd. 2, S. 57. 1920, wo zuerst vom geometrischen Standpunkt aus eine Klassifikation der verschiedenen Arten von Kristallgittern versucht wird.

² Eine eingehende Erörterung der Kristalle, für die eine vollständige oder teilweise Strukturanalyse ausgeführt ist, mit numerischer Angabe der Gittergrößen und zahlreichen Abbildungen findet der Leser in dem betreffenden Artikel in diesem Handbuch (1. Aufl.) von EWALD; ferner in dem Strukturbericht in der ZS. f. Krist. von P. P. EWALD u. C. HERMANN. Diese Arbeiten sind auch hauptsächlich bei der Aufstellung der Tabellen 3 bis 10 benutzt worden.

Bei den *Verbindungen vom Typus XY* sind zwei Arten von Atomen oder Ionen, beide in gleicher Anzahl vorhanden. Jede Atomsorte hat dieselbe Zahl der Nachbarn. Es gilt jetzt aus den Tetraedern der 4er-Umgebung mit den Atomen X im Mittelpunkt und den Atomen Y an den Ecken ein Gitter so aufzubauen, daß auch jedes Atom Y der Mittelpunkt eines Tetraeders ist, an dessen Ecken vier Atome X liegen. Die beiden Gittertypen des Zinksulfids ZnS, der *Zinkblendetyp* und der *Wurtzittyp*, genügen dieser Forderung. Auf Grund der analogen Forderung führt die 6er-Umgebung auf den *Steinsalztyp*, die 8er-Umgebung auf den *Cäsiumchloridtyp*. Die 12er-Umgebung kann hier nicht benutzt werden, da 12 Körper der in Abb. 3 gezeichneten Form nicht so aneinandergelegt werden können, daß sie eine Ecke gemeinsam haben. Für eine Übersicht der hierhergehörigen Substanzen. s. Tabelle 4. Mit Ausnahme der Metallverbindungen in der Gruppe B_2 handelt es sich hier überall um Ionengitter.

Tabelle 4. Gittertypen der Verbindungen XY, die in Koordinationsgittern kristallisieren.

B_1	LiF, NaF, KF, RbF, CsF; AgF LiCl, NaCl, KCl, RbCl; AgCl LiBr, NaBr, KBr, RbBr; AgBr LiJ, NaJ, KJ, RbJ MgO, CaO, SrO, BaO; CdO; MnO; FeO, CoO, NiO MgS, CaS, SrS, BaS; PbS; MnS MgSe, CaSe, SrSe, BaSe; PbSe; MnSe CaTe, SrTe, BaTe; SnTe, PbTe ScN; TiN, ZrN; VN, NbN TiC, ZrC; VC, NbC, TaC
B_2	CsCl; TlCl CsBr; TlBr CsJ; TlJ TlSb TlBi CuZn, AgZn, AuZn; CuPd; AlNi
B_3	CuCl CuBr CuJ BeS; ZnS (Zinkblende), CdS, HgS BeSe; ZnSe, CdSe, HgSe BeTe; ZnTe, CdTe, HgTe AlP; GaP AlAs, GaAs AlSb; GaSb, InSb; SnSb
B_4	BeO; ZnO ZnS (Wurtzit), CdS CdSe MgTe AlN

B_1 = Steinsalztyp; B_2 = Cäsiumchloridtyp; B_3 = Zinkblendetyp; B_4 = Wurtzittyp.

Wir kommen zu den *Verbindungen mit der Formel XY₂*. Für jedes Atom X ist die Zahl der Nachbarn doppelt so groß wie für jedes Atom Y. Wir müssen also versuchen, durch Zusammensetzung der n -Umgebung und der $2n$ -Umgebung ein Gitter zu bauen, das unseren Anforderungen an Regelmäßigkeit genügt. Die 2er-Umgebung ergibt zusammen mit der 4er-Umgebung den *Cuprittyp*. Die Vereinigung der 3er- und der 6er-Umgebung ist streng nicht möglich. Sie läßt sich aber angenähert durchführen, und man erhält dann ein Gitter, das von einem Koordinationsgitter nur wenig abweicht. Wir kommen hierauf noch weiter unten zurück. Die Vereinigung der 4er- und der 8er-Umgebung läßt sich wieder genau durchführen und liefert den *Flußpathtyp*. Dagegen ist die Kombination der 6er-Umgebung mit der 12er-Umgebung geometrisch nicht möglich, da man sechs Körper von der in Abb. 3 gezeichneten Art überhaupt nicht so anordnen kann, daß sie in einer Ecke zusammenstoßen. Wir bringen

schließlich wieder in Tabelle 5 eine Zusammenstellung der in die soeben behandelte Kategorie fallenden Stoffe. Auch diese sind, mit Ausnahme der Metallverbindungen, sämtlich als Ionengitter aufzufassen.

Tabelle 5. Gittertypen der Verbindungen XY_2 , die in Koordinationsgittern kristallisieren.

C_1	CaF ₂ , SrF ₂ , BaF ₂ ; CdF ₂ ; PbF ₂	SrCl ₂
	CeO ₂ , PrO ₂ ; ZrO ₂ , ThO ₂ ; UO ₂	Li ₂ O
	Li ₂ S, Na ₂ S; Cu ₂ S	Cu ₂ Se
	Mg ₂ Si	Mg ₂ Sn
		Mg ₂ Pb

C_3 | Cu₂O, Ag₂O; Pb₂O

C_1 = Fluorittyp; C_3 = Cupritttyp.

Wie man aus den Tabellen 3 bis 5 ersieht, sind die Koordinationsgitter unter den hier betrachteten Substanzen zahlreich vertreten. Elemente und Verbindungen vom Typus XY und XY_2 , bei denen eine weniger einfache Gitterstruktur nachgewiesen ist, sind relativ selten. Es besteht gewissermaßen eine Tendenz zur Kristallisation in den Koordinationsgittern, die sich aber physikalisch erst begreifen läßt; wenn man die Art der Wechselwirkung der Gitterbausteine berücksichtigt. Wir kommen hierauf noch in Ziff. 9 zurück.

Der Abstand der nächsten Nachbarn in Koordinationsgittern ist in vielen Fällen ungefähr gleich der Summe der mittleren Atom- oder Ionenradien, wie man sie aus anderen Erscheinungen (Atomrefraktion, Diamagnetismus usw.) entnimmt, so daß die Gitterkonstante im wesentlichen als durch diese Radien bestimmt angesehen werden darf. Da sich hierüber und über die Abweichungen von der Additivität nebst ihren Ursachen im Kap. 1, Ziff. 114 und 117, sowie vor allem im Kap. 6, Ziff. 7, 10, 32, 59, 62, 67, nähere Angaben finden, sei hier auf jene Stellen verwiesen. In diesem Zusammenhang verdienen auch die Arbeiten von GOLDSCHMIDT Erwähnung, in denen Kriterien aufgestellt werden, um mit Hilfe der Atom- oder Ionenradien den Gittertypus vorherzusagen, wie im Kap. 6, Ziff. 76 bis 87, ausgeführt wird.

In den Koordinationsgittern hat es offenbar schon aus rein geometrischen Gründen keinen Sinn mehr, von Molekülbildung zu reden. So ist jedes Na-Ion im NaCl-Gitter gleichmäßig von sechs Cl-Ionen umgeben, deren keines vor den anderen bevorzugt ist. *Hiermit verliert gleichzeitig der chemische Valenzbegriff im Koordinationsgitter seine Bedeutung.* Um ihn künstlich aufrechtzuerhalten, müßte man in dem erwähnten Beispiel den Valenzstrich spalten, womit aber gerade die für den Valenzbegriff so kennzeichnende Eigenschaft des einseitig Gerichtetseins verlorengehe. Nur wenn die Zahl der Nachbarn eines Atoms gleich seiner Valenz ist, läßt sich die Darstellung mit Valenzstrichen zwanglos durchführen. Für solche Gitter hat man den Namen *Valenzgitter* vorgeschlagen. In dem Umstand, daß Diamant jener Kategorie angehört, sieht HUND¹ die Ursache der großen Festigkeit und Schwerflüchtigkeit dieses Stoffes.

Ein interessantes physikalisches Problem, welchem man bei den *Koordinationsgittern vom Zinkblendetyp (B_3)* begegnet, möge in diesem Zusammenhang erwähnt werden. Bei der Zinkblende liegen die S- und die Zn-Atome abwechselnd in parallelen Ebenen derart, daß der Abstand von einer S-Ebene bis zur nächsten Zn-Ebene nur ein Viertel des Abstands bis zur folgenden S-Ebene beträgt. Trotz der gleichmäßigen Umgebung eines jeden Ions durch seine Nachbarn ist die

¹ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 74, S. 1. 1932.

Richtung von B nach A in Abb. 4 mit der von A nach B doch nicht äquivalent. Wir wollen als *positive Richtung* die von B nach A , d. h. von einer S-Ebene zur nächstgelegenen Zn-Ebene nehmen.

Es tritt nun die Frage auf, ob man bei einem gegebenen Zinkblendekristall experimentell entscheiden kann, welches die Fläche A und welches die Fläche B ist. Wie von COSTER, KNOL und PRINS¹ gezeigt wurde, ist das in der Tat möglich, und zwar mit Hilfe der Röntgenreflexion an den beiden Flächen. Selektive Reflexion in erster Ordnung tritt nach dem BRAGGSchen Gesetz dann auf, wenn der Phasenunterschied der Streuwellen von aufeinanderfolgenden S-Ebenen (oder, was auf dasselbe hinauskommt, von aufeinanderfolgenden Zn-Ebenen) 360° beträgt. Die Streuwellen von den S-Ebenen verstärken einander dann in der Reflexionsrichtung und geben eine reflektierte Welle mit der Amplitude A_S . Dasselbe gilt für die Streuwellen von den Zn-Ebenen, die sich zu einer reflektierten Welle mit der Amplitude A_{Zn} superponieren. Zwischen diesen beiden reflektierten Wellen besteht noch ein Phasenunterschied, so daß wir, um die Totalintensität der Reflexion zu bekommen, A_S und A_{Zn} als Vektoren in der komplexen Ebene zeichnen müssen.

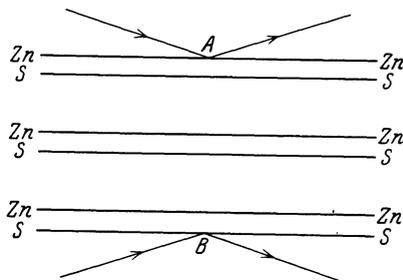


Abb. 4. Röntgenreflexion am ZnS-Kristall. (Aus D. COSTER, K. S. KNOL u. J. A. PRINS, ZS. f. Phys. Bd. 63, S. 348. 1930.)

Nach Ziff. 4 ist im allgemeinen die Amplitude C der von einem Einzelatom unter Einwirkung einer ebenen Primärwelle (5) ausgesandten kugelförmigen Streuwelle (6) reell. Dann stehen also die von den S-Atomen und die von den Zn-Atomen ausgehenden Streuwellen in derselben Phasenbeziehung zu der einfallenden Welle. Je nachdem letztere auf die Fläche A oder die Fläche B fällt, wird dann der Vektor A_{Zn} gegenüber dem Vektor A_S um 90° oder um 270° gedreht sein, da ja die Zn-Ebenen gegenüber den S-Ebenen um $\frac{1}{4}$ bzw. $\frac{3}{4}$ des Abstands zwischen den S-Ebenen der einfallenden Welle näher liegen. Das Vektordiagramm sieht dann aus wie in Abb. 5a; der Betrag der resultierenden Amplitude ist in beiden Fällen gleich; es tritt kein Intensitätsunterschied in der Reflexion auf.

Die Sachlage wird anders, wenn die benutzte Wellenlänge der Strahlung in einem Gebiet liegt, wo die Zn-Atome stark absorbieren. Die Amplitude C der Streuwelle des Zn-Atoms ist dann nicht mehr rein imaginär, sondern komplex; d. h. bei den Zn-Atomen tritt ein zusätzlicher Phasensprung auf. Dieser findet sich auch in der reflektierten Welle wieder, die durch Superposition der von den Zn-Atomen ausgehenden Streuwellen entsteht, und zwar bewirkt er, daß der Vektor A_{Zn} dem Vektor A_S um einen Extrawinkel voreilt, also bei Reflexion an der Fläche A um $90^\circ + \omega_1$ bei Reflexion an der Fläche B um $270^\circ + \omega_1$. Wie aus der in Abb. 5b gezeigten Konstruktion folgt, ist im zweiten Fall die Resultierende von A_S und A_{Zn} und daher auch die Reflexionsintensität größer als im ersten Fall. Beim Arbeiten in zweiter Ordnung werden die Winkel zwischen

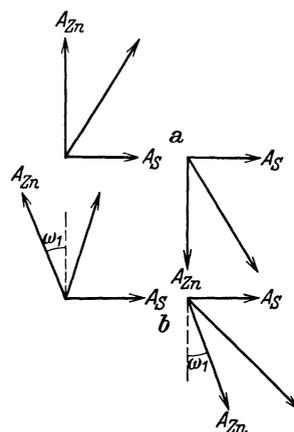


Abb. 5. Vektorielle Zusammensetzung der Streuamplituden bei der Röntgenreflexion am ZnS-Kristall.

¹ D. COSTER, K. S. KNOL u. J. A. PRINS, ZS. f. Phys. Bd. 63, S. 345. 1930.

A_S und A_{Zn} gleich $\frac{1}{4} \cdot 2 \cdot 360^\circ + \omega_2 = 180^\circ + \omega_2$ und $\frac{3}{4} \cdot 2 \cdot 360^\circ + \omega_2 = 180^\circ + \omega_2$, so daß dann kein Unterschied auftritt. Hier ist ω_2 statt ω_1 geschrieben, da bei gleicher Wellenlänge der Reflexionswinkel in zweiter Ordnung anders ist als in erster Ordnung und der Phasensprung ω im allgemeinen noch von der Streurichtung abhängig sein wird. Analog erhält man in dritter Ordnung $\frac{1}{4} \cdot 3 \cdot 360^\circ + \omega_3 = 270^\circ + \omega_3$ und $\frac{3}{4} \cdot 3 \cdot 360^\circ + \omega_3 = 90^\circ + \omega_3$. Hier steht es also gerade umgekehrt wie in erster Ordnung, indem die Reflexion an A stärker ausfällt wie die an B .

Die Messungen gestalten sich nun so, daß man die reflektierte Intensität zweier Röntgenlinien vergleicht, von denen die eine, x , nahe an der K -Kante von Zn auf der langwelligen Seite liegt, wo die Absorption gering ist, die andere, y , nahe derselben Kante auf der kurzwelligen Seite, wo die Absorption etwa sechsmal so groß ist. In erster Ordnung muß das Verhältnis der Intensitäten $I_y : I_x$ bei Reflexion an der Fläche B größer sein als bei Reflexion an der Fläche A , während es in dritter Ordnung gerade umgekehrt ist.

Der Unterschied der reflektierten Intensität an den gegenüberliegenden Flächen und das entgegengesetzte Verhalten der beiden Ordnungen wurden durch das Experiment bestätigt und so die Bestimmung der positiven Richtung im Kristall ermöglicht. Eine Kontrolle lieferte der *piezoelektrische Effekt* an Zinkblende. Es zeigte sich, daß bei allen untersuchten Kristallen (im ganzen vier) diejenige Fläche, die nach den Reflexionsmessungen als A zu bezeichnen war, bei Dehnung des Kristalls in der Richtung AB positiv, die gegenüberliegende Fläche negativ geladen wurde.

Was die *Berechnung des Phasensprungs* ω , der für die eben beschriebene Erscheinung maßgebend ist, seiner Größe und Winkelabhängigkeit nach betrifft, konnte auch diese unter einigen vereinfachenden Annahmen durchgeführt werden. Es wurde zu dem Zwecke vorausgesetzt, daß die Elektronen des Zn-Atoms außerhalb der K -Schale praktisch ohne Phasensprung streuen, da ja nur die K -Elektronen die K -Absorption bewirken, daß dagegen der Anteil der Streuwelle, welcher von den K -Elektronen herrührt, einen von der Richtung unabhängigen Phasensprung erleidet. Dieser konnte aus dem allgemeinen Zusammenhang zwischen Absorption und Dispersion entnommen werden. Durch die quantitative Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Messungen wurde die Richtungsbestimmung im Zinkblendekristall einwandfrei bestätigt.

7. Andere Gitter; Molekülgitter, Radikalionengitter, Schichtengitter. Wir kommen jetzt zu den Gittern von weniger regelmäßigem Bau als die Koordinationsgitter. Bei den Elementen ist hier vor allem die *hexagonale dichteste Kugelpackung* zu erwähnen. Jedes Atom ist dabei zwar von seinen nächsten Nachbarn praktisch gleich weit entfernt, aber der Forderung der vollkommenen Gleichwertigkeit aller Nachbarn ist nicht genügt. Tabelle 6 gibt eine Übersicht der hierhergehörigen Elemente¹.

Tabelle 6. Elemente mit hexagonal dichtester Kugelpackung (A_3).

Be, Mg; Zn, Cd; Tl; Ti; Zr, Hf; Cr(β); Co(α); Ru, Os; Ce(β)

Bei den Verbindungen vom Typus XY_2 ist es, wie schon in Ziff. 5 erwähnt, nicht streng möglich, aus der Kombination der 3er- und der 6er-Umgebung ein Koordinationsgitter aufzubauen. Man kann dies jedoch angenähert tun, wenn man die Achsen dreier Elementaroktaeder in einer Ebene unter den Winkeln 90° , 135° , 135° oder unter den Winkeln 90° , 90° , 180° zusammenstoßen läßt.

¹ Für eine eingehende Erörterung der verschiedenen Kristalle siehe den betreffenden Artikel in dies. Handb. (1. Aufl.) von EWALD sowie den Strukturbericht in der ZS. f. Krist. von P. P. EWALD u. C. HERMANN.

Im ersten Fall erhält man den *Rutiltyp*, im zweiten Fall den *Anatasyt*. Auch eine räumliche Anordnung der drei Achsen ist möglich, der jedoch kein in der Natur vorkommendes Gitter entspricht. Wegen der ungleichmäßigen Umgebung der Gitterbausteine treten sowohl bei der dichtesten Kugelpackung als auch beim Rutil- und Anatasyt sekundäre Verzerrungen auf. Immerhin ist bei ihnen die gegenseitige Lage der Atome noch so, daß man von Molekülbildung nicht sprechen kann. Tabelle 7 bringt die im Rutiltyp kristallisierenden Verbindungen, während Anatas, TiO_2 , der einzige Vertreter des Anatasyts ist.

Tabelle 7. Verbindungen XY_2 , die im Rutiltyp (C_4) kristallisieren.

MgF_2 ; ZnF_2 ; MnF_2 ; FeF_2 , CoF_2 , NiF_2

TiO_2 ; SnO_2 , PbO_2 ; VO_2 , NbO_2 ; TeO_2 ; MoO_2 , WO_2 ; MnO_2 ; OsO_2 , IrO_2

Eine große Gruppe von Kristallgittern kann dem Verständnis nähergebracht werden, wenn man statt der Einzelatome oder Ionen *Moleküle* oder *chemische Radikale als elementare Gitterbausteine* betrachtet. Die Moleküle oder Radikale, wie z. B. NH_4 und CO_3 , sind gewöhnlich dadurch gekennzeichnet, daß sie einen verhältnismäßig kleinen Raum beanspruchen und eine symmetrische Form besitzen. So befinden sich bei NH_4 vier H-Kerne in der Elektronenhülle des N-Kerns, um den sie in Gestalt eines regulären Tetraeders angeordnet sein dürften. Die CO_3 -Gruppe ist natürlich größer; die O-Atome bilden ein gleichseitiges Dreieck mit dem C-Atom im Zentrum. Wir fragen jetzt nach den Stoffen, die als Koordinationsgitter aufgefaßt werden können, wenn man Moleküle oder Radikale als Einheiten auffaßt. Wegen der unvollkommenen Kugelsymmetrie der Bausteine werden natürlich die Forderungen der Koordination nicht streng erfüllt sein.

In diesem Sinne können zunächst das feste HCl oberhalb 100° abs. sowie das feste NH_3 , ferner NLi_3 als angenähert flächenzentrierte kubische Gitter (A_1) dieser Moleküle aufgefaßt werden. Das beruht auch hier wesentlich auf dem Eindringen der H-Kerne in die Elektronenhülle des Cl- oder N-Kernes und auf der Kleinheit des Li-Ions. Auf Grund ihrer Struktur nennt man diese Gitter *Molekülgitter*. Das feste HCl verhält sich also ganz wesentlich anders wie die Alkalihalogenide, die ja, wie wir sahen, sämtlich in Ionengittern vom Steinsalz- oder Cäsiumchloridtyp kristallisieren. Zu den Molekülgittern gehören ferner die Stoffe¹ CO_2 (lineares Molekül, Abstand O—O gemittelt 2,24 Å), N_2O (linear), CBr_4 , CJ_4 , SiJ_4 , TiBr_4 , TiJ_4 , GeJ_4 , SnJ_4 (sämtlich tetraedrisch, Abstand Br—Br in $\text{CBr}_4=3,68$ Å). Für CO_2 und CBr_4 können die Kernabstände mit denen im isolierten Molekül nach Tabelle 2 verglichen werden, und stimmen hiermit recht gut überein.

Ferner können eine ganze Reihe Substanzen, die Radikale enthalten, als angenäherte B- und C-Gitter aufgefaßt werden. Da die Radikale ionisiert sind, spricht man von *Radikalionengittern*. Wir stellen sie in den Tabellen 8 und 9 zusammen, wobei zunächst der strenge Gittertyp und dahinter in Klammern der angenäherte B- oder C-Typ angegeben ist. Einer der wichtigsten Stoffe, die hierher gehören, ist der Kalzit, CaCO_3 , der Gegenstand zahlreicher Strukturuntersuchungen gewesen ist und gewissermaßen das Prototyp der hier betrachteten Klasse von einigermaßen verzerrten Koordinationsgittern mit eingebauten Radikalen bildet. Angaben über die Form der Radikale sowie die Ionenabstände innerhalb derselben finden sich im Kap. 1, Ziff 8, 62, 64.

Neben den genannten Klassen von Gittern verdienen noch die *Schichtengitter* besondere Erwähnung. Bei ihnen ist eine Ebene von Ionen einer Art regelmäßig besetzt. Oberhalb und unterhalb dieser Ebene befinden sich die Ionen der anderen Art in parallelen Ebenen. Abb. 6, die einer Arbeit von HUND

¹ Für Literatur, s. Kap. 1, Ziff. 8 und 64.

Tabelle 8. Gittertypen der Verbindungen X-Radikal, die angenähert in Koordinationsgittern kristallisieren.

B_1	NH_4J		
B_2	NH_4Cl	NH_4Br	
B_4	NH_4F		
F_{61} (B_1) (B_2)	NaHF_2 CsJCl_2	NaN_3	CaCN_2
F_{62} (B_2)	KHF_2	KN_3	
G_1 (B_1)	$\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3; \text{ZnCO}_3; \text{MnCO}_3; \text{FeCO}_3 \quad \text{NaNO}_3$		
G_3 (B_1)	NaClO_3	NaBrO_3	

B_1 = Steinsalztyp; F_{61} = Natriumhydrofluoridtyp, Cäsiumdichlorojodidtyp;
 F_{62} = Kaliumhydrofluoridtyp; G_1 = Kalzittyp; G_2 = Natriumchlorattyp.

Tabelle 9. Gittertypen der Verbindungen X_2 -Radikal, die angenähert in Koordinationsgittern kristallisieren.

H_{61} (C_1)	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6, \text{Cs}_2\text{GeF}_6, \text{K}_2\text{SnCl}_6, (\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6, (\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6, \text{K}_2\text{PtCl}_6, (\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6, \text{Cl}_2\text{Ni}(\text{NH}_3)_6, \text{Br}_2\text{Ni}(\text{NH}_3)_6, \text{J}_2\text{Ni}(\text{NH}_3)_6, \text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_6, \text{J}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ H_{61} = Kaliumhexachloroplatinattyp.
--------------------	--

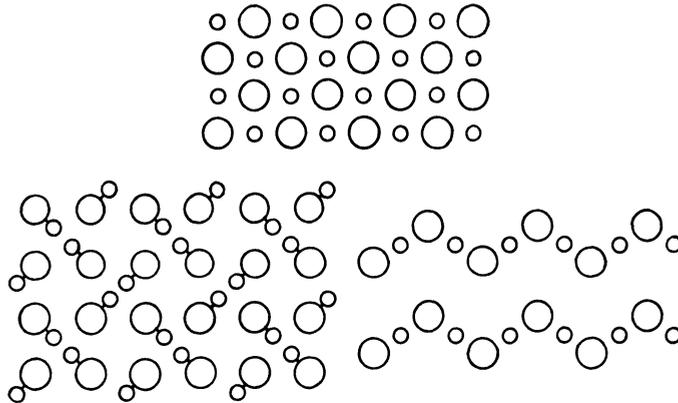


Abb. 6. Koordinationsgitter, Molekülgitter, Schichtengitter. (Aus F. HUND, ZS. f. Phys. 34, S. 849. 1925.)

entnommen ist, soll schematisch den Unterschied zwischen Koordinationsgitter, Molekülgitter und Schichtengitter im zweidimensionalen Fall verdeutlichen. In Tabelle 10 sind die Stoffe zusammengestellt, die unter diese Rubrik fallen.

Tabelle 10. Gittertypen der Verbindungen, die in Schichtengittern kristallisieren.

C_6	$\text{CdJ}_2 \quad \text{PbJ}_2$ $\text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Ca}(\text{OH})_2; \text{Cd}(\text{OH})_2; \text{Mn}(\text{OH})_2; \text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Co}(\text{OH})_2, \text{Ni}(\text{OH})_2$ $\text{SnS}_2; \text{TiS}_2, \text{ZrS}_2; \text{PtS}_2 \quad \text{TiSe}_2, \text{ZrSe}_2; \text{PtSe}_2$ $\text{TiTe}_2; \text{PdTe}_2, \text{PtTe}_2$
C_7	$\text{MoS}_2, \text{WS}_2$
C_{13}	HgJ_2
C_{19}	$\text{MgCl}_2; \text{ZnCl}_2, \text{CdCl}_2; \text{MnCl}_2; \text{FeCl}_2, \text{CoCl}_2, \text{NiCl}_2$

C_6 = Cadmiumjodidtyp; C_7 = Molybdenittyp; C_{13} = Mercurijodidtyp;
 C_{19} = Calciumchloridtyp.

Wir können die verschiedenen Arten der Gitterbildung, welche wir in dieser und der vorigen Ziffer kennengelernt haben, in folgendes Schema zusammenfassen¹:

Gitter mit gleichartigen Bindungskräften (Koordinationsgitter):	Gitter mit ungleichartigen Bindungskräften:
Atomgitter Ionengitter Valenzgitter	Molekülgitter Radikalionengitter Schichtengitter

Wir haben bis jetzt nur von anorganischen Stoffen gesprochen. Die Struktur vieler *organischer Stoffe* im festen Zustand läßt sich aber in ähnlicher Weise beschreiben, wie wir das im vorhergehenden getan haben, wenn wir auch hier Atomgruppen statt Atomen als elementare Gitterbausteine zulassen². So kristallisiert Methan, CH_4 , in einem flächenzentrierten kubischen Gitter (A_1), Tetramethylmethan $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ in einem Diamantgitter (A_4), wenn man die Moleküle als Einheiten betrachtet. Auch Radikalionengitter mit organisch substituierten Radikalen von einfacher Struktur sind bekannt. Wir erwähnen vor allem Triäthylammoniumjodid $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ und die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen. Die Halogenionen bilden zusammen mit den organischen Radikalen ein Gitter vom Wurtztyp (B_4). Die Verbindungen $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{PtCl}_6$ und $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{SnCl}_6$ bilden Gitter vom Typus H_{61} ; d. h. die Radikale PtCl_6 bzw. SnCl_6 und $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ sind wie die Ca-Ionen und F-Ionen im Fluorit (C_1 -Typ) angeordnet.

Ein besonderes Interesse beanspruchen die *Kettenverbindungen* (Paraffine $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, Fettsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$). Nach den zuerst von LANGMUIR³ entwickelten Vorstellungen, die durch eine Reihe von experimentellen Untersuchungen, namentlich von ADAM⁴, eine Stütze fanden, haben die Moleküle dieser Stoffe in monomolekularen Schichten, wie man sie z. B. auf Wasser erhalten kann, die Tendenz, sich parallel, und zwar mit ihrer Längsrichtung mehr oder weniger senkrecht zur Oberfläche zu stellen. Wenn sich einige solcher Schichten übereinander lagern, erhält man ohne weiteres eine Art Gitterstruktur des Aggregats, wobei der Netzebenenabstand im wesentlichen durch die Länge der Kohlenstoffketten bestimmt wird, so daß man bei der Strukturanalyse mit Röntgenstrahlen ähnliche Resultate wie bei Kristallen erhält.

Dies wurde zuerst an Verbindungen der Ölsäure von DE BROGLIE und FRIEDEL⁵ sowie an den gesättigten Fettsäuren von MÜLLER und SHEARER⁶ nachgewiesen. Diese Untersuchungen zeigten vor allem, daß mit der Zahl der C-Atome in der Kette der Netzebenenabstand anwächst. Die zahlreichen Messungen von GIBBS, MÜLLER, SHEARER, SAVILLE und PIPER⁷ erbrachten den Nachweis, daß die Ketten meist unter einem Winkel von etwa 60° gegenüber den Netzebenen geneigt sind, was die genaue Berechnung der pro C-Atom erhaltenen Verlängerung ermöglichte. Daß diese Verlängerung nur etwa 1 \AA

¹ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 74, S. 1. 1932, unterscheidet außer den hier genannten Gittern noch *Fadengitter*, die in der Natur aber keine sehr ausgesprochenen Vertreter haben; s. auch ds. Handb. Bd. XXIV/1, Kap. 4, Ziff. 43.

² Für eine ausführliche Erörterung der einzelnen Kristalle s. den Strukturbericht in der ZS. f. Krist. von P. P. EWALD u. C. HERMANN; sowie Kap. 1, Ziff. 9.

³ I. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 39, S. 1868. 1917; s. auch Kap. 1, Ziff. 14 bis 20.

⁴ N. K. ADAM u. Mitarbeiter, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 99 u. folgende Bände.

⁵ M. DE BROGLIE u. E. FRIEDEL, C. R. Bd. 176, S. 738. 1923.

⁶ A. MÜLLER, Trans. Chem. Soc. Bd. 123, S. 2043. 1923; A. MÜLLER u. G. SHEARER, ebenda Bd. 123, S. 3156. 1923.

⁷ Für eine ausführliche Erörterung der einzelnen Stoffe s. den Strukturbericht in der ZS. f. Krist. von P. P. EWALD u. C. HERMANN; sowie Kap. 1, Ziff. 10.

beträgt, während der allgemein angenommene Wert für den Durchmesser des C-Atoms 1,54 Å ist, ließ sich durch die Annahme einer zickzackförmigen Struktur der Kette erklären, wie sie schon früher von LANGMUIR auf Grund der Tatsache vorgeschlagen war, daß der Verlauf einer Reihe von physikalischen und chemischen Eigenschaften als Funktion der Anzahl n der C-Atome für gerade n anders ist als für ungerade n . Bei geradem n liegen dann nämlich die Endatome auf verschiedenen Seiten der Molekülachse, bei ungeradem n auf derselben Seite. TRILLAT¹ wies zuerst direkt nach, daß ein entsprechender Unterschied der geradzähligen und der ungeradzähligen Ketten auch für den Verlauf der Gitterkonstanten besteht.

Neuere Messungen verschiedener Verfasser an den gesättigten Fettsäuren sprechen dafür, daß man nicht nur die Reihe der geradzähligen und die der ungeradzähligen Ketten unterscheiden muß, sondern daß für jede Reihe noch zwei Modifikationen bestehen². Nach DE BOER, und vor allem nach den neuesten Arbeiten von THIBAUD und DUPRÉ LA TOUR hat die Temperatur einen entscheidenden Einfluß auf den Dimorphismus³. Für die n -Monoalkylmalonsäuren haben COSTER und VAN DER ZIEL⁴ das Auftreten neuer Gitterkonstanten bei Bestrahlung mit Licht wahrgenommen, die aber eher einer photochemischen Umwandlung als einem Polymorphismus zugeschrieben werden müssen.

8. Die Natur der interatomaren Kräfte⁵. Bisher haben wir die Frage der Atomanordnung rein geometrisch untersucht. Es zeigte sich dabei im Falle der Festkörper, daß mehrere charakteristisch verschiedene Arten von Gitterbildung in Betracht kommen, die wir am Ende von Ziff. 7 zusammenstellten, während die Tabellen 3 bis 10 eine Übersicht über die Stoffe gaben, die in den einzelnen Gittertypen kristallisieren. Wir fragen jetzt nach der Ursache, warum eine gegebene Substanz einen bestimmten Gittertyp bevorzugt. Die Antwort lautet, daß der wirkliche Gittertyp von allen möglichen Gittertypen der stabilste ist, daß also bei seinem Entstehen aus den Gitterbausteinen ein Maximum an Energie frei wird. Wir werden so dazu geführt, die Kräfte zu untersuchen, die zwischen den Gitterbausteinen wirksam sind. Diese Kräfte sind dieselben, die auch bei dem Entstehen der Moleküle aus den Atomen maßgebend sind, so daß die Erörterung der Molekülbildung die Vorstufe zur Behandlung des Gitterbaus bildet. Die Erfahrung hat gelehrt, daß es zweckmäßig ist, zwischen drei Arten von Bindung zu unterscheiden, der *homöopolaren* oder *Valenzbindung*, der *Bindung durch VAN DER WAALSSche Kräfte* und der *heteropolaren* oder *Ionenbindung*.

Die Natur der ersten beiden Arten von Bindung kann man sich nach einer von HEITLER und LONDON⁶ benutzten, auf der Quantenmechanik beruhenden Rechnungsweise deutlich machen, die wir schon in Ziff. 2 erwähnten. Diese Verfasser betrachten die Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome im Grundzustand, indem sie die Kerne als raumfeste Kraftzentren ansetzen. Wenn diese

¹ J. J. TRILLAT, Thèses, Paris 1926.

² S. H. PIPER, T. MALKIN u. H. E. AUSTIN, Journ. chem. soc. Bd. 129, S. 2310. 1926; J. THIBAUD, C. R. Bd. 184, S. 24, 96. 1927; Nature Bd. 119, S. 852. 1927; F. FRANCIS, S. H. PIPER u. T. MALKIN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 128, S. 214. 1930.

³ G. M. DE BOER, Nature Bd. 119, S. 50, 634. 1927; J. THIBAUD u. F. DUPRÉ LA TOUR, C. R. Bd. 190, S. 945. 1930; Bd. 191, S. 200. 1930; F. DUPRÉ LA TOUR, Thèses, Paris 1932.

⁴ D. COSTER u. A. VAN DER ZIEL, Proc. Amsterdam Bd. 35, S. 91. 1932.

⁵ Dieser Abschnitt soll nur eine kurze Übersicht über die Natur der interatomaren Kräfte geben, insoweit wir sie für die im folgenden behandelten Fragen benötigen. Für eine ausführlichere zusammenfassende Erörterung der verschiedenen Bindungstypen und ihres Vorkommens in der Natur sei der Leser auf Bd. XXIV/1, Kap. 4, Ziff. 38, sowie Kap. 6, Ziff. 16 bis 18, verwiesen.

⁶ W. HEITLER u. F. LONDON, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 455. 1927; s. auch Bd. XXIV/1, Kap. 4, Ziff. 28; sowie Kap. 1, Ziff. 81.

zunächst unendlich weit voneinander entfernt sind, befindet sich bei jedem von ihnen ein Elektron. Es gibt dabei noch zwei Möglichkeiten: Elektron 1 befindet sich beim Kern 1 und Elektron 2 beim Kern 2, beide im Grundzustand des H-Atoms, oder umgekehrt. Nennen wir die Lösungen der SCHRÖDINGERSchen Wellengleichung eines Wasserstoffatoms, die bedeuten, daß sich beim Kern 1 das Elektron 1 oder das Elektron 2 im Grundzustande befindet, ψ_1 und ψ_2 , während φ_1 und φ_2 die analoge Bedeutung für den Kern 2 haben, so werden die zwei möglichen Konfigurationen des Gesamtsystems durch die Wellenfunktionen $\psi_1\varphi_2$ (Elektron 1 bei Kern 1, Elektron 2 bei Kern 2) und $\psi_2\varphi_1$ (Elektron 2 bei Kern 1, Elektron 1 bei Kern 2) repräsentiert. Da beiden Wellenfunktionen dieselbe Energie entspricht, liegt hier eine Entartung vor. Bringt man die Atome zusammen, so wird die Entartung durch ihre Wechselwirkung aufgehoben; das Energieniveau spaltet sich in zwei. Die zu den Teilniveaus gehörigen Wellenfunktionen sind in nullter Näherung (d. h. solange der Abstand der Kerne noch sehr groß ist) nicht die Funktionen $\psi_1\varphi_2$ und $\psi_2\varphi_1$, sondern die beiden Linearkombinationen $\psi_1\varphi_2 \pm \psi_2\varphi_1$. Bei der Verminderung des Kernabstandes werden sie wie die Energiewerte selbst durch die Wechselwirkung der Atome abgeändert.

Die Energie der beiden Teilniveaus kann man nach einem Störungsverfahren als Funktion des Kernabstandes ρ berechnen. HEITLER und LONDON haben dies in erster Näherung getan, wobei sich die in Abb. 7 gezeichneten Kurven ergaben. Dabei entspricht die obere Kurve dem Zustand mit der Wellenfunktion $\psi_1\varphi_2 - \psi_2\varphi_1$, dem antisymmetrischen Zustand, die untere Kurve dem Zustand mit der Wellenfunktion $\psi_1\varphi_2 + \psi_2\varphi_1$, dem symmetrischen Zustand. Auf der oberen Kurve nimmt die Energie mit abnehmendem Kernabstand ständig zu, so daß eine Abstoßung der Atome auftritt. Die untere Kurve dagegen hat ein Minimum, dem eine stabile Gleichgewichtslage der Kerne, d. h. die Möglichkeit der Molekülbildung entspricht.

Daß derartige Kurven mit einem Minimum der Energie nicht immer existieren, weisen HEITLER und LONDON am Beispiel zweier Heliumatome im Grundzustande nach. Hier kann man ganz entsprechend wie beim Wasserstoffverfahren, mit dem einzigen Unterschied, daß bei einem He-Kern zwei Elektronen vorhanden sind. Unter Berücksichtigung der Symmetrieforderungen, denen die Lösungen der Wellengleichung bei Vertauschung gleicher Partikeln genügen müssen, zeigt sich dann, daß es hier nur eine Art der Wechselwirkung gibt, und zwar so, daß die Energie mit abnehmendem Kernabstand in der ersten Näherung der Störungsrechnung ständig anwächst, daß also die Bildung eines stabilen Moleküls nicht ermöglicht wird.

Die Rechnung von HEITLER und LONDON wurde später von SUGIURA¹ noch etwas genauer durchgeführt. Dieselbe Methode ist auch auf ein H-Atom und ein Li-Atom, zwei Li-Atome, zwei Na-Atome und zwei Be-Atome, sämtlich im Grundzustande, angewandt worden². In den ersten drei Fällen ergab sich ein stabiles Molekül, im letzten nicht. Endlich liegen Untersuchungen nach dem gleichen

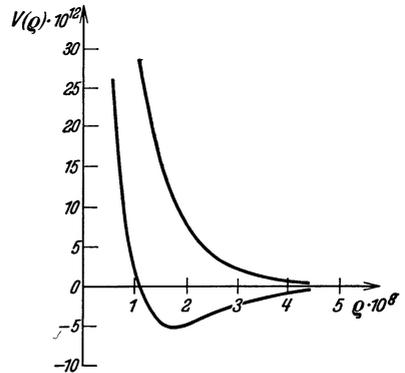


Abb. 7. Potentielle Energie zweier H-Atome im Grundzustand als Funktion des Kernabstandes.

¹ Y. SUGIURA, ZS. f. Phys. Bd. 45, S. 484. 1927.

² W. HEITLER, ZS. f. Phys. Bd. 46, S. 47. 1928; M. DELBRÜCK, Ann. d. Phys. Bd. 5, S. 36. 1930; N. ROSEN, Phys. Rev. Bd. 38, S. 255. 1931; J. H. BARTLETT u. W. H. FURRY, ebenda Bd. 38, S. 1615. 1931; s. auch Bd. XXIV/1, Kap. 4, Ziff. 33.

Verfahren über die Wechselwirkung einiger einfacher neutraler Atome in angeregten Zuständen vor¹.

Auf Grund ihrer Ergebnisse kamen HEITLER und LONDON dazu, von *homöopolarer* oder *Valenzbindung* in denjenigen Fällen zu sprechen, wo das von ihnen entwickelte Störungsverfahren schon in erster Näherung bei größeren Abständen der Kerne neutraler Atome anziehende Kräfte liefert. Hierfür sprachen nicht nur die von ihnen durchgerechneten Beispiele (Wasserstoff kann chemische Verbindungen eingehen, Helium dagegen nicht), sondern durch die Weiterentwicklung ihrer Theorie² konnten sie auch zeigen, daß bei diesen Kräften die für die chemischen Valenzen so charakteristische Erscheinung der *Absättigung* auftritt. In letzter Zeit ist es ferner gelungen, zu einem Verständnis der Tatsache zu kommen, daß für manche mehrwertigen Atome die chemischen Anziehungskräfte vorzugsweise in gewissen Richtungen wirksam sind, wie man sie in der *Stereochemie* durch gerichtete Valenzstriche, die bestimmte Winkel miteinander einschließen, darzustellen versuchte³. Daß z. B. H₂O ein gleichschenkliges Dreieck mit dem O-Atom an der Spitze und nicht ein lineares Molekül, und daß NH₃ eine regelmäßige Pyramide und nicht eine ebene Konfiguration ist, muß diesem Umstand zugeschrieben werden.

Die eben genannten Kräfte haben die Eigenschaft, exponentiell mit dem Kernabstand abzunehmen, gleichgültig ob sie anziehender oder abstoßender Natur sind. Ihre Reichweite ist daher nur klein, ganz wie man das bei „chemischen“ Kräften im üblichen Sinne gewöhnt ist. Die Fortsetzung des Störungsverfahrens hat nun gezeigt, daß die zweite Näherung in großem Abstand stets anziehende Kräfte ergibt, die im Unendlichen algebraisch, und zwar meist mit einem Potential proportional $1/q^6$ abnehmen⁴. Bei sehr großen Kernabständen überwiegen also diese Kräfte zweiter Ordnung, die wir als *VAN DER WAALSsche Kräfte* auffassen können. In der Tat finden SLATER und KIRKWOOD für eine Reihe von Gasen eine befriedigende Übereinstimmung zwischen der mit diesen Kräften berechneten und der experimentell bestimmten *VAN DER WAALSSchen Druckkonstante*, wie Tabelle 11 zeigt.

Tabelle 11. VAN DER WAALSsche Druckkonstante einiger Gase.

	Ne	A	Kr	Xe	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄
$A_{\text{theor.}} \cdot 10^{-12}$	0,37	1,67	2,33	3,70	0,55	1,58	1,64	2,32
$A_{\text{exp.}} \cdot 10^{-12}$	0,21	1,29	2,07	3,86	0,20	1,34	1,49	2,28

¹ E. HYLLEBRAS, ZS. f. Phys. Bd. 51, S. 150. 1928; E. C. KEMBLE u. C. ZENER, Phys. Rev. Bd. 33, S. 512. 1929; J. H. BARTLETT, ebenda Bd. 37, S. 507. 1931; N. ROSEN, ebenda Bd. 38, S. 255. 1931; W. H. FURRY u. J. H. BARTLETT, ebenda Bd. 39, S. 210. 1932; s. auch Bd. XXIV/1, Kap. 4, Ziff. 33.

² F. LONDON, ZS. f. Phys. Bd. 46, S. 455. 1928; W. HEITLER, ebenda Bd. 47, S. 835. 1928; F. LONDON, ebenda Bd. 50, S. 24. 1928; W. HEITLER, ebenda Bd. 51, S. 805. 1928; Naturwissensch. Bd. 17, S. 546. 1929; J. E. LENNARD-JONES, Trans. Faraday Soc. Bd. 25, S. 668. 1929; P. A. M. DIRAC, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 123, S. 714. 1929; M. BORN, ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 729. 1930; W. HEITLER, Phys. Rev. Bd. 38, S. 243. 1931; W. HEITLER u. G. RUMER, ZS. f. Phys. Bd. 68, S. 12. 1931; F. HUND, ebenda Bd. 73, S. 1. 1931; W. HEITLER, ZS. f. Phys. Bd. 79, S. 143. 1932. Siehe auch die zusammenfassenden Berichte von W. HEITLER, Phys. ZS. Bd. 31, S. 185. 1930, und von M. BORN, Ergebn. d. exakt. Naturw. Bd. 10. 1931, sowie den Artikel von W. HEITLER, Handb. d. Rad. Bd. 6, 1933; ferner Bd. XXIV/1, Kap. 4, Ziff. 39, und Kap. 6, Ziff. 24.

³ L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 1367. 1931; Phys. Rev. Bd. 37, S. 1185. 1931; J. C. SLATER, ebenda Bd. 37, S. 481. 1931; Bd. 38, S. 1109. 1931; F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 73, S. 565. 1931; s. auch Bd. XXIV/1, Kap. 4, Ziff. 40 bis 42.

⁴ R. EISENSCHITZ u. F. LONDON, ZS. f. Phys. Bd. 60, S. 491. 1930; J. E. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 129, S. 598. 1930; M. DELBRÜCK, ebenda Bd. 129, S. 686. 1930; J. C. SLATER u. J. G. KIRKWOOD, Phys. Rev. Bd. 37, S. 682. 1931; H. MARGENAU, ebenda Bd. 37, S. 1425; Bd. 38, S. 747. 1931; J. G. KIRKWOOD, Phys. ZS. Bd. 33, S. 39, 57. 1932; s. auch Bd. XXIV/1, Kap. 4, Ziff. 44, sowie Kap. 1, Ziff. 86 bis 88.

Nach dem oben Gesagten wird durch die Kräfte, die in zweiter Ordnung des Störungsverfahrens auftreten, die Vereinigung zweier Atome zu einem Molekül auch dann ermöglicht, wenn die Kräfte erster Ordnung abstoßender Natur sind. Allerdings ist die Bindung dann sehr lose. Wir nennen diese Art der Bindung im folgenden: *Bindung durch VAN DER WAALSSche Kräfte*. Ein Beispiel sind höchstwahrscheinlich die Moleküle vom Typus XH im Grundzustand, wenn X eines der Elemente in der zweiten Kolonne des periodischen Systems bedeutet. Diese Moleküle sind nur aus ihren Bandenspektren bekannt und haben in der Tat im Normalzustand eine verhältnismäßig sehr kleine Dissoziationsenergie.

Während das HEITLER-LONDONSche Verfahren im Prinzip auf alle Fragen der Molekülbildung anwendbar ist, begegnet seine quantitative Durchführung bei komplizierten Atomen großen mathematischen Schwierigkeiten. Wie die Erfahrung gezeigt hat, ist nun bei vielen Molekülen, den sog. *polaren Verbindungen*, die Vorstellung fruchtbar, daß sie nicht aus neutralen Atomen, sondern aus Ionen aufgebaut sind¹, und für solche Moleküle hat man schon vor der Entstehung der Quantenmechanik eine halbempirische Methode entwickelt, die es erlaubt, viele ihrer Eigenschaften befriedigend zu deuten². Nach diesem Bilde sind die Kräfte, welche die Ionen im Molekül zusammenhalten, in erster Linie die *elektrostatischen Kräfte* zwischen ihnen. Für zwei Ionen mit Ladungen e_1 und e_2 im Abstand ϱ ist die potentielle Energie dieser Kräfte

$$V_1 = \frac{e_1 e_2}{\varrho}. \quad (11)$$

Ferner müssen bei kleinen Kernabständen *abstoßende Kräfte* wirksam sein von derselben Art wie die Kräfte, die sich in der kinetischen Gastheorie bei den Zusammenstößen der Atome geltend machen. Bei der Deutung der Kristalleigenschaften ist man dazu gekommen, diese Kräfte rein phänomenologisch mit einer potentiellen Energie in der Form

$$V_2 = \frac{b}{\varrho^n} \quad (12)$$

anzusetzen³. UNSÖLD und BRÜCK⁴ haben untersucht, inwiefern dieser Ausdruck sich wellenmechanisch rechtfertigen läßt, indem sie die Verminderung der Abschirmung berücksichtigten, die sich ergibt, wenn der Kern des einen Ions in die Elektronenwolke des anderen eindringt, und finden, daß n eigentlich keine konstante Größe ist, sondern mit ϱ zunimmt. Diese Zunahme von n mit ϱ bedeutet, daß ein algebraisches Kraftgesetz von der Form (12) dem Problem nicht besonders gut angemessen ist. In Übereinstimmung mit der ersten Näherung des auf der Quantenmechanik beruhenden Störungsverfahrens von HEITLER und LONDON dürfte ein exponentielles Kraftgesetz

$$V'_2 = b' e^{-a/\varrho} \quad (12a)$$

für die Abstoßung eher den Tatsachen gerecht werden und ist auch neuerdings von BORN und MAYER⁵ bei der Deutung der Kristalleigenschaften benutzt worden. Dann ist es jedoch notwendig, noch eine potentielle Energie

$$V''_2 = \frac{c}{\varrho^6} \quad (12b)$$

¹ E. MADELUNG, Phys. ZS. Bd. 11, S. 898. 1910; F. HABER, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 13, S. 1117. 1911; W. KOSSEL, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 229. 1916; s. auch Kap. 6, Ziff. 19.

² S. auch Kap. 1, Ziff. 80, 116, 118, sowie Kap. 4, Ziff. 36.

³ M. BORN, Ann. d. Phys. Bd. 61, S. 87. 1920.

⁴ A. UNSÖLD, ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 563. 1927; H. BRÜCK, ebenda Bd. 51, S. 707. 1928.

⁵ M. BORN u. J. E. MAYER, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 1. 1932.

hinzuzufügen, wie sie den in der zweiten Näherung des HEITLER-LONDONSchen Verfahrens auftretenden, bei großem ρ wirksamen VAN DER WAALSSchen Kräften entspricht. Neben den genannten Kräften hat es sich schließlich bei der Deutung der Eigenschaften der hier betrachteten Moleküle als erforderlich erwiesen, noch Kräfte einzuführen, die der *Deformation jedes Ions* unter dem Einfluß aller übrigen Ionen Rechnung tragen. BORN und HEISENBERG¹ haben zuerst diese Art der Wechselwirkung berücksichtigt, und zwar insoweit, als sie durch die Annahme eines elektrischen Dipols beschrieben werden kann, der in einem gegebenen Ion durch das elektrische Feld der übrigen Ionen induziert wird. Stellt \mathfrak{p}_1 das induzierte Dipolmoment im Ion 1, \mathfrak{n} einen Einheitsvektor vom Ion 1 zum Ion 2 dar, so ist die potentielle Energie der Ladung des Ions 2 im Dipolfelde des Partners

$$V_3 = \frac{e_2(\mathfrak{p}_1, \mathfrak{n})}{2\varrho^2}. \quad (13)$$

In dem Anteil (11) der potentiellen Energie treten die Ladungen der Ionen auf, über die man auf Grund der chemischen Tatsachen im allgemeinen nicht im Zweifel sein wird, so daß dieser Anteil vollständig bekannt ist. Der Anteil (12) enthält noch zwei unbekannte Größen, die Konstante b und den Exponenten n , der wesentlich bestimmt, wie schnell die abstoßenden Kräfte kleiner werden, der Anteil (12a) und (12b) dagegen drei, nämlich b' , a und c . Im Anteil (13) steht der in einem gegebenen Ion durch das elektrische Feld \mathfrak{E} der übrigen Ionen induzierte Dipol \mathfrak{p} , und wenn wir dies Feld als einigermaßen homogen betrachten dürfen, ist \mathfrak{p} gegeben durch

$$\mathfrak{p} = \alpha \mathfrak{E}, \quad (14)$$

wo α die Polarisierbarkeit des Ions bedeutet.

Für die *Bestimmung der Größen b und n* stehen zwei Wege offen². Wenn die Ionen, zwischen denen das Abstoßungsgesetz zu ermitteln ist, ein kubisches Gitter bilden, wie z. B. die Alkalihalogenide, so liefert die Gittertheorie nach BORN³ einen einfachen Zusammenhang zwischen diesen Größen, der Dichte δ und der Kompressibilität κ des Gitters, der es gestattet, b und n zu berechnen, wenn δ und κ gemessen sind. Derartige Berechnungen haben MADELUNG und FUCHS, RICHARDS und SAERENS sowie SLATER⁴ ausgeführt. Einen anderen Weg haben LENNARD-JONES und TAYLOR⁵ eingeschlagen. Sie gehen von der Tatsache aus, daß in vielen Ionen die Elektronen eine edelgasartige Konfiguration bilden. So unterscheiden sich z. B. die Ionen O^{--} , F^- , Ne , Na^+ , Mg^{++} nur durch die Tatsache, daß die Kernladung bei jedem Ion um eine Einheit größer ist als bei dem vorhergehenden. Die Elektronenhüllen dieser Ionen werden deshalb angenähert geometrisch ähnlich sein. Die Abnahme ihrer Lineardimensionen mit zunehmender Kernladung kann man aus den Ionen- bzw. Atomrefraktionen bestimmen. LENNARD-JONES und TAYLOR werden so zu der Annahme geführt, daß der Exponent n für die Ionen derselbe ist wie für das zugehörige Edelgas, während b mit der Ionengröße abnimmt. Aus gaskinetischen Daten berechneten sie nun für jeden Edelgastyp bei verschiedenen Werten von n die Größe b und

¹ M. BORN u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 388. 1924.

² S. hierfür auch Kap. 1, Ziff. 116 bis 118, sowie Kap. 4, Ziff. 40 bis 42.

³ M. BORN, Ann. d. Phys. Bd. 61, S. 87. 1920; s. auch Kap. 4 in dies. Handb.

⁴ E. MADELUNG u. R. FUCHS, Ann. d. Phys. Bd. 65, S. 289. 1921; T. W. RICHARDS u. E. P. R. SAERENS, Jour. Amer. Chem. Soc. Bd. 46, S. 934. 1924; J. C. SLATER, Phys. Rev. Bd. 23, S. 488. 1924.

⁵ J. E. JONES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 106, S. 441, 463, 709. 1924; Bd. 107, S. 157. 1925; J. E. LENNARD-JONES u. P. A. TAYLOR, ebenda Bd. 109, S. 476. 1925; J. E. LENNARD-JONES, ebenda Bd. 109, S. 584. 1925; J. E. LENNARD-JONES u. B. M. DENT, ebenda Bd. 112, S. 230. 1926.

bestimmten schließlich n so, daß sich für die Verbindungen NaF, KCl, RbBr und CsJ die richtige Gitterkonstante ergab. Eine ausführliche Zusammenstellung der nach dieser Methode gefundenen Werte von b und n für die edelgasartigen Ionen haben LENNARD-JONES und DENT¹ gegeben. In Übereinstimmung mit der BORNSchen Methode finden sie n in der Nähe von 10. Die BORNSche Methode ist auch auf polare Verbindungen mit nichtedelgasartigen Ionen angewandt worden und ergibt dort im allgemeinen Werte von n , die wesentlich kleiner sind (n etwa 5 für die Abstoßung zwischen Zn^{++} und S^{-} in ZnS).

Will man statt (12) den Ansatz (12a), (12b) benutzen, so ist es bequem, zunächst c zu bestimmen. BORN und MAYER² tun dies im Anschluß an eine Arbeit von LONDON mit Hilfe der Gleichung

$$c = \frac{3}{2} \frac{h\nu_1 \cdot h\nu_2 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2}{h\nu_1 + h\nu_2},$$

wo α_1, α_2 die Polarisierbarkeiten der beiden Ionen, ν_1 und ν_2 ihre „Hauptfrequenzen“ sind, die sie durch die Frequenzen der Seriegrenzen ersetzen. b' und a können dann wiederum aus der Dichte und der Kompressibilität des Gitters erhalten werden. Interessanterweise ergibt sich für alle edelgasartigen Ionen beinahe derselbe Wert von $a = 0,345 \cdot 10^{-8}$ cm.

Wie schon gesagt geht in den Ausdruck (13) vermöge (14) als einzige unbekannt GröÙe die *Polarisierbarkeit* α der Ionen ein. Zu ihrer Bestimmung aus experimentellen Daten gibt es ebenfalls zwei Wege³. Einerseits kann man sie aus der Molekularrefraktion bestimmen, wie es HEYDWEILER, WASASTJERNA, FAJANS und JOOS⁴ getan haben. Andererseits hängt sie nach BORN und HEISENBERG⁵ unmittelbar mit der RYDBERG-RITZschen Korrektur der Terme in den Serienspektren zusammen und läÙt sich aus dieser bestimmen, wie in Ziff. 18 noch näher ausgeführt wird.

Im Anschluß an eine Arbeit von REIS⁶, der die Polarisationskräfte noch nicht berücksichtigte, haben BORN und HEISENBERG⁷ mit Hilfe der eben beschriebenen Arten der Wechselwirkung die *Eigenschaften der Alkalihalogenide* behandelt. Das Minimum der aus den Gliedern (11), (12) und (13) zusammengesetzten potentiellen Energie liefert unmittelbar den Gleichgewichtsabstand ϱ_0 der Kerne; die Energie bei diesem Abstand ist die Dissoziationsenergie V_0 des Moleküls in Ionen. ϱ_0 ist experimentell nicht bekannt; V_0 ist nach BORN und HEISENBERG gleich dem Unterschied von Gitterenergie und Sublimationswärme pro Molekül, wie ein Kreisprozeß zeigt. Es ergibt sich in befriedigender Übereinstimmung mit der Theorie. BORN und HEISENBERG haben ihre Rechnung auch auf die *Halogenwasserstoffe* ausgedehnt, wobei der Abstoßungsexponent auf Grund modellmäßiger Überlegungen gleich 5 gesetzt wurde. Die GröÙen b und α wurden aus dem aus Bandenspektren bekannten Werte von ϱ_0 und aus dem elektrischen Moment berechnet, da für α hier wegen des Eindringens des H-Kerns in die Elektronenhülle des Halogenions nicht die gewöhnliche Polarisierbarkeit eingesetzt werden darf. Zur Kontrolle wurden die Dissoziationsenergien in Ionen bestimmt, wofür sich befriedigende Werte ergaben. Die Rechnung

¹ Siehe Fußnote 5, S. 280.

² M. BORN u. J. E. MAYER, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 1. 1932.

³ S. auch Kap. 4, Ziff. 47.

⁴ A. HEYDWEILER, Ann. d. Phys. Bd. 41, S. 499. 1913; Bd. 48, S. 681. 1915; Bd. 49, S. 653. 1916; J. A. WASASTJERNA, Comm. Fenn. Bd. 1, S. 38. 1923; K. FAJANS u. G. JOOS, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 1. 1924.

⁵ M. BORN u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 388. 1924.

⁶ A. REIS, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 294. 1920.

⁷ M. BORN u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 388. 1924; s. auch Kap. 1, Ziff. 49, sowie Kap. 4, Ziff. 48.

ist von UNSÖLD verbessert worden, der, wie schon oben erwähnt, die Abstoßungskräfte wellenmechanisch ermittelte sowie kürzlich von KIRKWOOD¹. MAYER und HELMHOLZ² haben sich zu demselben Zwecke des Potentialansatzes (12a), (12b) statt (12) bedient. Neben den Kernabständen und Dissoziationsenergien ergeben sich nach der eben skizzierten Methode auch die Kernschwingungsfrequenzen, worauf wir im Falle der Alkalihalogenide noch in Ziff. 17 zurückkommen.

Auf Grund derselben Art von Wechselwirkungskräften zwischen den Ionen hat HUND³ im Anschluß an eine Untersuchung von HEISENBERG⁴ die Frage nach der *Gestalt einer Reihe von polaren Molekülen* angegriffen. Zwar ist in diesen Überlegungen die Vorstellung der polaren Bindung etwas weit getrieben (die H-Kerne in H₂O dringen ja z. B. in den Rumpf des O-Ions ein), und außerdem dürfte die HEITLER-LONDONSche Theorie, vor allem, nachdem es möglich geworden ist, die gerichteten Valenzen zu begreifen, für ein prinzipielles Verständnis geeigneter sein. Da jedoch die HUNDSche Behandlungsweise auch zu quantitativen Ergebnissen führt, während vorläufig die HEITLER-LONDONSche Methode noch auf große rechnerische Schwierigkeiten stößt, scheint eine kurze Wiedergabe nicht unberechtigt. Nach HUND muß die stabile Gleichgewichtsanzordnung der Kerne einem Minimum der Energie entsprechen, wobei sich diese additiv aus den Bestandteilen (11), (12) und (13) für die verschiedenen Ionen zusammensetzt. HUND untersucht zunächst die Moleküle H₂O und NH₃, wobei er sich ersteres aus den Ionen H⁺ und O⁻, letzteres aus den Ionen H⁺ und N⁻ bestehend denkt. Da die H⁺-Ionen einfach Kerne ohne Elektronenhülle sind, tritt in ihnen kein induzierter Dipol auf, was die Rechnung etwas vereinfacht.

Im Falle des H₂O zeigte die HUNDSche Untersuchung, daß es für kleine Werte der Polarisierbarkeit α nur eine einzige Gleichgewichtslage der Kerne gibt, bei der die H-Kerne mit dem O-Kern in ihrer Mitte auf einer Geraden liegen und die deshalb die stabile Gleichgewichtslage ist. Bei größeren Werten von α wird diese Konfiguration instabil. Die stabile Gleichgewichtslage ist dann ein gleichschenkliges Dreieck mit dem O-Kern an der Spitze. Man kann sich die Instabilität des linearen symmetrischen Moleküls für große α deutlich machen, wenn man bedenkt, daß bei symmetrischer Lage der H-Kerne im O⁻-Ion kein Dipol induziert wird. Entfernt man nun den einen H-Kern etwas weiter vom O-Kern, so überwiegt sofort die Induktionswirkung des anderen, und der so entstehende Dipol übt eine abstoßende Kraft auf den weggerückten H-Kern aus, die bei genügend großem α das Gleichgewicht labil macht. Die Tatsache, daß Wasserdampf ein elektrisches Moment hat, sowie die Bandenspektren machen es sicher, daß das wirkliche H₂O-Molekül die Dreiecksgestalt annimmt. Eine theoretische Berechnung dieser Gestalt ist hier schwierig, da die Konstanten b und n für die abstoßenden Kräfte zwischen einem H-Kern und einem O⁻-Ion nicht wie bei den Alkalihalogeniden bekannt sind, und auch die Konstante α bei dem tiefen Eindringen des H-Kerns in das O⁻-Ion nicht mit der gewöhnlichen Polarisierbarkeit identifiziert werden darf. HUND geht den umgekehrten Weg und bestimmt diese Konstanten so, daß die interatomaren Abstände sich in Übereinstimmung mit den bandenspektroskopischen Daten befinden und das elektrische Moment richtig heraus kommt. Es ergibt sich dabei ein vernünftiger

¹ A. UNSÖLD, ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 563. 1927; J. G. KIRKWOOD, Phys. ZS. Bd. 33, S. 259. 1932.

² J. E. MAYER u. L. HELMHOLZ, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 19. 1932.

³ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 81. 1925; s. auch Kap. 1, Ziff. 60, 61; Kap. 4, Ziff. 49, sowie Kap. 6, Ziff. 47.

⁴ W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 196. 1924.

Wert für α . Zur Kontrolle werden dann die Dissoziationsarbeit und die Schwingungsfrequenzen der Kerne berechnet und in genügender Übereinstimmung mit dem Experiment befunden.

Ganz analog wie beim H_2O gestaltet sich die Stabilitätsuntersuchung beim NH_3 . Hier ist bei kleinen Werten von α die stabile Gleichgewichtsanordnung ein gleichseitiges Dreieck mit den H-Kernen an den Ecken und dem N-Kern im Mittelpunkt. Aus demselben Grunde wie bei H_2O wird aber diese Konfiguration für größere Werte von α instabil. Die stabile Konfiguration ist dann eine gleichseitige Pyramide mit den H-Kernen an den Ecken der Basis und dem N-Kern an der Spitze. Die Erfahrung zeigt, daß die pyramidale Form die in der Natur wirklich vorkommende ist.

HUND¹ hat in einer weiteren Arbeit seine Rechnungen dadurch verbessert, daß er die Wechselwirkungskräfte der Ionen bei den soeben betrachteten und noch einigen weiteren Molekülen (H_2S , H_2Se) gänzlich aus empirischen Daten konstruierte, anstatt ihre potentielle Energie in der Form (11), (12) und (13) anzusetzen. So wird sich die Wechselwirkung eines H-Kerns mit einem O^{--} -Ion von der Wechselwirkung mit einem F^- -Ion im wesentlichen nur dadurch unterscheiden, daß das O^{--} -Ion eine negative Elementarladung mehr hat und demzufolge etwas größer ist als das F^- -Ion. Die potentielle Energie $V_F(\varrho)$ eines H-Kerns in bezug auf ein F^- -Ion ist aber recht gut bekannt. Zunächst kennt man aus den Kernschwingungsfrequenzen des HF-Moleküls den Verlauf der Funktion $V_F(\varrho)$ in der Nähe der Gleichgewichtskonfiguration dieses Moleküls. Sie kann dort durch eine Parabel

$$V_F(\varrho) = V_F^0 + \frac{1}{2} V_F''(\varrho - \varrho_0)^2$$

approximiert werden. Ferner kennt man die Funktion $V_F(\varrho)$ aber auch für große ϱ , da sie sich dann additiv aus dem COULOMBSCHEN Anziehungsterm und dem Polarisationssterm zusammensetzt:

$$V_F(\varrho) = -\frac{e^2}{\varrho} - \frac{\alpha_F e^2}{2\varrho^4}.$$

Die beiden Kurven schließen sich nun ganz gut zu einer einheitlichen Kurve $V_F(\varrho)$ zusammen, wie Abb. 8 zeigt. Für die potentielle Energie eines H-Kerns in bezug auf ein O^{--} -Ion setzt HUND

$$V_0(\varrho) = \frac{1}{\gamma} V_F\left(\frac{\varrho}{\gamma}\right) - \frac{e^2}{\varrho}.$$

Der zweite Term rechts entspricht der Vermehrung der Ionenladung um eine Einheit. Um bei großen Werten von ϱ auch den richtigen Polarisationssterm zu bekommen, muß

$$\gamma = \sqrt[3]{\frac{\alpha_F}{\alpha_0}}$$

sein. Da $\gamma < 1$ ist, liegt das Minimum der potentiellen Energie bei der Wechselwirkung zwischen dem H-Kern und dem O^{--} -Ion bei einem größeren Werte von ϱ als bei der Wechselwirkung zwischen dem H-Kern und dem F^- -Ion, entsprechend der Tatsache, daß im O^{--} -Ion die Elektronen etwas lockerer gebunden sind und demzufolge der Ionenradius größer ist als beim F^- -Ion.

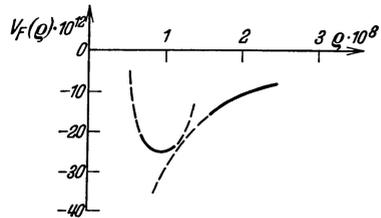


Abb. 8. Potentielle Energie eines H-Kerns in bezug auf ein F^- -Ion als Funktion des Kernabstandes.

¹ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 1. 1925; s. auch Kap. 4, Ziff. 49.

Mit Hilfe des so gefundenen Potentialverlaufs untersucht HUND die Eigenschaften der oben erwähnten Moleküle, was Gestalt, Größe und Energie betrifft. Im Falle des H_2O schreibt er z. B. für die Gesamtenergie

$$V_0(\varrho_1) + V_0(\varrho_2) + \frac{e^2}{\sigma} - \frac{\alpha_0 e^2}{\varrho_1^2 \varrho_2^2} \cos \chi.$$

Hier sind ϱ_1 und ϱ_2 die Abstände der H-Kerne vom O-Kern, σ der Abstand der H-Kerne voneinander, χ der Winkel zwischen den Verbindungslinien der H-Kerne mit dem O-Kern. Er findet bei H_2O die Abstände $\text{H—O} = 1,01 \text{ \AA}$, $\text{H—H} = 1,65 \text{ \AA}$, bei NH_3 die Abstände $\text{H—N} = 1,4 \text{ \AA}$, $\text{H—H} = 1,5 \text{ \AA}$. Die aus bandenspektroskopischen Daten von verschiedenen Verfassern bestimmten Abstände, die untereinander so erheblich abweichen, daß wir sie nicht in Tabelle 2 aufgenommen haben, liegen in der Nähe dieser Werte. In Anbetracht der Tatsache, daß auch hier in der theoretischen Rechnung noch ziemlich schematisch vorgegangen ist, wird man sich auch wohl schließlich mit einer rohen Übereinstimmung zufrieden geben müssen.

9. Interatomare Kräfte und Gittertyp¹. Den verschiedenen Arten der Bindung, die wir in letzter Ziffer bei den Molekülen kennengelernt haben, begegnet man auch in den Kristallen. Wenn wir zunächst die *Elemente* betrachten, so kommt Ionenbindung für sie offenbar nicht in Betracht. Wie wir in den Ziff. 6 und 7 sahen (s. die Tab. 3 und 6), kristallisieren die meisten *Metalle* in Koordinationsgittern. Hier muß es sich also um *homöopolare Bindung* handeln, und zwar im allgemeinen, nach den Bemerkungen in Ziff. 6, um eine Art der *Bindung, die sich durch lokalisierte Valenzen nicht beschreiben läßt*. Dies dürfte in engem Zusammenhang mit der Tatsache stehen, daß sich hier einzelne Elektronen als Leitungselektronen mit Leichtigkeit durch das Gitter bewegen können. Eine Beantwortung der Frage, welches der verschiedenen Koordinationsgitter für ein gegebenes Metall das stabilste ist, und warum überhaupt die Metalle im Gegensatz zu den gleich zu besprechenden Nichtmetallen meistens in Koordinationsgittern und nicht in Molekülgittern kristallisieren, kann man nach derselben Methode versuchen, die HEITLER und LONDON auf die homöopolare Molekülbildung angewandt haben. Doch bringt dies natürlich noch größere mathematische Schwierigkeiten mit sich als bei den Molekülen. Einige Betrachtungen qualitativer Art über diesen Gegenstand hat SLATER² veröffentlicht.

In der Tatsache, daß bei den Metallen ein gegebenes Atom etwa gleich stark an jedes Nachbaratom gebunden ist, müssen wir die Ursache für ihre geringe Flüchtigkeit sehen. Die *Nichtmetalle* andererseits zeichnen sich durch ihre hohe Dampfspannung aus. Wenn auch in den meisten Fällen ihre Kristallstruktur nur ungenügend bekannt ist, kann man doch schon aus jenem Umstand schließen, daß entweder (wie bei den Edelgasen) die einzelnen Atome oder aber (wie bei H_2 , N_2 , O_2) unter Absättigung von Atomvalenzen entstehende *Moleküle durch VAN DER WAALSSche Kräfte im Kristallverband zusammengehalten* werden³. Die Schwerflüchtigkeit der Nichtmetalle C (als Diamant) und Si erklärt sich aus ihrer Struktur als *Valenzgitter*, wie wir schon in Ziff. 6 erwähnten⁴.

Ähnlich wie bei den Molekülen von *polaren Verbindungen* ist es HUND⁵ auch bei den Kristallgittern solcher Stoffe gelungen, wesentliche Fortschritte

¹ Für eine ausführliche Erörterung der Bindung bei den einzelnen Kristallen und den Zusammenhang mit den chemischen Tatsachen sei der Leser auf Kap. 6 verwiesen.

² J. C. SLATER, Phys. Rev. Bd. 35, S. 509. 1930; s. auch Kap. 1, Ziff. 120, sowie Kap. 4, Ziff. 34, 35.

³ S. Kap. 4, 51, sowie Kap. 6, Ziff. 38, 39.

⁴ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 74, S. 1. 1932; s. auch Kap. 4, Ziff. 52, sowie Kap. 6, Ziff. 32.

⁵ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 833. 1925; s. auch Kap. 4, Ziff. 46.

zu erzielen. HUND nimmt zuerst an, daß ein Koordinationsgitter vorliegt, und fragt nach dem Gittertyp mit der kleinsten Energie. Die Wechselwirkung der Ionen besteht hier aus den COULOMBSchen Kräften und den Abstoßungskräften, deren potentielle Energie in der Form (11) und (12) der vorigen Ziffer angesetzt wird. Der Polarisations-term fällt weg, da jedes Ion gleichmäßig von Nachbarn umgeben ist.

Die Gitterenergie pro Molekül schreiben wir sowohl für Verbindungen vom Typus XY als auch für Verbindungen vom Typus XY₂ als die Summe von vier Teilen:

$$W = W_0 + W_{11} + W_{12} + W_{22}. \quad (15)$$

W_0 sei der Beitrag der COULOMBSchen Kräfte. Er hat die Form

$$W_0 = - \frac{Z^2 A e^2}{\varrho}, \quad (16)$$

wo Ze die Ladung des Ions Y, ϱ der kleinste Abstand ungleichartiger Ionen (Abstand von einem Ion zu seinen Nachbarn) und A eine für den Gittertyp charakteristische Konstante ist, deren Werte wir in Tabelle 12 wiedergeben. Wie sich zeigte, sind für den Zinkblende- und den Wurtzittyp einerseits, für den Rutil- und den Anatastyp andererseits die Werte der Konstante A (und der in den übrigen Gliedern des Energieausdrucks auftretenden Konstanten) praktisch gleich, so daß wir im folgenden einfach vom ZnS-Typ und vom TiO₂-Typ sprechen, da mit der hier behandelten angenäherten Theorie sehr kleine Energieunterschiede doch nicht zu erfassen sind.

Bezeichnen b_{11} , b_{12} und b_{22} sowie n_{11} , n_{12} und n_{22} die Größen, welche nach (12) in voriger Ziffer das Abstoßungsgesetz für den Fall zweier Ionen X, eines Ions X und eines Ions Y und zweier Ionen Y bestimmen, so können die Beiträge der drei Arten abstoßender Kräfte zur Energie pro Molekül in die Form

$$W_{ik} = \frac{b_{ik} B_{ik}}{\varrho^{n_{ik}}}, \quad i, k = 1, 2, \quad (17)$$

gebracht werden. Die Größen B_{ik} hängen dabei noch von n_{ik} und vom Gittertyp ab. Man kann sie mit Hilfe der von JONES und INGHAM¹ aufgestellten Tabelle 13 und der von HUND aufgestellten Tabelle 14 wie folgt berechnen:

a) NaCl-Typ (B_1):

$$B_{ii} = \frac{1}{2\sqrt{2}^{n_{ii}}} F, \quad B_{12} = K';$$

b) CsCl-Typ (B_2):

$$B_{ii} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \right)^{n_{ii}} K, \quad B_{12} = R';$$

c) ZnS-Typ (B_3 und B_4):

$$B_{ii} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \right)^{n_{ii}} F, \quad B_{12} = \frac{1}{2} R';$$

d) CaF₂-Typ (C_1):

$$B_{11} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \right)^{n_{11}} F, \quad B_{22} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \right)^{n_{22}} K, \quad B_{12} = R';$$

¹ J. E. JONES u. A. E. INGHAM, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 107, S. 636. 1925.

e) CuO_2 -Typ (C_3):

$$B_{11} = \frac{1}{2^{n_{11}+1}} R, \quad B_{22} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}\right)^{n_{22}} F, \quad B_{12} = \frac{1}{2} R';$$

f) TiO_2 -Typ (C_4 und C_5):

$$B_{11} = \frac{1}{2} T'', \quad B_{22} = T''', \quad B_{12} = T'.$$

Tabelle 13.

n	F	K	K'	R	R'
4	25,338	16,533	10,198	22,639	13,342
5	16,968	10,378	7,378	14,759	9,705
6	14,454	8,402	6,595	12,253	8,710
9	12,493	6,629	6,077	9,895	8,080
12	12,132	6,202	6,013	9,114	8,011
15	12,040	6,069	6,002	8,703	8,002
18	12,013	6,024	6,000	8,452	8,000
21	12,005	6,008	6,000	8,293	8,000
24	12,002	6,003	6,000	8,190	8,000
27	12,001	6,001	6,000	8,123	8,000
30	12,000	6,000	6,000	8,080	8,000
∞	12,000	6,000	6,000	8,000	8,000

Tabelle 14.

n	T'	T''	T'''
5	7,339	0,948	1,332
6	6,571	9,458	0,767
8	6,136	0,134	0,345
10	6,038	0,043	0,189

Für sehr große Werte von n wird ϱ nur durch die Wechselwirkung unmittelbarer Nachbarn bestimmt; bei gegebenen Ionen also unabhängig vom Gittertyp. Außerdem werden die Abstoßungsbeiträge (17) zur Energie klein im Vergleich mit dem Beitrag (16) der COULOMBSCHEN

Kräfte, so daß die Energie pro Molekül nach (16) mit A proportional ist. Aus Tabelle 12 sieht man, daß unter obiger Annahme für die Verbindungen XY der Gittertyp, in dem jedes Ion die meisten Nachbarn (8) hat, der CsCl-Typ, der stabilste ist. Dann folgt der NaCl-Typ mit sechs Nachbarn, schließlich der ZnS-Typ mit vier Nachbarn. Analog ist bei den Verbindungen mit der Formel XY_2 der Gittertyp, der durch Vereinigung der 8er- und 4er-Umgebung entsteht, der CaF_2 -Typ, der stabilste; darauf folgt der TiO_2 -Typ (6er- und 3er-Umgebung), endlich der CuO_2 -Typ (4er- und 2er-Umgebung).

Bei kleineren Werten von n machen sich auch die Abstoßungskräfte geltend, und zwar um so mehr, je größer die Zahl der Nachbarn ist. Da ihr Beitrag (17) zur Energie das umgekehrte Vorzeichen hat wie der Beitrag (16) der COULOMBSCHEN Kräfte, kann die Reihenfolge der Gittertypen, nach ihrer Stabilität geordnet, jetzt anders werden. Um sie zu erhalten, muß ϱ zunächst so bestimmt werden, daß die Energie (15) ein Minimum hat, und hiermit der Energiewert berechnet werden. Für den Fall, daß die nichtcoulombschen Kräfte für die verschiedenen Ionen dieselbe Form haben, d. h. daß in (17) $b_{11} = b_{12} = b_{22} = b$ und $n_{11} = n_{12} = n_{22} = n$ ist, erhält HUND für diesen Energiewert

$$W = -Z^2 e^2 \left(1 - \frac{1}{n}\right) \sqrt[n-1]{\frac{Z^2 e^2 n^{-1} A^n}{n b}} \sqrt{\frac{A^n}{B}}, \quad B = B_{11} + B_{12} + B_{22}. \quad (18)$$

Nur die zweite Wurzel ist für die verschiedenen Gittertypen verschieden. Man kann ihre Werte als Funktion von n mit Hilfe der Tabellen 12, 13 und 14 berechnen. Den Verlauf geben die Abb. 9 und 10 für die Verbindungen vom Typus XY und vom Typus XY_2 nach HUND wieder.

Man sieht zunächst, daß die Energien für den NaCl- und den CsCl-Typ für alle Werte von n nur wenig verschieden sind. Für große n ist, wie schon erwähnt,

der CsCl-Typ der stabilste, für $n < 36$ wird der NaCl-Typ etwas stabiler. Nach der vorigen Ziffer liegt n für die edelgasartigen Ionen in der Nähe von 10. Es ist daher befriedigend, daß weitaus die meisten Verbindungen solcher Ionen im NaCl-Typ kristallisieren, wie Tabelle 4 in Ziff. 6 zeigt. Für $n < 7$ wird der ZnS-Typ der stabilste. Nach Tabelle 4 sind beinahe alle Verbindungen, die hierher gehören, solche mit nichtedelgasartigen Ionen. Die Kompressibilitäten liefern für sie in der Tat Werte von n , die wesentlich kleiner sind, z. B. $n=5,1$ bei Zinkblende. Entsprechend ist bei den Verbindungen XY_2 für große n der CaF_2 -Typ der stabilste, unterhalb $n=9$ wird der TiO_2 -Typ stabiler, für $n < 5$ auch der Cu_2O -Typ. In der Tat kristallisieren die Verbindungen mit edelgasartigen Ionen nach Tabelle 5 in Ziff. 6 und Tabelle 7 in Ziff. 7 ausschließlich im CaF_2 -Typ, die übrigen sowohl in diesem als auch im TiO_2 -Typ, während der Cu_2O -Typ nur zwei Vertreter hat, da Abstoßungsexponenten < 5 nur selten vorkommen dürften.

Auch die Energie des freien Moleküls kann in die Form (18) gebracht werden, wenn die Polarisierbarkeit vernachlässigt werden darf. Man hat dafür nur im Falle der Verbindungen XY $A = 1$, $B_{11} = B_{22} = 0$, $B_{12} = 1$, im Falle der Verbindungen XY_2 $A = 3,5$, $B_{11} = 0$, $B_{12} = 2$, $B_{22} = 1/2^n$ zu setzen. Wir haben dementsprechend den Verlauf der zweiten Wurzel in (18) als gestrichelte Linie in den Abb. 9 und 10 eingetragen. Wie man sieht, ist für Werte von $n > 5$ die Energie pro Molekül im Gitter größer als die des freien Moleküls, so daß man auf Grund dieser Betrachtungen Gitter, in denen die Atome zu Molekülen vereinigt sind, welche ihrerseits nur durch VAN DER WAALSsche Kräfte lose zusammengehalten werden, in der Natur kaum erwarten sollte.

Das wird aber anders, wenn man die Polarisierbarkeit der Ionen berücksichtigt, indem eine ähnliche Erscheinung auftritt, wie wir sie in voriger Ziffer beim H_2O -Molekül beschrieben haben. Dort fanden wir auch, daß bei verschwindender Polarisierbarkeit die symmetrische gestreckte Konfiguration, die wir mit dem Koordinationsgitter vergleichen können, die stabile ist, daß jedoch bei größeren Werten von α das Umschlagen in die Dreiecks-konfiguration stattfindet.

Die Energien der Koordinationsgitter werden durch die Polarisierbarkeit der Ionen nicht beeinflusst, da wegen der gleichmäßigen Umgebung der Ionen in ihnen keine Dipole induziert werden. Die ausgezogenen Kurven in Abb. 9 und 10 bleiben also ungeändert. Dagegen kommt die gestrichelte Kurve für das freie Molekül höher zu liegen. So wird bei den Verbindungen vom Typus XY die Energie des freien Moleküls jetzt

$$W = -Z^2 e^2 \left(1 - \frac{1}{n} + \frac{\alpha}{2\alpha^3} \right)^{n-1} \sqrt{\frac{Z^2 e^2}{\rho b}}$$

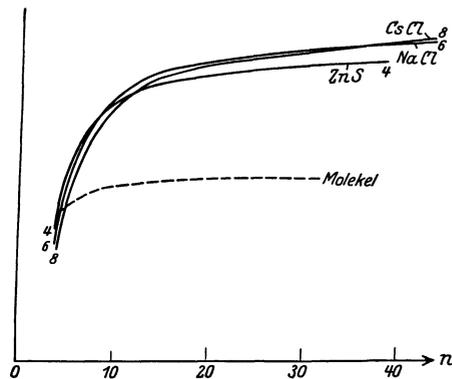


Abb. 9. Einfluß des Abstoßungsexponenten n auf die Gitterenergie der Koordinationsgitter vom Typus XY . (Aus F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 841. 1925.)

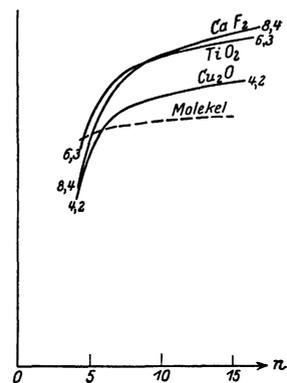


Abb. 10. Einfluß des Abstoßungsexponenten n auf die Gitterenergie der Koordinationsgitter vom Typus XY_2 . (Aus F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 841. 1925.)

Mit zunehmendem α wird dies größer. Abb. 11 zeigt nach HUND bei gegebenem $n (= 9)$ das Anwachsen der Energie des freien Moleküls gegenüber der Energie der Koordinationsgitter als Funktion von α/σ^3 . Es findet schließlich ein Überschreiten der letzteren statt, so daß dann das freie Molekül oder, was auf dasselbe hinauskommt, das nur durch VAN DER WAALSSche Kräfte in einem *Molekülgitter* gebundene Molekül stabiler ist als das Koordinationsgitter¹.

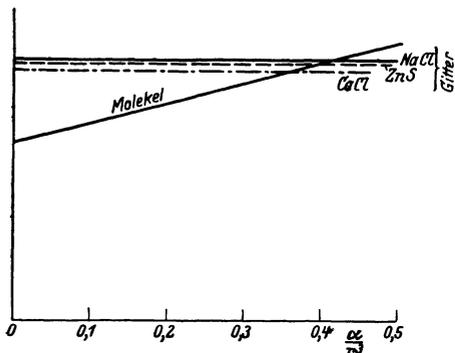


Abb. 11. Vergleich der Gitterenergie von Koordinationsgitter und Molekülgitter als Funktion der Polarisierbarkeit. (Aus F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 849. 1925.)

Ganz Entsprechendes gilt im Falle der *Schichtengitter*, wie wir sie in Abb. 12, Ziff. 7, schematisch dargestellt haben. Auch hier wird die eine Ionensorte (die durch die größeren Kreise dargestellte) stark polarisiert, da die Ionen der anderen Sorte nicht symmetrisch um sie hin liegen. Die Abb. 12 zeigt nach HUND für den Grenzfall großer n bei den Verbindungen vom Typus XY_2 , daß das Schichtengitter stabiler als das Molekülgitter und bei genügend großer Polarisierbarkeit auch stabiler als die Koordinationsgitter ist².

Nach dem oben Gesagten muß man die Molekül- und Schichtengitter vor allem in den Fällen erwarten, wo wegen der Kleinheit der Ionenradien die Ionen einander sehr nahe kommen können. Wie wir in Ziff. 7 erwähnten, bilden HCl , NH_3 und NLi_3 Molekülgitter, und hier ist in der Tat diese Bedingung erfüllt, da die H-Kerne sogar in die Elektronenhülle des Cl- oder N-Kerns eindringen, während sich das Li^+ -Ion durch seine besonderen kleinen Abmessungen auszeichnet. Auch bei den Verbindungen, die nach Tabelle 10 in Ziff. 7 in Schichtengittern kristallisieren, ist das positive Ion im allgemeinen wesentlich kleiner als das negative.

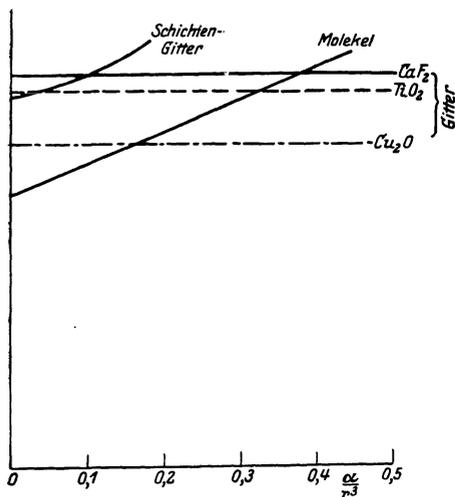


Abb. 12. Vergleich der Gitterenergie von Koordinationsgitter und Schichtengitter als Funktion der Polarisierbarkeit. (Aus F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 850. 1925.)

Die HUNDSchen Betrachtungen, die sich auf den Potentialansatz (12) für die abstoßenden Kräfte stützen, haben BORN und MAYER³ für den Fall der Alkalihalogenide auf Grund des Potentialansatzes (12a), (12b) wiederholt. Dabei wurden die Konstanten b' , a und c auf die in Ziff. 8 beschriebene Weise bestimmt. Es zeigte sich, daß für alle diese Salze der Steinsalztyp der stabilste ist. Wenn man jedoch den Wert von c verdoppelt, so erreicht man gerade, daß für $CsCl$, $CsBr$, CsJ der Cäsiumchloridtyp

stabiler wird wie der Steinsalztyp, während für die übrigen Alkalihalogenide noch stets der Steinsalztyp der stabilste ist. Daß die in Ziff. 8 erwähnte Formel zur Berechnung von c Werte ergibt, die um 50% zu klein sind, darf übrigens nicht

¹ S. auch Kap. 4, Ziff. 48, 49. ² S. auch Kap. 4, Ziff. 50.

³ M. BORN u. J. E. MAYER, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 1. 1932; J. E. MAYER u. L. HELMHOLZ, ebenda Bd. 75, S. 19. 1932.

wundernehmen, da ja erstens die Ionen im Gitter teilweise einander sehr nahe und zweitens ν_1 und ν_2 in jener Formel nur ziemlich roh bekannt sind. MAYER und MALTBE¹ haben die Rechnungen auch auf die Erdalkalioxyde und -sulfide ausgedehnt.

Ein sehr interessantes Verfahren um die Eigenschaften der Gitter mit edelgasartigen Ionen zu deuten, haben LENZ und JENSEN² ausgearbeitet, indem sie die von THOMAS und FERMI³ auf Atome und von HUND⁴ auf zweiatomige Moleküle angewandte Methode der *statistischen Elektronenverteilung* für den Fall solcher Gitter verallgemeinert haben. Der wesentliche Punkt der Betrachtung ist, daß das THOMAS-FERMISCHE Elektronengas die folgenden Eigenschaften hat, unabhängig, ob man ein Atom, Molekül oder Kristallgitter betrachtet:

Das Elektronengas befindet sich in einem „äußeren“ Potentialfeld ψ (von den Kernen und evtl. von äußeren elektrischen Feldern herrührend) und in dem Feld φ , das von seiner eigenen Ladung erzeugt wird. Die Dichte der negativen Ladung ist dann $-\Delta\varphi/4\pi$. Die Dichte der kinetischen Energie wird

$$\varepsilon_{\text{kin}} = \frac{\kappa}{4\pi} a_{\text{H}} e^{\frac{1}{3}} (\Delta\varphi)^{\frac{5}{3}},$$

die der potentiellen Energie

$$\varepsilon_{\text{pot}} = -(\psi + \frac{1}{2}\varphi) \Delta\varphi,$$

wo a_{H} der Radius der Grundbahn im BOHRschen Wasserstoffatom, κ ein Zahlenfaktor ist:

$$a_{\text{H}} = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}, \quad \kappa = \frac{3}{5} \left(\frac{3\pi}{8\sqrt{2}} \right)^{\frac{2}{3}}$$

(h = PLANCKSche Konstante, m = Elektronenmasse, e = positive Elementarladung). Die Gesamtenergie wird also

$$E = \int \frac{dv}{4\pi} \left[-(\psi + \frac{1}{2}\varphi) \Delta\varphi + \kappa e^{\frac{1}{3}} a_{\text{H}} (\Delta\varphi)^{\frac{5}{3}} \right].$$

Es gilt nun die Verteilungsfunktion der Elektronen, d. h. $\Delta\varphi$ und, bei Anwesenheit mehrerer Kerne wie im Molekül oder Gitter, deren Abstände so zu bestimmen, daß E minimal wird, was auf ein RITZSches Variationsproblem führt.

Das Verfahren ist natürlich nur für elektronenreiche Ionen sinnvoll. JENSEN wendet es auf das RbBr an. Er nimmt dabei den Gittertyp als gegeben an, die Gitterkonstante als variabel. Für φ gebraucht er als erste Näherung die Summe der φ -Funktionen der isolierten Ionen, so daß nur die von der gegenseitigen Durchdringung der Elektronenwolken herrührenden Effekte, nicht aber Polarisationswirkungen (VAN DER WAALSsche Kräfte) berücksichtigt werden. Die Gitterkonstante ergibt sich dann aus der Minimalforderung für E zu 3,8 Å, während der experimentelle Wert 3,42 Å beträgt. Hätte man die VAN DER WAALSschen Kräfte hinzugefügt, so wäre der theoretische Wert jedenfalls kleiner geworden, da diese Kräfte stets anziehende sind. Prinzipiell steht natürlich nichts im Wege, um die Struktur des Kristalls auch als unbekannt zu betrachten und dann von den in Frage kommenden Gittertypen festzustellen, welcher der stabilste ist. Eine diesbezügliche Untersuchung ist noch nicht durchgeführt.

Die allgemeinen qualitativen Ergebnisse der für die Ionenverbindungen durchgeführten Untersuchung bleiben auch für die *Radikationenverbindungen*

¹ J. E. MAYER u. M. MALTBE, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 748. 1932.

² W. LENZ, ZS. f. Phys. Bd. 77, S. 713. 1932; H. JENSEN, ebenda Bd. 77, S. 722. 1932.

³ L. H. THOMAS, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 23, S. 542. 1926; E. FERMI, ZS. f. Phys. Bd. 48, S. 73. 1928.

⁴ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 77, S. 12. 1932.

bestehen. Doch wird es hier natürlich im allgemeinen unzulässig sein, die Wechselwirkungskräfte kugelsymmetrisch anzusetzen. Auch kommt hier in der Polarisierbarkeit der Radikale nicht nur die Verzerrung der Elektronenhüllen, sondern auch die Deformation des Kerngerüsts zum Ausdruck.

Was die Gitterstruktur der *organischen Substanzen mit Kettenmolekülen* (Paraffine, Fettsäuren) betrifft, kann man hier eher von einer *Bestimmung des Gitters durch die Form und die Abmessungen des Einzelmoleküls* als durch die intermolekularen Kräfte sprechen, vor allem bei den abgesättigten Verbindungen, die ja chemisch sehr inaktiv sind. Bei Ketten mit aktiven Atomgruppen dürften die Kräfte hauptsächlich von diesen ausgehen. So zeigen die in Ziff. 7 erwähnten Untersuchungen an Fettsäuren, daß die Moleküle paarweise mit den Enden, an denen die COOH-Gruppen sitzen, einander zugekehrt sind¹.

B. Der Einfluß der Gitterbindung auf die Eigenschaften der Atome und Moleküle.

10. Die Energieniveaus der Elektronen im Atom und im Kristall. Wir wollen in diesem Abschnitt untersuchen, welche physikalischen Eigenschaften des isolierten Atoms oder Moleküls auch im Kristall noch zur Geltung kommen, und stellen uns zunächst die Frage, was mit den *Energieniveaus der Elektronen* geschieht, wenn wir die Atome zu einem Kristallgitter zusammenfügen, das wir der Einfachheit halber als kubisch mit der Gitterkonstante d voraussetzen. Wir wollen annehmen, daß wir für ein gegebenes Elektron den Einfluß der Atomkerne und Elektronen, aus denen das Gitter aufgebaut ist, durch ein Potentialfeld $V(x, y, z)$ ersetzen können, welches in den Richtungen der drei Kubusachsen x, y, z ebenso wie das Gitter selbst die Periode d besitzt. Eine solche Annahme dürfte dieselben Gültigkeitsgrenzen haben wie die in der Theorie der Atomspektren häufig gemachte Voraussetzung, daß man bei der Beschreibung der Bewegung eines Elektrons die Wirkung des Atomkerns und der übrigen Elektronen durch ein geeignetes zentrales Kraftfeld ersetzen darf. Die Wellengleichung des Elektrons lautet dann

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} [W - \sigma V(x, y, z)] \psi = 0,$$

wobei h die PLANCKSche Konstante, μ die Elektronenmasse und W die Energie bedeutet. Das Nullniveau der Energie sei dabei so gewählt, daß der räumliche Mittelwert des Potentials V verschwindet. V ist noch mit einem Parameter σ multipliziert, der für den wirklichen Kristall den Wert 1 hat. Indem wir σ von 1 nach 0 gehen lassen, machen wir den Übergang vom wirklichen Kristall zum Grenzfall der freien Elektronen.

Fragen wir nach den Lösungen der Wellengleichung mit der Periode Gd in den Richtungen x, y und z , wobei G eine ganze Zahl ist, so haben diese nach BLOCH² die Form

$$\psi_{lmn} = u_{lmn}(x, y, z) e^{2\pi i(lx + my + nz)/Gd}. \quad (1)$$

u ist hier eine Funktion, die ebenso wie V die Periode d in den drei Koordinatenrichtungen besitzt. Die Größen l, m, n können alle ganzzahligen Werte zwischen $-\infty$ und $+\infty$ annehmen. Sie unterscheiden die verschiedenen Bewegungszustände und können darum als Quantenzahlen bezeichnet werden. Durch die Periode Gd wird im Gitter ein Würfel mit Kanten von dieser Länge, parallel

¹ S. auch Kap. 6, Ziff. 40.

² F. BLOCH, ZS. f. Phys. Bd. 52, S. 555. 1929.

den Koordinatenachsen, definiert. Die Beschränkung auf Lösungen der oben-erwähnten Art, die erst vielleicht etwas künstlich anmutet, hat denselben Sinn wie die Einführung eines endlichen, meist würfelförmigen Volumens in der Theorie der Eigenschwingungen eines Hohlraums. Sie bietet den Vorteil, daß die zugehörigen stationären Zustände diskret liegen und abgezählt werden können. Lassen wir G nach Unendlich streben, so werden die Größen

$$\frac{l}{Gd} = a, \quad \frac{m}{Gd} = b, \quad \frac{n}{Gd} = c$$

kontinuierlich veränderlich. Die Lösung erhält dann die Form

$$\psi_{abc} = u_{abc}(x, y, z) e^{2\pi i(ax + by + cz)} \quad (2)$$

und kann durch Angabe von a , b und c gekennzeichnet werden.

Für $\sigma = 0$, d. h. für freie Elektronen, geht die Lösung (1) in die gewöhnliche DE BROGLIESche Welle eines freien Teilchens über:

$$\psi_{lmn}^0 = e^{2\pi i(lx + my + nz)/Gd}. \quad (3)$$

Um sie in bezug auf den Würfel mit Kantenlänge Gd zu normieren, ist sie noch mit dem Faktor $(Gd)^{-\frac{3}{2}}$ zu multiplizieren. Entsprechend geht der Ausdruck (2) in

$$\psi_{abc}^0 = e^{2\pi i(ax + by + cz)}$$

über. Die DE BROGLIESche Wellenlänge ist dabei

$$\lambda = Gd (l^2 + m^2 + n^2)^{-\frac{1}{2}} = (a^2 + b^2 + c^2)^{-\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

Die Koeffizienten von x , y und z im Exponenten haben jetzt einen einfachen physikalischen Sinn, denn es gilt

$$\frac{l}{Gd} = a = \frac{p_x}{h}, \quad \frac{m}{Gd} = b = \frac{p_y}{h}, \quad \frac{n}{Gd} = c = \frac{p_z}{h},$$

wo p_x , p_y und p_z die Impulskomponenten des Elektrons bedeuten. Die Energie ist demzufolge

$$W^0 = \frac{h^2}{2\mu G^2 d^2} (l^2 + m^2 + n^2) = \frac{h^2}{2\mu} (a^2 + b^2 + c^2). \quad (5)$$

Sie ist eine stetige Funktion der Zustandsgrößen a , b , c , die alle Werte von Null bis Unendlich annimmt.

Wir können nun fragen, wie die Energie im Falle $\sigma \neq 0$ von l , m , n oder a , b , c abhängt. Diese Frage ist allgemein von BLOCH und MORSE¹ nach einem Störungsverfahren untersucht worden, während einige eindimensionale Spezialfälle von STRUTT, von KRONIG und PENNEY und von HILL² streng behandelt worden sind. BRILLOUIN³ hat eine Darstellungsweise für den zwei- und dreidimensionalen Fall angegeben, die zur Veranschaulichung der Ergebnisse besonders geeignet ist, und wir schließen uns derselben im folgenden an. Obwohl wir die Formeln gleich für ein dreidimensionales kubisches Gitter ableiten werden, wollen wir uns in den bei der Diskussion erforderlichen Diagrammen auf ein zweidimensionales quadratisches Gitter beziehen, da alles hier viel leichter und übersichtlicher zu zeichnen ist und die wesentlichen Züge auch schon dort vorhanden sind. Der Leser kann sich leicht an Hand eines räumlichen Gittermodells

¹ F. BLOCH, ZS. f. Phys. Bd. 52, S. 555. 1929; P. M. MORSE, Phys. Rev. Bd. 35, S. 1310. 1930.

² M. J. O. STRUTT, Ann. d. Phys. Bd. 86, S. 319. 1928; R. DE L. KRONIG u. W. G. PENNEY, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 130, S. 499. 1931; E. L. HILL, Phys. Rev. Bd. 37, S. 785. 1931.

³ L. BRILLOUIN, Journ. de phys. Bd. 1, S. 377. 1930.

die ganz analogen geometrischen Verhältnisse im dreidimensionalen Fall klar machen.

Wir gehen von den *Energieniveaus* (5) *des freien Elektrons als nullter Näherung* aus und betrachten $\sigma V(x, y, z)$ als Störungsfunktion. Die gestörten Energieniveaus sind gegeben durch

$$W = W^0 + \sigma W^1 + \sigma^2 W^{(2)} + \dots$$

Um ihre Verschiebung gegenüber den ungestörten Niveaus zu berechnen, benötigen wir die Matrixelemente von V . Unter Benutzung von Gleichung (3) sieht man, daß

$$V(l, m, n; l', m', n') = \frac{1}{G^3 d^3} \int \psi_{lmn}^{0*} V \psi_{l'm'n'}^0 dx dy dz,$$

integriert über den Würfel mit Kantenlänge Gd , nur dann von Null verschieden ist, wenn die Beziehungen

$$l' = l - \alpha G, \quad m' = m - \beta G, \quad n' = n - \gamma G \quad (6)$$

mit ganzen Zahlen α, β, γ erfüllt sind. Dann ist

$$V(l, m, n; l', m', n') = V_{\alpha\beta\gamma},$$

wo

$$V_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{d^3} \int V e^{-2\pi i(\alpha x + \beta y + \gamma z)/d} dx dy dz,$$

integriert über eine Zelle des Gitters, den Fourierkoeffizienten $\alpha\beta\gamma$ in der Fourierentwicklung von V bedeutet. Für die Störungsenergie erster Ordnung gilt

$$W_{lmn}^1 = V(l, m, n; l, m, n) = 0,$$

da der konstante Term in der Fourierentwicklung von V wegen der eingangs über den Nullpunkt der Energie gemachten Annahme verschwindet. Für die Störungsenergie zweiter Ordnung gilt im allgemeinen

$$W_{lmn}^{(2)} = \sum_{l'm'n'} \frac{|V(l, m, n; l', m', n')|^2}{W_{lmn}^0 - W_{l'm'n'}^0} = \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{|V_{\alpha\beta\gamma}|^2}{W_{lmn}^0 - W_{l-\alpha G, m-\beta G, n-\gamma G}^0}. \quad (7)$$

Dieser Ausdruck versagt jedoch, wenn einer der Nenner sehr klein oder Null wird, während im zugehörigen Zähler $V_{\alpha\beta\gamma}$ endlich ist. Dann liegt ein störendes Energieniveau in unmittelbarer Nähe des gegebenen oder fällt mit ihm zusammen. Man kann in diesem Fall den Einfluß der übrigen störenden Energieniveaus im Vergleich zu dem des eben erwähnten vernachlässigen und die Energieverschiebung exakt berechnen. Es gilt

$$W_{lmn} = \frac{1}{2} (W_{lmn}^0 + W_{l-\alpha G, m-\beta G, n-\gamma G}^0) \pm \sqrt{\frac{1}{4} (W_{lmn}^0 - W_{l-\alpha G, m-\beta G, n-\gamma G}^0)^2 + |V_{\alpha\beta\gamma}|^2}. \quad (8)$$

Die Wahl des Vorzeichens bestimmt sich dabei so, daß der gestörte Energiewert W_{lmn} unterhalb oder oberhalb des ungestörten Energiewerts W_{lmn}^0 zu liegen kommt, je nachdem $W_{l-\alpha G, m-\beta G, n-\gamma G}^0$ größer oder kleiner als W_{lmn}^0 ist.

Führen wir statt l, m, n wieder a, b, c ein, so nimmt die Bedingung für das Nullwerden der Nenner in Gleichung (7) nach Gleichung (5) die Form

$$a^2 + b^2 + c^2 = \left(a - \frac{\alpha}{d}\right)^2 + \left(b - \frac{\beta}{d}\right)^2 + \left(c - \frac{\gamma}{d}\right)^2$$

oder

$$\alpha a + \beta b + \gamma c = \frac{1}{2d} (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) \quad (9)$$

an. Führen wir neben dem xyz -Raum des Gitters noch einen abc -Raum ein, so stellt diese Gleichung dort eine Ebene dar, die nicht durch den Nullpunkt geht, da ja α, β, γ nicht alle drei Null sein können. Man sieht leicht ein, daß für die Zustände abc in unmittelbarer Nähe dieser Ebene, die auf derselben Seite wie der Nullpunkt liegen, in Gleichung (8) das negative Zeichen zu benutzen ist, für die an der anderen Seite dagegen das positive Zeichen. In der Ebene selbst erleidet deshalb die Energie einen plötzlichen Sprung vom Betrage $2|V_{\alpha\beta\gamma}|$. Für den zweidimensionalen Fall haben wir die Achsen a und b in Abb. 13 gezeichnet. An Stelle der Ebenen, auf denen die Energie diskontinuierlich ist, treten hier Geraden; zunächst die vertikalen und horizontalen Geraden in Abständen $1/2d$ mit Ausnahme der a - und b -Achsen selbst; ferner schräge Geraden, von denen in Abb. 13 die zu den kleinsten Werten von α und β gehörigen eingetragen sind. Durch die Diskontinuitätsebenen oder -geraden werden im abc -Raum Zonen begrenzt, in denen die Energie eine stetige Funktion von a, b und c ist. Für den zweidimensionalen Fall sind in Abb. 13 nach BRILLOUIN die ersten sechs Zonen durch verschiedene Schraffierung hervorgehoben. Jede von ihnen hat dieselbe Größe wie die erste, aus einem Quadrat bestehende Zone, da man durch geeignete Translation aller Teilstücke dieses Quadrat gerade bedecken kann. Man rechnet leicht nach, daß im zweidimensionalen Fall G^2 , im dreidimensionalen Fall G^3 Zustände lmn in jede Zone fallen.

Die Bedingung (9) hat eine einfache physikalische Bedeutung. Für das freie Elektron sind ja die Größen $(a, b, c)/\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}$ die Richtungskosinusse des Impulsvektors. Ebenso sind $(\alpha, \beta, \gamma)/\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}$ nach Gleichung (9) die Richtungskosinusse der im abc -Raume auf der Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ errichteten Normalen. Denken wir uns auch im xyz -Raume des Gitters durch sie eine Richtung definiert, so ist diese die Normale eines Systems von Netzebenen im Kristall. Man überzeugt sich leicht, daß diese Netzebenen einen gegenseitigen Abstand

$$\delta = \frac{j d}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}}$$

haben, wo j der größte gemeinsame Teiler von α, β, γ ist. Schreiben wir die Bedingung (9) in der Form

$$\frac{2j d}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}} \frac{\alpha a + \beta b + \gamma c}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} = \frac{j}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}},$$

so wird dies unter Berücksichtigung von Gleichung (4)

$$2\delta \cos \vartheta = j \lambda,$$

wobei ϑ den Winkel zwischen der Fortpflanzungsrichtung des Elektrons und der Normalen des Systems von Netzebenen bedeutet. Das ist aber nichts anderes

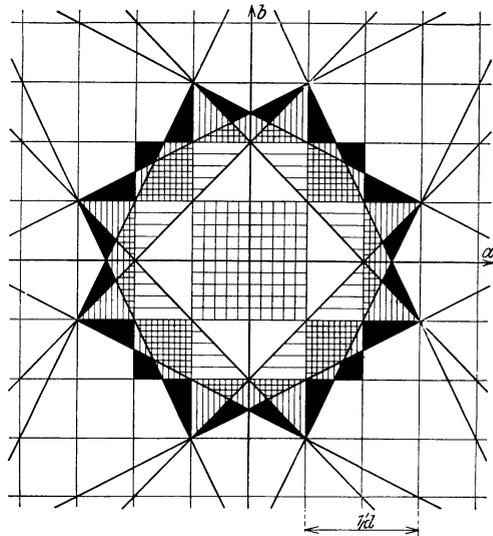


Abb. 13. Energiezonen der Elektronen im periodischen Potentialfeld.

als die BRAGGSche *Bedingung der selektiven Reflexion*; d. h. wir haben hier das von MORSE und BRILLOUIN abgeleitete Resultat, daß für diejenigen Werte des Vektors a, b, c die Energie eine Diskontinuität hat, für welche die BRAGGSche Reflexionsbedingung erfüllt ist.

Wir haben bis jetzt so verfahren, als ob σV als kleine Abweichung vom Grenzfalle $\sigma = 0$ der freien Elektronen behandelt werden dürfte. Im allgemeinen gilt dies aber im Grenzfalle $\sigma = 1$ des wirklichen Kristalls für die tieferen Energieniveaus nicht mehr, da ja V in der Nähe der Kerne sogar negativ unendlich wird. Zwar bleibt nach den Gleichungen (1) und (2) die Charakterisierung der Energieniveaus mit Hilfe von l, m, n oder a, b, c auch dann bestehen, und ebenso sind die Diskontinuitätsebenen der Energie im abc -Raum dieselben. Aber die Darstellung der Energiewerte nach den Formeln (5) und (8) wird für kleine Werte von a, b und c sicher nicht mehr zutreffen. Für die Umgebung des Nullpunkts im abc -Raum kann man nun in anderer Weise die Energie bestimmen, wenn man bedenkt, daß die energetisch tiefsten Zustände der Elektronen im Gitter einer *sehr festen Bindung* an die einzelnen Kerne entsprechen. Wie BLOCH zeigte, sind dann die Lösungen der Wellengleichung angenähert Linearkombinationen der Wellenfunktionen isolierter Atome in einem bestimmten Zustand, die sich an den verschiedenen Gitterpunkten befinden. Ist in jeder Gitterzelle nur ein Atom derselben Art vorhanden, im Würfel mit der Kantenlänge Gd also G^3 Atome, so gibt es in diesem Würfel zu jedem nichtentarteten Zustand des Atoms gerade G^3 Linearkombinationen, d. h. G^3 Zustände des Gitters. Sind mehrere gleichartige Atome in einer Gitterzelle, oder ist der Atomzustand noch entartet, so ist die Zahl der Gitterzustände ein ganzzahliges Vielfaches von G^3 . Nennt man im Falle eines einfachen kubischen Gitters und eines nichtentarteten Atomzustandes die Wellenfunktion des Elektrons, die zu dem im Gitterpunkt g_1, g_2, g_3 isoliert gedachten Atom gehört, $\varphi_{g_1 g_2 g_3}$, dann ist in nullter Näherung

$$\psi_{lmn}^0 = \sum_{g_1 g_2 g_3} e^{2\pi i(lg_1 + mg_2 + ng_3)/G} \varphi_{g_1 g_2 g_3}, \quad l, m, n = 1, 2, \dots, G.$$

In der Tat hat dieser Ausdruck die Eigenschaften, wie sie durch Gleichung (1) gefordert werden. Die zugehörigen Energiewerte ergeben sich leicht in erster Näherung einer Störungsrechnung. Nennt man das Potential des im Gitterpunkt g_1, g_2, g_3 befindlichen Atoms $U_{g_1 g_2 g_3}$, das Gesamtpotential im Kristall

$$V = \sum_{g_1 g_2 g_3} U_{g_1 g_2 g_3},$$

so sind mit der Bezeichnung

$$U'_{g_1 g_2 g_3} = V - U_{g_1 g_2 g_3}$$

die Matrixelemente der Störungsfunktion, welche von dem Überlappen der Atomfelder herrührt, durch die Ausdrücke

$$\int U'_{g_1 g_2 g_3} \varphi_{g_1 g_2 g_3} \varphi_{h_1 h_2 h_3} dv$$

gegeben. Dies Integral ist wegen des raschen Abklingens der φ mit zunehmendem Abstand vom Atomkern von Null nur dann wesentlich verschieden, wenn sich die Indizes g_1, g_2, g_3 und h_1, h_2, h_3 auf dasselbe Atom oder auf zwei Nachbaratome beziehen. Nennen wir seinen Wert im ersten Falle A , im zweiten B , so sind die den obigen Wellenfunktionen entsprechenden Energiewerte in erster Näherung gegeben durch

$$W = W^0 + A + 2B \left(\cos \frac{2\pi l}{G} + \cos \frac{2\pi m}{G} + \cos \frac{2\pi n}{G} \right),$$

wo W^0 die Energie des Atomzustandes ist. Statt des einen Atomniveaus erhält man also, wie gesagt, G^3 mehr oder weniger in seiner Nähe gelegene Teilniveaus.

Auf Grund der früher gemachten Bemerkung über die Zahl der Zustände lmn in den einzelnen Zonen des abc -Raums und der Tatsache, daß die Energie innerhalb dieser Zonen keine Unstetigkeit aufweist, kommen wir mit BRILLOUIN zu der Folgerung, daß beim Übergang $\sigma = 0 \rightarrow \sigma = 1$ die innersten Zonen den tiefsten Zuständen des isolierten Atoms zugeordnet werden; so zwar, daß im Falle der Nichtentartung des Atomzustandes und bei Anwesenheit nur eines Atoms der betreffenden Art in jeder Gitterzelle dem Atomzustand eine Zone entspricht, im entgegengesetzten Falle jedoch mehrere Zonen. Die Energie ist dann innerhalb dieser Zonen oder Zonengruppen nur in geringem Maße abhängig von a , b und c und angenähert gleich einem Energiewert des isolierten Atoms.

Zwischen der Umgebung des Nullpunkts im abc -Raum, für die der Grenzfall der festgebundenen Elektronen angenähert realisiert ist, und den äußeren Regionen, wo die Elektronen sich ungefähr wie frei verhalten, gibt es natürlich ein Übergangsgebiet, in welchem sich die Energie als Funktion von a , b und c formelmäßig schwer erfassen läßt. Für die im folgenden zu besprechenden Erscheinungen ist dies Gebiet jedoch von untergeordneter Bedeutung.

Es verdient in diesem Zusammenhang Erwähnung, daß nach TAMM¹ die Begrenzung des Kristalls durch eine Oberfläche die Existenz neuer Zustände mit sich bringt, deren Energiewerte in die verbotenen Energiezonen fallen, während die Wellenfunktionen nur in der Nähe der Oberfläche merklich von Null verschieden sind, so daß das Elektron in diesen Zuständen stets an der Oberfläche bleibt.

11. Die Feinstruktur der Röntgenabsorptionsbanden von Kristallen. Die Röntgenabsorptionsbanden entstehen dadurch, daß ein Elektron aus einer der innersten Zonen, in denen die Energie beinahe konstant ist, so daß sie als *Röntgenterme* fungieren, nach den äußeren Gebieten des abc -Raums gebracht wird. Für einen bestimmten Anfangszustand, z. B. den K -Zustand des Elektrons, beginnt die Absorption bei der Minimalenergie der einfallenden Röntgenstrahlung, welcher die *Hauptkante* der betreffenden Absorptionsbande entspricht, und erstreckt sich von hier nach höheren Energien zu. Die Existenz einer solchen Minimalenergie beruht auf der *Besetzung der tieferen Energieniveaus* nach dem PAULISchen Verbot. In jeder Zone des abc -Raums können nämlich von den im Würfel mit Kantenlänge Gd befindlichen Elektronen nur G^3 untergebracht werden, oder $2G^3$, wenn man noch die zweifache Einstellungsmöglichkeit des Elektronenspins berücksichtigt. Ist die Gesamtzahl der Elektronen pro Gitterzelle N , so wird zu ihrer Unterbringung im abc -Raum ein Gebiet von der Größe von $\frac{1}{2}N$ Zonen benötigt. Da die Energie in allen Richtungen anwächst, wenn man sich im abc -Raum vom Nullpunkt entfernt, besetzen die Elektronen bei ihrer Einbringung in das Potentialfeld des Gitters zunächst die Umgebung des Nullpunkts, danach die weiter außen liegenden Regionen. Am Ende ist das Gebiet des abc -Raums besetzt, das von einer Fläche konstanter Energie $\bar{W} = \bar{W}$ mit einem Inhalt von $\frac{1}{2}N$ Zonen, d. h. mit einem Inhalt $\frac{1}{2}Nd^{-3}$, umschlossen ist. Liegt diese Grenzfläche in einem Gebiet des abc -Raums, wo die Elektronen schon weitgehend als frei betrachtet werden dürfen, so ist sie nach Gleichung (5) angenähert eine Kugel. Mit Hilfe derselben Gleichung berechnet man leicht auf Grund des oben Gesagten den zugehörigen Wert \bar{W} :

$$\bar{W} = \frac{h^2}{8\mu d^2} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (11)$$

¹ I. TAMM, Phys. ZS. d. Sowjetunion Bd. 1, S. 733. 1932; ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 849. 1932.

Im zweidimensionalen Gitter tritt an Stelle der Grenzkugel eine annähernd kreisförmige Grenzlinie, wie sie in Abb. 14 gezeichnet ist. Im Falle der Metalle, für die wir uns besonders interessieren, lehrt uns ihre elektrische Leitfähigkeit, daß die Elektronen in den höchsten besetzten Zuständen sich schon ziemlich leicht durch das Gitter bewegen können. Immerhin dürfte selbst dort der wirkliche Wert von \bar{W} erheblich von dem aus obiger Formel berechneten abweichen, wie wir auch später an einem Beispiel sehen werden.

Die *Röntgenabsorption* findet nun erst statt, wenn die Energie des eingestrahnten Röntgenquants hinreicht, um das Elektron aus dem gegebenen Anfangszustand außerhalb der Grenzfläche zu bringen. Wenn die Elektronen in den dort gelegenen Endzuständen sich genau wie freie Elektronen verhielten und den Einfluß der Kristallstruktur nicht mehr fühlten, so erhielte man anschließend an die Hauptkante eine Absorptionskurve wie beim isolierten Atom; d. h. der Absorptionskoeffizient würde mit zunehmender Frequenz monoton abfallen. In Wirklichkeit machen sich aber auch außerhalb der Grenzkugel die Diskontinuitätsebenen der Energie noch geltend und bedingen nach KRONIG¹ eine als *Feinstruktur* bezeichnete Unregelmäßigkeit im Absorptionsverlauf. Bei den gleich zu gebenden quantitativen Betrachtungen wollen wir voraussetzen, daß außerhalb der Grenzfläche die Elektronen genügend frei

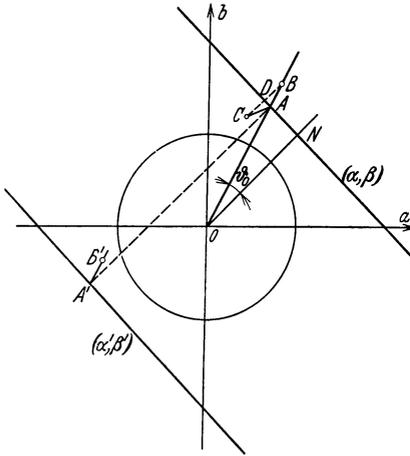


Abb. 14. Konstruktion der Diskontinuitäten im Energiespektrum der Elektronen.

sind, um nach den in Ziff. 10 entwickelten Näherungsmethoden behandelt werden zu können. Diese Annahme trifft um so besser zu, je weiter wir außerhalb der Grenzfläche \bar{W} sind, d. h. je weiter wir uns in den Absorptionsbanden von der Hauptkante entfernen.

Wir wollen nun den Einfluß der einzelnen Diskontinuitätsebenen $\alpha\beta\gamma$ gesondert untersuchen und unterscheiden dabei zunächst zwei verschiedene Arten: solche, die ganz außerhalb der Grenzfläche liegen, und solche, welche die Grenzfläche schneiden. Für den zweidimensionalen Fall sind die entsprechenden Verhältnisse in Abb. 14 gezeichnet, wenn die Diskontinuitätsgerade $\alpha\beta$ den Grenzkreis nicht schneidet. Wir betrachten die Elektronen, deren Bewegungsrichtung nach dem Absorptionsprozeß innerhalb eines vorgegebenen infinitesimalen Raumwinkels liegt. In Abb. 14 heißt jene Richtung OA . Ihr Schnittpunkt mit der Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ entspricht bei freien Elektronen einem Energiewert W_0 , der sich mit Hilfe der Gleichungen (5) und (10) zu

$$W_0 = \frac{h^2(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)}{8\mu a^2 \cos^2 \vartheta_0} \quad (12)$$

bestimmt. Dabei ist ϑ_0 der Winkel zwischen der vorgegebenen Richtung und der Normalen auf der Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$; in Abb. 14 also der Winkel NOA .

Wenn sich der Schnittpunkt außerhalb der Grenzfläche befindet, wird die von den obengenannten Elektronen herrührende Absorption in der Nähe von W_0 einen anomalen Verlauf zeigen. Die ausgezogene Kurve in Abb. 15a soll den wirklichen Absorptionskoeffizienten in seiner Abhängigkeit von der Energie

¹ R. DE L. KRONIG, ZS. f. Phys. Bd. 70, S. 317. 1931; Bd. 75, S. 191. 1932.

darstellen, während die punktierte Kurve sich auf den Absorptionskoeffizienten bezieht, wie er in Abwesenheit der von der Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ herrührenden Störung aussehen würde. Die erste Kurve kann man sich aus der zweiten dadurch entstanden denken, daß die Zustände der Elektronen innerhalb des betrachteten Raumwinkels, deren Energien Werte zwischen w und $w + dw$ hatten, durch die Störung in ein Energieintervall von W bis $W + dW$ verlagert sind. Der Zusammenhang zwischen W und w ist dabei durch Gleichung (8) gegeben. Wir müssen bei Anwendung jener Formel nur zu jedem Zustand den störenden finden. Wir erläutern dies an Abb. 14. Auf der gegenüberliegenden Seite von 0 im gleichen Abstand von 0 konstruieren wir eine zu $\alpha\beta$ parallele Gerade $\alpha'\beta' = -\alpha - \beta$. Den zum Schnittpunkt A mit Energie W_0 gehörigen

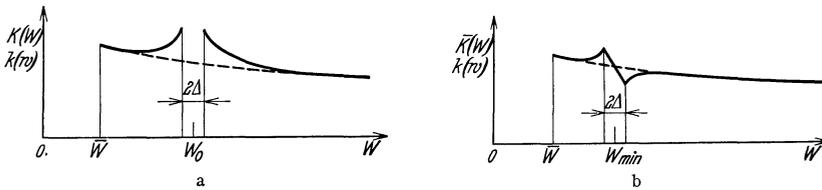


Abb. 15. Diskontinuität im Röntgenabsorptionskoeffizienten bei Kristallen.

störenden Zustand A' erhält man durch senkrechte Projektion von A auf $\alpha'\beta'$, wie man sich mit Hilfe der Gleichungen (6) leicht überlegt. Den zu einem anderen Zustand B mit Energie w gehörigen Zustand B' erreicht man von A' aus durch dieselbe Translation wie B von A aus. Die ungestörte Energie von B' ist nun dieselbe wie die vom Zustand C , der zu A in bezug auf die Gerade $\alpha\beta$ spiegelbildlich liegt. Da die Störung nur für solche Punkte B auf der Geraden OA merklich ist, die nahe bei A liegen, ist in Abwesenheit der Störung der mittlere Energiewert von B und C gleich dem von D , und der halbe Energieunterschied von B und C gleich dem von B und D :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(W_B + W_{B'}) &= \frac{1}{2}(W_B + W_C) = W_D = W_0 + (w - W_0) \sin^2 \vartheta_0, \\ \frac{1}{2}(W_B - W_{B'}) &= \frac{1}{2}(W_B - W_C) = W_B - W_D = (w - W_0) \cos^2 \vartheta_0. \end{aligned}$$

Das sind aber die Größen, die wir in Gleichung (8) benötigen, und wir bekommen für den gestörten Energiewert

$$W = W_0 + (w - W_0) \sin^2 \vartheta_0 \pm \sqrt{(w - W_0)^2 \cos^4 \vartheta_0 + \Delta^2}, \quad \Delta = |V_{\alpha\beta\gamma}|, \quad (13)$$

worin die positive Wurzel für $w > W_0$, die negative für $w < W_0$ zu nehmen ist.

Man sieht aus dieser Formel, daß aus dem Energieintervall $W_0 - \Delta < w < W_0 + \Delta$ alle Zustände herausgebracht und zu beiden Seiten desselben aufgehäuft werden. In diesem Intervall ist also überhaupt keine Absorption durch Elektronen möglich, deren Bewegungsrichtung nach dem Absorptionsprozeß in dem betrachteten Raumwinkel liegt. Nehmen wir an, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten sich durch die Störung nicht merklich ändern, so können wir die Form der neuen Absorptionskurve $K(W)$ aus der alten $k(w)$ für $W < W_0 - \Delta$ und $W > W_0 + \Delta$ mit Hilfe der Beziehung

$$K(W) dW = k(w) dw$$

oder

$$K(W) = k(w) \frac{dw}{dW}$$

berechnen. Aus der Gleichung (13) folgt, daß sich die Werte von W und w höchstens um Δ unterscheiden, einer Größe, die 5 Volt kaum überschreiten

dürfte (s. Ziff. 12). Da sich nun $k(w)$ bei Vergrößerung seines Arguments um einen solchen Betrag nicht merkbar ändert, können wir schreiben

$$K(W) = k(W) \frac{dw}{dW}.$$

Die Absorptionskurven vom Typus der in Abb. 15 a gezeichneten sind nun über alle Raumwinkel der herausgeworfenen Elektronen zu summieren. Für jede Richtung liegt dabei der Wert W_0 , der zur Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ gehört, nach Gleichung (12) verschieden. Befindet sich diese ganz außerhalb der Grenzfläche, so hat W_0 einen minimalen Wert für $\vartheta_0 = 0$, d. h. für Elektronen, deren Impuls senkrecht auf der Diskontinuitätsebene steht:

$$W_{\min} = \frac{\hbar^2(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)}{8\mu d^2}. \quad (14)$$

Diesen Fall betrachten wir zunächst. Ist die Wahrscheinlichkeit, daß W_0 zwischen W_0 und $W_0 + dW_0$ liegt, $f(W_0)dW_0$, so gilt für die integrierte Absorption

$$\bar{K}(W) = k(W) \left[\int_{W_{\min}}^{W-\Delta} \frac{dw}{dW} f(W_0) dW_0 + \int_{W+\Delta}^{\infty} \frac{dw}{dW} f(W_0) dW_0 \right], \quad W_{\min} + \Delta < W, \quad (15)$$

$$\bar{K}(W) = k(W) \int_{W+\Delta}^{\infty} \frac{dw}{dW} f(W_0) dW_0, \quad W_{\min} - \Delta < W < W_{\min} + \Delta, \quad (16)$$

$$\bar{K}(W) = k(W) \int_{W_{\min}}^{\infty} \frac{dw}{dW} f(W_0) dW_0, \quad W < W_{\min} - \Delta. \quad (17)$$

Zur weiteren Vereinfachung dieser Gleichungen beachten wir das Folgende. Zunächst gilt nach der Definition von f

$$\int_{W_{\min}}^{\infty} f(W_0) dW_0 = 1.$$

Weiterhin ist Δ im Vergleich mit W und W_0 eine sehr kleine Größe. Nach Gleichung (13) ist darum überall, außer in der Nähe von $W_0 = W$, w praktisch gleich W und dw/dW praktisch gleich 1. Lösen wir Gleichung (13) nach w auf, so erhalten wir

$$w = W_0 + \frac{1}{\sin^2\vartheta_0 - \cos^2\vartheta_0} \left[(W - W_0) \sin^2\vartheta_0 \pm \sqrt{(W - W_0)^2 \cos^4\vartheta_0 + \Delta^2 (\sin^2\vartheta_0 - \cos^2\vartheta_0)} \right].$$

Dabei gilt das obere oder untere Zeichen, je nachdem $W_0 > W$ oder $W_0 < W$ ist. Auf Grund des eben über Δ Gesagten folgert man leicht, daß in der kritischen Gegend mit genügender Näherung

$$\left(\frac{dw}{dW} \right)_{W_0} - 1 = - \left(\frac{dW_0}{dW} \right)_W$$

ist. Wir schreiben deshalb die Gleichung (15)

$$\left. \begin{aligned} \bar{K}(W) = k(W) \left[\int_{W_{\min}}^{W-\Delta} f(W_0) dW_0 + \int_{W+\Delta}^{\infty} f(W_0) dW_0 \right. \\ \left. + \int_{W_{\min}}^{W-\Delta} \left(\frac{dw}{dW} - 1 \right) f(W_0) dW_0 + \int_{W+\Delta}^{\infty} \left(\frac{dw}{dW} - 1 \right) f(W_0) dW_0 \right]. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Nun ist

$$\int_{W_{\min}}^{W-\Delta} f(W_0) dW_0 + \int_{W+\Delta}^{\infty} f(W_0) dW_0 = \int_{W_{\min}}^{\infty} f(W_0) dW_0 - \int_{W-\Delta}^{W+\Delta} f(W_0) dW_0 = 1 - f(W) \cdot 2\Delta.$$

Bei der Berechnung der beiden letzten Integrale in Gleichung (18) dürfen wir schreiben

$$\int_{W_{\min}}^{W-\Delta} \left(\frac{dw}{dW} - 1 \right) f(W_0) dW_0 = f(W) \int_{W_{\min}}^{W-\Delta} \left(\frac{dw}{dW} - 1 \right) dW_0 = -f(W) \int_{W_{\min}}^{W-\Delta} \frac{dw}{dW} dW_0,$$

und analog für das andere Integral, was sich direkt ausrechnen läßt. Man erhält schließlich

$$\bar{K}(W) = k(W) \left[1 - f(W) \left(W - W_{\min} - \sqrt{(W - W_{\min})^2 - \Delta^2} \right) \right].$$

Da der Faktor von $f(W)$ nur dann von Null merklich verschieden ist, wenn W in der Nähe von W_{\min} liegt, dürfen wir als Argument von f auch W_{\min} schreiben. Behandelt man die Gleichungen (16) und (17) in analoger Weise wie die Gleichung (15), so bekommt man schließlich

$$\bar{K}(W) = k(W) \left[1 - f(W_{\min}) \left(W - W_{\min} - \sqrt{(W - W_{\min})^2 - \Delta^2} \right) \right], \quad \left. \begin{array}{l} \\ W_{\min} + \Delta < W, \end{array} \right\} \quad (19)$$

$$\bar{K}(W) = k(W) \left[1 - f(W_{\min}) (W - W_{\min}) \right], \quad \left. \begin{array}{l} \\ W_{\min} - \Delta < W < W_{\min} + \Delta, \end{array} \right\} \quad (20)$$

$$\bar{K}(W) = k(W) \left[1 + f(W_{\min}) \left(W_{\min} - W - \sqrt{(W_{\min} - W)^2 - \Delta^2} \right) \right], \quad \left. \begin{array}{l} \\ W < W_{\min} - \Delta. \end{array} \right\} \quad (21)$$

Der Verlauf der integrierten Absorption \bar{K} ist in Abb. 15b dargestellt, wobei wir die Kurve k wieder punktiert eingetragen haben. Für $W < W_{\min} - \Delta$ liegt \bar{K} oberhalb von k , hat bei $W = W_{\min} - \Delta$ einen Knick, fällt bis $W = W_{\min} + \Delta$ ab, wo ein zweiter Knick auftritt, und nähert sich der Kurve k wieder von unten. Man sieht also, daß trotz der Integration über die verschiedenen Richtungen der aus den Atomen herausgeworfenen Elektronen die Diskontinuitäts-ebene $\alpha\beta\gamma$ noch eine Unregelmäßigkeit in der Absorption verursacht, wenn sie ganz außerhalb der Grenzfläche \bar{W} liegt und $V_{\alpha\beta\gamma} \neq 0$ ist. Je kleiner ihr Abstand von der Grenzfläche ist, um so dichter liegt die Unregelmäßigkeit bei der Hauptkante, um im Fall der Berührung mit ihr zusammenzufallen. Die Diskontinuitäts-ebenen endlich, welche die Grenzfläche \bar{W} schneiden, werden in der Absorption keine merkbaren Unregelmäßigkeiten verursachen.

Aus den Gleichungen (19), (20) und (21) sieht man, daß die Unregelmäßigkeit eine Breite von der Größenordnung $5\Delta = 5|V_{\alpha\beta\gamma}|$ hat. Was den Wert $f(W_{\min})$ betrifft, hängt dieser von der Richtungsverteilung der Elektronen ab. Beim Arbeiten mit einem mikrokristallinen Aggregat und unpolarisierter Röntgenstrahlung, wie man es meistens tut, werden die Elektronen über alle Richtungen gleichmäßig verteilt sein; d. h. aber, daß die Wahrscheinlichkeit eines Winkels zwischen ϑ_0 und $\vartheta_0 + d\vartheta_0$ gleich $\sin \vartheta_0 d\vartheta_0$ ist, wenn wir zugleich mit der Störung $\alpha\beta\gamma$ auch die Störung $-\alpha - \beta - \gamma$ berücksichtigen. Aus Gleichung (12) folgt

$$\sin \vartheta_0 d\vartheta_0 = \frac{1}{2} \left[\frac{h^2(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)}{8\mu d^2 W_0^3} \right]^{\frac{1}{2}} dW_0 = f(W_0) dW_0,$$

oder nach Gleichung (14)

$$f(W_0) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{W_{\min}}{W_0^3}}, \quad f(W_{\min}) = \frac{1}{2W_{\min}}. \quad (22)$$

Bei Benutzung eines Einkristalls und von polarisierter Röntgenstrahlung, wobei die Elektronen hauptsächlich in der Richtung des elektrischen Vektors austreten, wird die Verteilung natürlich anders.

12. Die Deutung der einzelnen Maxima und Minima in der Feinstruktur der Röntgenabsorptionsbanden. In voriger Ziffer haben wir nicht nur gezeigt, daß jede Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ eine Unregelmäßigkeit im Absorptionsverlauf verursacht, wenn sie ganz außerhalb der Grenzfläche \bar{W} zwischen dem besetzten und unbesetzten Teil des abc -Raums liegt und überdies $V_{\alpha\beta\gamma} \neq 0$ ist, sondern wir haben auch die Lage dieser Unregelmäßigkeit bestimmt. Es ergibt sich nun die Aufgabe, den Zusammenhang zwischen den experimentellen Ergebnissen und der Theorie herzustellen.

a) Wie schon in Ziff. 11 erwähnt wurde, nimmt beim *isolierten Atom* der Absorptionskoeffizient in den Röntgenabsorptionsbanden mit zunehmender Entfernung von der Hauptkante aus monoton ab. Messungen von COSTER und VAN DER TUUK an A und von HANAWALT an Kr, Xe, Zn-Dampf und Hg-Dampf, die ja alle einatomig sind, zeigen dies einwandfrei¹. Kleine Strukturen, die in einigen Fällen in einem Abstand von wenigen Volt wahrgenommen werden, kann man nach KOSSEL² deuten, indem man annimmt, das Elektron werde aus dem Atominneren auf eine unbesetzte Bahn gebracht.

b) Bei vielen *festen Stoffen* und namentlich bei *Metallen* treten dagegen nach den Untersuchungen verschiedener Verfasser³ Schwankungen im Absorptionskoeffizienten auf, die sich über einen Bereich von einigen hundert Volt von der Hauptkante aus erstrecken, und die eben die Feinstruktur sind, welche wir nach den Überlegungen der vorigen Ziffer erwarten müssen.

c) Aus einer Untersuchung von LINDSAY und vor allem aus den neuesten Messungen von COSTER und VELDKAMP⁴ geht hervor, daß der *Charakter der Feinstruktur für Stoffe im selben Gittersystem weitgehend analog* ist, was sich nach dem Vorhergehenden ja leicht begreifen läßt. LINDSAY beobachtete die Struktur der K -Kante von Kalium in KCl, KBr, KJ, die alle im Steinsalztyp kristallisieren. Einige der Resultate von COSTER und VELDKAMP sind in Abb. 16 wiedergegeben, die die Absorption als Funktion der Wellenlänge in der Nähe der K -Kante von Cr, Fe, Ni, Cu darstellt. (Die Richtung zunehmender Wellenlänge ist dabei nach rechts, die Richtung zunehmender Absorption nach unten.) Die Elemente Cr und Fe kristallisieren kubisch körperzentriert, die Elemente Ni und Cu kubisch flächenzentriert.

d) Die unter c) erwähnten Messungen zeigen weiter, daß bei den Stoffen mit ähnlicher Feinstruktur die korrespondierenden Maxima und Minima zur Deckung gebracht werden können, wenn man die energetischen Abstände mit den Quadraten der Gitterkonstanten multipliziert. Auch dies ist auf Grund unserer Theorie zu erwarten.

¹ D. COSTER u. J. H. VAN DER TUUK, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 367. 1926; J. D. HANAWALT, Phys. Rev. Bd. 37, S. 715. 1931.

² W. KOSSEL, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 119. 1920.

³ G. A. LINDSAY u. G. D. VAN DIJKE, Phys. Rev. Bd. 28, S. 613. 1926; J. M. NUTTALL, ebenda Bd. 31, S. 742. 1928; G. A. LINDSAY u. H. R. VOORHEES, Phil. Mag. Bd. 6, S. 910. 1928; D. COSTER u. M. WOLF, Nature Bd. 124, S. 652. 1929; A. LINDH, ZS. f. Phys. Bd. 63, S. 106. 1930; B. KIEVIT u. G. A. LINDSAY, Phys. Rev. Bd. 36, S. 648. 1930; J. D. HANAWALT, ebenda Bd. 37, S. 715. 1931; D. COSTER u. J. VELDKAMP, ZS. f. Phys. Bd. 70, S. 306. 1931; G. A. LINDSAY, ebenda Bd. 71, S. 735. 1931; D. COSTER u. J. VELDKAMP, ebenda Bd. 74, S. 191. 1932; J. VELDKAMP, ebenda Bd. 77, S. 250. 1932; Bd. 82, S. 776. 1933; s. auch die zusammenfassenden Berichte von R. GLOCKER, Naturwissensch. Bd. 20, S. 536. 1932, und J. D. HANAWALT, Journ. Frankl. Inst. Bd. 214, S. 569. 1932.

⁴ Siehe die letzten Zitate.

e) Eine besonders schöne Bestätigung dieses Sachverhalts haben COSTER und VELDKAMP¹ durch Untersuchung der K -Absorption von Cu und der L_{III} -Absorption von Au bei einem *Mischkristall* aus 50 Atomprozent Cu und 50 Atomprozent Au erhalten. Während die Abstände korrespondierender Maxima und Minima sich bei den reinen Metallen umgekehrt wie die Quadrate der Gitter-

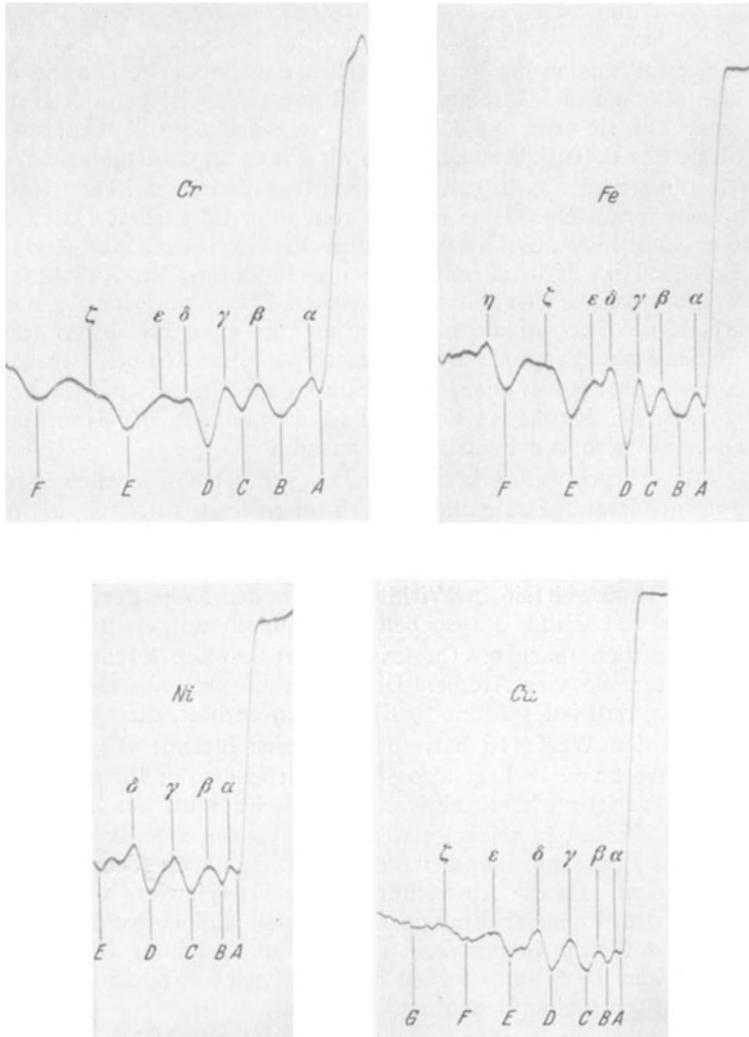


Abb. 16. Feinstruktur der K -Absorptionsbanden von Cr, Fe, Ni, Cu. (Die Richtung zunehmender Wellenlänge ist nach rechts, die zunehmender Absorption nach unten.)

konstanten verhalten, und außerdem die relative Größe der Schwankungen im Absorptionskoeffizienten bei Cu etwa dreimal so groß ist wie bei Au, sind im Mischkristall die Abstände und die relative Größe der Schwankungen bei beiden Elementen gleich. In der Tat sind ja auch die Endzustände der durch den Absorptionsprozeß aus den Atomen herausgeworfenen Elektronen dieselben, gleich-

¹ D. COSTER u. J. VELDKAMP, ZS. f. Phys. Bd. 74, S. 191. 1932.

gültig, ob sie aus der K -Schale von Cu oder der L -Schale von Au kommen. Ganz entsprechend zeigten Messungen von VELDKAMP¹, daß bei einer Legierung aus 50 Atomprozent Ni und 50 Atomprozent Fe, welche wie reines Ni flächenzentriert kubisch kristallisiert, die K -Absorptionsbande beider Elemente dieselbe Struktur wie die des reinen Ni aufweist, welche ganz verschieden von der beim körperzentrierten reinen Fe ist (s. Abb. 16).

f) Will man nun zu einer *detaillierten Deutung der einzelnen Maxima und Minima* übergehen, so sind folgende Punkte zu beachten:

1. Bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse werden die Abstände der einzelnen Maxima und Minima in der Absorption meist von der Hauptkante aus gemessen. Um sie aber mit der Theorie vergleichen zu können, sind sie auf das Nullniveau des Potentials zu beziehen, wie wir es im vorhergehenden definiert haben. Wir müssen also noch den Energieunterschied \bar{W} zwischen Hauptkante und Nullniveau ermitteln. Dies ist aus rein experimentellen Daten möglich. Denn erstens weiß man aus Messungen über Elektronenreflexion², wie tief das mittlere Potential im Kristall unterhalb des Potentials im Außenraum liegt. Zweitens kennt man aus dem photoelektrischen Effekt und der thermionischen Austrittsarbeit die Energie, die nötig ist, um die energiereichsten Elektronen aus dem Kristall zu entfernen. Der Unterschied beider Größen ist aber gerade der gewünschte Abstand \bar{W} der Hauptkante vom Nullniveau des Potentials. Er beträgt z. B. bei Kupfer 11 Volt und ist zu den von der Hauptkante aus gemessenen Abständen der Feinstruktur zu addieren.

2. Was die Theorie selbst betrifft, haben wir verschiedentlich betont, daß die Resultate der letzten Ziffer nur insofern quantitativ zutreffen, als die Elektronen schon weitgehend als frei betrachtet werden dürfen, während sie qualitativ natürlich auch dann bestehen bleiben, wenn diese Annahme nicht mehr sehr gut erfüllt ist. Inwieweit sie in Wirklichkeit in der Nähe der Kante zutrifft, kann man sich mit Hilfe des soeben für Kupfer mitgeteilten Zahlenwerts $\bar{W} = 11$ Volt deutlich machen. Cu kristallisiert kubisch flächenzentriert, hat also in der Gitterzelle vier Atome. Die Gitterkonstante beträgt 3,60 Å. Berücksichtigt man, daß jedes Atom 29 Elektronen enthält, die Größe N in Gleichung (11) also den Wert 116 hat, so ergibt sich hiermit $\bar{W} = 67$ Volt. Der experimentelle Wert von \bar{W} liegt also 56 Volt tiefer als der für freie Elektronen gültige Wert. Dies ist auch begreiflich, denn die Energien der Zonen innerhalb der Grenzfläche \bar{W} sind ja teilweise wegen des großen negativen Potentials in der Kernnähe zu Röntgentermen geworden, d. h. sie haben sogar stark negative Werte angenommen. Da die Abweichungen der Energiewerte von denen freier Elektronen mit zunehmender Energie sehr schnell kleiner werden, ist 56 Volt eine obere Grenze für die Genauigkeit, mit der aus Gleichung (14) die Lage der Unregelmäßigkeiten bestimmt werden können, welcher nur in unmittelbarer Nähe der Hauptkante eine Bedeutung zukommt.

3. Es ist schließlich im Auge zu behalten, daß die hier gegebene Theorie Energieveränderungen der Elektronen, wie sie durch ihre Wechselwirkung entstehen, nicht berücksichtigt. Auch die Schwankungen in der Gitterkonstante infolge der Temperaturbewegung der Kerne haben wir nicht in Rechnung gebracht. Beide Umstände bewirken eine Abrundung und Verbreiterung des Hügels und der Mulde, die jede Diskontinuitätsebene $\alpha\beta\gamma$ nach Abb. 15b im Absorptionsverlauf hervorbringt.

¹ J. VELDKAMP, ZS. f. Phys. Bd. 82, S. 776. 1933.

² Siehe z. B. E. RUPP, Ann. d. Phys. Bd. 5, S. 453. 1930, sowie auch Ziff. 16.

Zur Deutung der experimentellen Kurven kommen von den Wertetripeln $\alpha\beta\gamma$ die niedrigsten nicht in Betracht, da die betreffenden Diskontinuitäts-ebenen die Grenzfläche \bar{W} schneiden. Ferner sind für gewisse $\alpha\beta\gamma$ die $V_{\alpha\beta\gamma}$ wegen der Symmetrieeigenschaften des Kristalls in vielen Fällen gleich Null. Beim Cu sind z. B. nur die Wertetripel $\alpha\beta\gamma$ zu berücksichtigen, für welche $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 \geq 24$ ist und außerdem α, β, γ alle drei entweder gerade oder ungerade sind. In Tabelle 15 sind diese Wertetripel nebst der Summe $S = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2$ angegeben. Da für Cu $h^2/8\mu d^2 = 2,89$ Volt ist, kann man die zugehörigen W_{\min} nach Gleichung (14) leicht berechnen und findet die in der dritten Spalte angegebenen Werte. Schließlich bringt die letzte Spalte die Häufigkeit r , mit der die Diskontinuitäts-ebenen $\alpha\beta\gamma$ im Kristall auftreten, wenn man noch die Möglichkeit der Permutation und des Vorzeichenwechsels von $\alpha\beta\gamma$ in Betracht zieht.

Tabelle 15.

$\alpha\beta\gamma$	S	W_{\min} Volt	r	$\alpha\beta\gamma$	S	W_{\min} Volt	r
422	24	69	12	733	67	194	12
333 } 511 }	27	78	{ 4 12 }	644 } 820 }	68	197	{ 12 12 }
440	32	93	6	660	72	208	{ 6 12 }
531	35	101	24	822			
442 } 600 }	36	104	{ 12 3 }	555 } 751 }	75	217	{ 4 24 }
620	40	116	12	662	76	220	12
533	43	124	12	840	80	231	12
622	44	127	12	753 }	83	240	{ 24 12 }
444	48	139	4	911 }			
551 } 711 }	51	148	{ 12 12 }	842 } 664 }	84	243	24
640	52	150	12	931	88	254	12
642	56	162	24	844	91	263	24
553 } 731 }	59	170	{ 12 24 }	771 } 755 }	96	278	12
800	64	185	3	933 }			

Die Breite der Unregelmäßigkeit, die eine Diskontinuitäts-ebene $\alpha\beta\gamma$ verursacht, beträgt nach den Gleichungen (19), (20) und (21) ungefähr $5|V_{\alpha\beta\gamma}|$, ihre Höhe $2k(W_{\min})f(W_{\min})|V_{\alpha\beta\gamma}|$, d. h. nach den Gleichungen (22) und (14) $k(W_{\min})|V_{\alpha\beta\gamma}|/W_{\min}$. Bei Nickel, das dem Kupfer im periodischen System vorausgeht und im selben Gittertypus kristallisiert, findet BETHE¹, daß die Werte von $|V_{\alpha\beta\gamma}|$ mit zunehmendem S gleichmäßig abnehmen, und zwar von 4,25 Volt für $S = 24$ bis 1,16 Volt für $S = 99$. Man sieht also, warum die Schwankungen in der Absorption mit zunehmender Entfernung von der Hauptkante kleiner werden müssen. Mit Hilfe der eben erwähnten Zahlen ergibt sich ihre absolute Größe in der Nähe der Hauptkante zu einigen Prozent des Absorptionskoeffizienten, was mit den Resultaten der experimentellen Untersuchungen in Einklang ist. Tabelle 15 zeigt ferner, daß die Werte von W_{\min} , bei denen eine Unregelmäßigkeit auftritt, viel zu dicht liegen, um einzeln zur Geltung zu kommen. Wir haben deshalb in Abb. 17a als Abszisse von rechts nach links die Größe S abgetragen und bei denjenigen Werten von S , wo eine Diskontinuität auftritt, ein Rechteck von der Breite 2 und der Höhe r eingezeichnet. Man sieht aus diesem Diagramm, daß die Diskontinuitäten in der Nähe gewisser Werte S zahlreich, in der Nähe anderer Werte selten sind. Die Häufungsgebiete haben wir

¹ H. BETHE, Ann. d. Phys. Bd. 87, S. 55. 1928.

$B-\beta$, $C-\gamma$, $D-\delta$ und $E-\varepsilon$ genannt. Die ungefähren Energiewerte ihrer Schwerpunkte sind in der ersten Zeile von Tabelle 16 in Volt angegeben. An der Seite kleinerer Energie eines jeden dieser Punkte muß ein Maximum der Absorption, an der Seite größerer Energie ein Minimum der Absorption auftreten. Zum Vergleich haben wir in Abb. 16 den experimentellen Verlauf der Absorption bei der K -Kante von Kupfer nach COSTER und VELDKAMP (l. c.) abgebildet. (Die Richtung zunehmender Absorption ist nach unten.) Die zweite Zeile von Tabelle 16 gibt die Mittelwerte der Energie zusammengehöriger Maxima und Minima in Volt. Wie man sieht, erhält man eine ganz befriedigende Übereinstimmung, sobald man sich einigermaßen von der Hauptkante entfernt. Interessant ist auch die Tatsache, daß E ziemlich breit ist, entsprechend der großen Breite des Gebiets $E-\varepsilon$ in Abb. 17a.

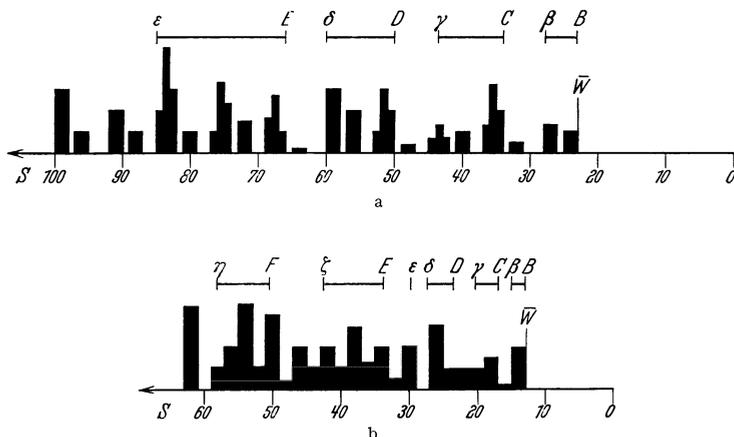


Abb. 17. Verteilung der Diskontinuitäten in den K -Absorptionsbanden von Cu (a) und Fe (b).

Tabelle 16.

	Hauptkante	$B-\beta$	$C-\gamma$	$D-\delta$	$E-\varepsilon$
theor.	67	75	102	165	228 Volt
exp.	11	59	106	168	246 Volt

Wir bringen nun die analogen Daten für Eisen. Das Feinstrukturbild sieht hier so verschieden aus, weil sich beim körperzentrierten Gittertyp nur zwei Atome in der Gitterzelle befinden. Der minimale Wert von S ist hier 14, und nur diejenigen Wertetripel $\alpha\beta\gamma$ kommen in Betracht, für die $\alpha + \beta + \gamma$ eine gerade Zahl ist. Wir stellen sie in Tabelle 17 mit den zugehörigen Werten von S , W_{\min} und γ zusammen. Abb. 17b ist auf dieselbe Weise wie Abb. 17a erhalten, während Abb. 16 die experimentelle Kurve nach COSTER und VELDKAMP (l. c.) wiedergibt. In Tabelle 18 sind die Mittelpunkte zusammengehöriger Maxima und Minima nach der Theorie und dem Experiment in Volt eingetragen, wobei $h^2/8\mu d^2$ mit der Gitterkonstante $3,86 \text{ \AA}$ den Wert 4,60 hat, während zu den von der Hauptkante aus gemessenen Abständen der Maxima und Minima 11 Volt addiert wurde.

Zusammenfassend können wir sagen, daß eine Zuordnung der Maxima und Minima in den experimentellen Kurven zu einzelnen Diskontinuitätsebenen $\alpha\beta\gamma$ nicht möglich ist. Wir müssen sie vielmehr der unregelmäßigen Verteilung der Energiewerte (14) auf der Energieachse zuschreiben.

Tabelle 17.

$\alpha\beta\gamma$	S	W_{\min} Volt	r	$\alpha\beta\gamma$	S	W_{\min} Volt	r
321	14	64	24	620	40	184	12
400	16	74	3	541	42	193	24
330 } 411 }	18	83	{ 12 6	622 } 631 }	44 46	202 212	12 24
420	20	92	12	444	48	221	4
332	22	101	12	543 }	50	230	{ 24 6
422	24	110	12	550 }			
431 } 510 }	26	120	{ 24 12	710 } 640 }	52	239	{ 12 12
521	30	138	24	552 }	54	248	{ 12 12
440	32	147	6	633 }			
433 } 530 }	34	156	{ 12 12	721 } 642 }	56	258	{ 24 24
442 } 600 }	36	166	{ 12 3	730 } 651 }	58	267	{ 12 12
532 } 611 }	38	175	{ 24 12	732 }	62	285	{ 24 24

Tabelle 18.

	Hauptkante	B- β	C- γ	D- δ	ϵ	E- ζ	F- η
theor.	62	66	92	122	140	180	255 Volt
exp.	11	63	94	126	144	193	270 Volt

g) HANAWALT¹ und COSTER und VELDKAMP² haben auch den *Temperatur- einfluß* auf die Feinstruktur untersucht. Es zeigte sich dabei, daß die Maxima und Minima mit zunehmender Temperatur an Schärfe verlieren, und zwar zunächst in größeren Abständen von der Hauptkante. Dies beruht offenbar auf den schon in Ziff. 4 erwähnten Schwankungen der Gitterkonstanten, welche die Temperaturbewegung des Gitters mit sich bringt. Nach Gleichung (14) ist deren Effekt auf die Lage der Diskontinuitäten mit größeren Werten von $\alpha\beta\gamma$, also größeren Abständen von der Hauptkante, eher fühlbar als für diejenigen in unmittelbarer Nähe der Hauptkante. Weiter zeigte sich bei Fe, daß gleichzeitig auch der Abstand der Maxima kleiner wird, was in der Vergrößerung der Gitterkonstanten durch die thermische Ausdehnung seinen Grund hat.

13. Die Feinstruktur der Röntgenabsorptionsbanden molekularer Gase.

Auch bei molekularen Gasen sind in den Röntgenabsorptionsbanden ausgebreitete Feinstrukturen wahrgenommen³. Dies ist nicht verwunderlich, da ja das aus wenigen Atomen bestehende Molekül die Zwischenstufe zwischen dem Einzelatom und dem unendlich großen Molekül des Kristallgitters bildet. Bei diesem konnte das Auftreten der verbotenen Zonen als eine Art Interferenzerscheinung aufgefaßt werden, was sich in der BRAGGSchen Bedingung äußerte. Indem KRONIG⁴ die analoge Interferenzerscheinung beim Molekül verfolgte, konnte er auch hier die Theorie quantitativ formulieren. Dies soll im folgenden für die K-Absorption eines neutralen Atoms A geschehen, das zusammen mit einem neutralen Atom B ein Molekül gebildet hat.

Betrachten wir zunächst die K-Absorption des isolierten Atoms A, so entsteht diese dadurch, daß Strahlung mit einer Frequenz ν größer als die der K-Kante ein K-Elektron aus dem Atom mit endlicher Geschwindigkeit heraus-

¹ J. D. HANAWALT, ZS. f. Phys. Bd. 70, S. 293. 1931.

² D. COSTER u. J. VELDKAMP, ZS. f. Phys. Bd. 70, S. 306. 1931.

³ J. D. HANAWALT, Phys. Rev. Bd. 37, S. 715. 1931.

⁴ R. DE L. KRONIG, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 468. 1932.

wirft. Die Berechnung des Absorptionskoeffizienten $k(W)$ als Funktion der Energie W des herausgeworfenen Elektrons kann man sich ausgeführt denken, indem man die Wechselwirkung des K -Elektrons mit den übrigen Elektronen im Atom A durch eine geeignete zentralsymmetrische Abschirmung des COULOMBSCHEN Kernfeldes ersetzt, wie man sie z. B. nach THOMAS und FERMI oder nach HARTREE erhält. Man kann ihn auch aus dem Experiment entnehmen, wenn es möglich ist, mit dem Element A in Form eines einatomigen Gases zu arbeiten, und findet dann stets, wie schon oben erwähnt, daß k mit zunehmendem W monoton abnimmt.

Wir fragen nach der Funktion $K(W)$, die an Stelle von $k(W)$ den Absorptionskoeffizienten darstellt, wenn sich das Atom B im Abstände ϱ vom Atom A (zwischen den Kernen gemessen) befindet. Das aus dem Atom A herausgeworfene K -Elektron kann nun in den Wirkungsbereich des Atoms B kommen. Wir wollen auch die Wechselwirkung des K -Elektrons von A mit den Elektronen von B durch eine geeignete Abschirmung von dessen Kernfeld ersetzen, und zwar wiederum durch eine zentralsymmetrische, indem wir die gegenseitige Deformation der äußersten Elektronenhüllen in den Atomen A und B vernachlässigen. Da wir $k(W)$ als bekannt voraussetzen, kommt es uns nur darauf an, das Verhältnis

$$\kappa(W) = \frac{K(W)}{k(W)}$$

zu bestimmen.

Der experimentell gemessene Absorptionskoeffizient bezieht sich auf polarisierte oder unpolarisierte Röntgenstrahlung einer bestimmten Fortpflanzungsrichtung. Besitzt das absorbierende Elementarsystem keine ausgezeichnete Achse, so gilt ohne weiteres, daß jener Absorptionskoeffizient derselbe ist, wie derjenige, welchen man mit unpolarisierter, über alle Raumrichtungen gleichmäßig verteilter Strahlung findet. Auch für absorbierende Elementarsysteme, die nicht kugelsymmetrisch sind, bleibt dies Resultat gültig, wenn bei gleichzeitiger Betrachtung vieler Systeme oder bei Beobachtung eines Systems während einer längeren Zeitspanne alle Orientierungen im Raume gleich wahrscheinlich sind. Diese Voraussetzung trifft aber bei molekularen Gasen in der Tat stets zu. Für ein deutlicheres Verständnis des Folgenden ist es in mehrfacher Hinsicht empfehlenswert, statt der Absorption von Strahlung unter Entfernung eines K -Elektrons mit der kinetischen Energie W aus dem Atom A die Emission von Strahlung bei Einfangung eines Elektrons mit dieser kinetischen Energie durch das in der K -Schale einfach ionisierte Atom A zu betrachten. Wegen der Proportionalität von Emission und Absorption nach dem KIRCHHOFFSCHEN Satze ist $\kappa(W)$ auch gleich dem Verhältnis der Einfangungswahrscheinlichkeiten für das im Molekül gebundene und das isolierte Atom A .

Die Übergangswahrscheinlichkeit eines Einelektronensystems von einem stationären Zustand j' nach einem tiefer gelegenen stationären Zustand j'' unter Emission von Strahlung ist proportional dem Ausdruck

$$|x(j', j'')|^2 + |y(j', j'')|^2 + |z(j', j'')|^2, \quad (23)$$

wo

$$x(j', j'') = \int \psi_{j''}^* x \psi_{j'} dxdydz \quad (24)$$

das Matrixelement der x -Koordinate des Elektrons, $y(j', j'')$ und $z(j', j'')$ die Matrixelemente von y und z sind, die zu den Zuständen j' und j'' gehören. $\psi_{j'}$ und $\psi_{j''}$ sind die normierten Wellenfunktionen dieser Zustände, $\psi_{j''}^*$ bedeutet die zu $\psi_{j''}$ konjugiert komplexe Funktion. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Wellenlänge der Strahlung groß ist verglichen mit den linearen Abmessungen

des Gebietes, in welchem der Integrand von (24) noch erheblich von Null verschieden ist. Die Aufgabe, die wir uns gestellt haben, reduziert sich jetzt darauf, die Werte von (23) beim isolierten Atom und beim Molekül miteinander zu vergleichen. Dazu ist es zunächst notwendig, sich über die Natur der Eigenfunktionen klar zu werden.

Nach der Emission befindet sich das Elektron in der K -Schale des Atoms A und wird durch dieselbe Wellenfunktion $\psi_0(x, y, z)$ charakterisiert¹, gleichgültig, ob das Atom A isoliert oder an das Atom B gebunden ist, da wir ja in der Nähe des Kerns von A den Einfluß von B gänzlich vernachlässigen dürfen. ψ_0 ist dabei eine in bezug auf den Kern von A kugelsymmetrische Funktion der Ortskoordinaten des Elektrons, wenn wir vom Elektronenspin absehen. Wir bemerken gleich, daß die obenerwähnte Bedingung betreffend die Wellenlänge der Strahlung hinreichend erfüllt ist, wenn wir uns auf die Absorption in der Nähe der K -Kante beschränken. Denn selbst für die schwersten Elemente ist die Wellenlänge, die der K -Kante entspricht, noch etwa zehnmal so groß wie der Durchmesser der K -Bahn nach der alten BOHRschen Theorie, der uns ja zugleich die linearen Abmessungen des Gebietes angibt, wo ψ_0 merklich von Null verschieden ist.

Der Anfangszustand der Emission bei gegebener Energie W ist richtungs-entartet. Unserem Problem der Einfangung ist es angemessen, diejenigen Lösungen zu benutzen, welche im Unendlichen in ebene DE BROGLIEsche Wellen übergehen, wobei dann noch die Wellennormale alle möglichen Richtungen im Raume haben kann, während die Wellenzahl α durch

$$\alpha = \frac{\sqrt{2\mu W}}{\hbar} \tag{25}$$

gegeben ist (μ = Elektronenmasse). Derartige Lösungen existieren sowohl beim isolierten Atom als beim Molekül, indem sie nichts anderes als die Streuung einer aus dem Unendlichen kommenden Elektronenwelle durch diese Systeme darstellen.

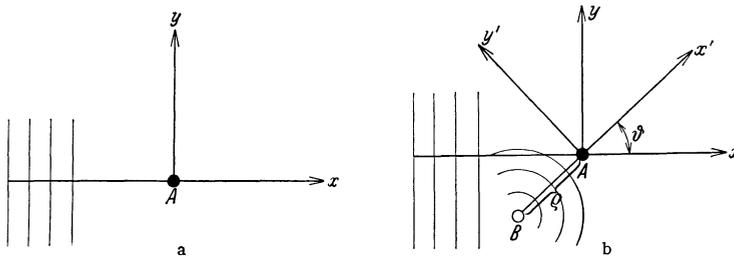


Abb. 18. Streuung der Elektronenwellen im Molekül.

Wir betrachten nun in Abb. 18a und b nebeneinander das isolierte Atom A und das Atom A in Gesellschaft des Atoms B , das im Abstände ρ von ihm angebracht ist. Der Punkt, in dem der Kern von A liegt, soll als Koordinatenanfangspunkt dienen. Wir nehmen ferner in beiden Abbildungen eine der eben genannten Lösungen als oberen Zustand, deren Wellennormale im Unendlichen mit der Richtung BA (X' -Achse) einen Winkel ϑ bildet, und wählen die Gerade durch A parallel dieser Normale als X -Achse, während die Y -Achse in der durch die X - und X' -Achse definierten Ebene liegen soll. Wir wollen die Matrixelemente von x, y, z , die dem Übergang zwischen dem K -Zustand des Atoms A und dem hier betrachteten oberen Zustand entsprechen, für das isolierte Atom einfach x_1, y_1, z_1 , für das Molekül x_2, y_2, z_2 nennen.

¹ Wir kennzeichnen hier und im folgenden den K -Zustand durch den Index 0.

Im Falle des isolierten Atoms A hat die Wellenfunktion des oberen Zustandes für $x = \pm\infty$ die Form

$$N e^{2\pi i \alpha x}, \quad (26)$$

wo N ein Normierungsfaktor ist. Diese ebene Welle wird aber durch das Atom A modifiziert, so daß in der Nähe des Ursprungs die exakte Lösung, die $\psi_1(x, y, z)$ heißen möge, von ihr abweicht. Es gilt dann nach Gleichung (24)

$$x_1 = \int \psi_0^*(x, y, z) \cdot x \cdot \psi_1(x, y, z) dx dy dz, \quad (27)$$

während

$$y_1 = z_1 = 0 \quad (28)$$

sind, da sowohl ψ_0 als ψ_1 Rotationssymmetrie um die X -Achse hat.

Auch im Falle des Moleküls hat die Wellenfunktion des oberen Zustandes, die wir mit $\psi_2(x, y, z)$ bezeichnen, für $x = \pm\infty$ die Form (26) mit demselben Normierungsfaktor N . Zur Berechnung von x_2, y_2, z_2 benötigen wir ihren Verlauf in der Nähe des Kernes A . Diesen kann man angenähert folgendermaßen erhalten. Denkt man sich zuerst nur das Atom B als anwesend, so erleidet die aus dem Unendlichen kommende ebene Welle an ihm eine Streuung. In einigem Abstand von B kann die Wellenfunktion als Summe der einfallenden ebenen Welle und einer kugelförmigen Streuwelle in der Form

$$N \left[e^{2\pi i \alpha x} + \frac{C(r, \chi)}{r} e^{2\pi i \alpha (r - \rho \cos \vartheta)} \right] \quad (29)$$

dargestellt werden. r ist dabei der Abstand vom Atomkern B , $C(r, \chi)$ das Streuvermögen. Dasselbe kann eine komplexe Größe sein und noch vom Streuwinkel χ abhängen, so daß im allgemeinen Fall sowohl der Betrag der Amplitude als auch die Phase der Streuwelle richtungsabhängig ist, während C für genügend große r mit r nicht mehr variiert. Der Faktor $e^{-2\pi i \alpha \rho \cos \vartheta}$ rührt daher, daß die x -Koordinate des Atomkerns B nicht den Wert 0, sondern den Wert $-\rho \cos \vartheta$ hat. Wenn wir uns auf den kleinen Bereich in der Nähe des Koordinatenanfangspunktes beschränken, in dem die Funktion nicht verschwindet, können wir die Streuwelle auch als ebene Welle konstanter Amplitude ansehen, die sich in der Richtung X' fortpflanzt; d. h. wir können statt des Ausdrucks (29) dort

$$N \left[e^{2\pi i \alpha x} + \frac{C(\varrho, \vartheta)}{\varrho} e^{2\pi i \alpha \varrho (1 - \cos \vartheta)} \cdot e^{2\pi i \alpha x'} \right] = N (e^{2\pi i \alpha x} + q e^{2\pi i \alpha x'})$$

mit

$$q = \frac{C(\varrho, \vartheta)}{\varrho} e^{2\pi i \alpha \varrho (1 - \cos \vartheta)} \quad (30)$$

schreiben. Wir bringen jetzt auch das Atom A an. Während früher nur eine ebene Welle (26) in der X -Richtung dagegen anlief und durch dasselbe in die Funktion ψ_1 verändert wurde, läuft jetzt außerdem noch eine ebene Welle in der X' -Richtung gegen dies Atom. Sie wird ganz auf dieselbe Weise wie die erstere verändert, und wir erhalten so als angenäherten Ausdruck für ψ_2 in der Nähe des Ursprungs

$$\psi_2(x, y, z) = \psi_1(x, y, z) + q \psi_1(x', y', z').$$

Das Matrixelement x_2 wird nun

$$\begin{aligned} x_2 &= \int \psi_0^*(x, y, z) \cdot x \cdot \psi_2(x, y, z) dx dy dz \\ &= \int \psi_0^*(x, y, z) \cdot x \cdot \psi_1(x, y, z) dx dy dz + q \int \psi_0^*(x, y, z) \cdot x \cdot \psi_1(x', y', z') dx dy dz. \end{aligned}$$

Das erste Integral ist nach Gleichung (5) x_1 . Im zweiten beachten wir, daß ψ_0 kugelsymmetrisch, d. h. daß

$$\psi_0(x, y, z) = \psi_0(x', y', z')$$

ist. Ferner gilt

$$x = x' \cos \vartheta - y' \sin \vartheta, \quad y = x' \sin \vartheta + y' \cos \vartheta, \quad z' = z.$$

Hiermit bekommt man unter Berücksichtigung von Gleichung (28)

$$x_2 = (1 + q \cos \vartheta) \cdot x_1, \quad y_2 = q \sin \vartheta \cdot x_1, \quad z_2 = 0$$

und findet so

$$\frac{|x_2|^2 + |y_2|^2 + |z_2|^2}{|x_1|^2 + |y_1|^2 + |z_1|^2} = 1 + (q + q^*) \cos \vartheta + qq^*. \quad (34)$$

Dies ist das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten aus dem betrachteten Zustand des kontinuierlichen Energiespektrums, nach dem K -Zustand des Atoms A , wenn das Atom A an das Atom B gebunden und wenn es isoliert ist. Um das Verhältnis κ der Absorptionskoeffizienten zu bestimmen, ist der Ausdruck (34) noch über alle möglichen Orientierungen des Moleküls gegenüber der einfallenden Elektronenwelle zu mitteln, d. h. es wird

$$\kappa = 1 + \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin \vartheta \, d\vartheta [(q + q^*) \cos \vartheta + qq^*]. \quad (32)$$

In dem Ausdruck (32) für κ ist noch die durch Gleichung (30) gegebene Größe q zu bestimmen, die als unbekanntes Faktor die Streuamplitude $C(\varrho, \vartheta)$ enthält. Diese kann man z. B. nach der BORNschen Stoßtheorie¹ berechnen, die hierfür in erster Näherung und in genügendem Abstand vom streuenden Atom

$$C(\varrho, \vartheta) = -\frac{2\pi\mu}{\hbar} \int d\xi \, d\eta \, d\zeta \, V(\xi, \eta, \zeta) e^{2\pi i \alpha [\xi - (n, \sigma)]} \quad (33)$$

ergibt, wo V das abgeschirmte Potential des streuenden Atoms, n ein Einheitsvektor in der Streurichtung und σ ein Vektor mit den Komponenten ξ, η, ζ ist. Der Kern des streuenden Atoms ist dabei als Anfangspunkt der rechtwinkligen Koordinaten ξ, η, ζ genommen und die ξ -Achse in die Richtung der Primärwelle gelegt. Für kleine α , d. h. gerade in der Nähe der K -Kante, wird die BORNsche Methode sehr ungenau. Dort dürfte es sich empfehlen, die Streuamplitude nach dem Verfahren zu berechnen, das FAXÉN und HOLTSMARK² zur Bestimmung der Wirkungsquerschnitte von Atomen beim Ramsauereffekt entwickelt haben.

Wir wollen ferner die Punkte zusammenstellen, in welchen wir Annäherungen gemacht haben.

1. Die Wechselwirkung des K -Elektrons im Atom A , sowohl mit den übrigen Elektronen des Atoms A als auch mit den Elektronen des Atoms B , wurde durch eine geeignete Abschirmung der Kernfelder ersetzt, wodurch wir ein Einelektronenproblem erhielten. Die Abschirmung wurde auch bei der Vereinigung der Atome A und B zum Molekül gleich der bei den isolierten Atomen vorhandenen zentralsymmetrischen Abschirmung angenommen, d. h. die Deformation der Ladungsverteilung vernachlässigt.

2. Die Beeinflussung der Wellenfunktion des oberen Zustandes im Absorptionsprozeß durch das Atom B wurde als einfache Streuung der einfallenden Elektronenwelle angesetzt. Ein mehrfaches Hin- und Herstreuen zwischen den Atomen B und A wurde nicht berücksichtigt.

3. Die kugelförmige Streuwelle wurde in dem Bereich, wo ψ_0 von Null merklich verschieden ist, durch eine ebene Welle ersetzt.

¹ M. BORN, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 863; Bd. 38, S. 803. 1926; s. auch den zusammenfassenden Bericht von G. WENTZEL, Phys. ZS. Bd. 29, S. 321. 1928.

² H. FAXÉN u. J. HOLTSMARK, ZS. f. Phys. Bd. 45, S. 307. 1927.

4. Schließlich ist bei einem Vergleich mit der Erfahrung zu bedenken, daß bei einem zweiatomigen Molekül der Kernabstand ρ nicht konstant ist, sondern wegen der Temperaturbewegung der Kerne um einen Mittelwert oszilliert.

Da nach einer Bemerkung von GROENEWOLD¹ die Formel (32) auch für Moleküle mit gleichen Kernen ihre Gültigkeit behält, hat PETERSEN² sie auf das gasförmige Cl_2 angewandt, und zwar vorläufig ohne Berücksichtigung der Temperaturbewegung, wobei er die Streuamplitude erst nach der Methode von BORN, später nach der Methode von FAXÉN und HOLTSMARK berechnete, die in unmittelbarer Nähe der Kante viel genauere Resultate liefert. Der Kernabstand ρ ist bei diesem Molekül nach Tabelle 2 in Ziff. 4 aus den Bandenspektren bekannt. Man erhält dann für $\alpha(W) - 1$ die in Abb. 19 gezeichnete Kurve, wobei W in Volt angegeben ist. Nach den Messungen von LINDH³ ist bei Cl_2 an der kurzwelligen Seite der K -Kante und im Abstand 7,5 Volt von ihr ein Minimum der Absorption wahrgenommen. Es dürfte dem ersten Minimum in der theoretischen Kurve entsprechen. Bei HCl wurde im Gegensatz hierzu nichts Derartiges gefunden, was ja auch ganz begründlich ist, da der H-Kern wegen seiner kleinen

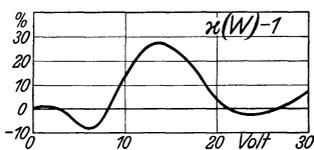


Abb. 19. Die Größe $\alpha(W) - 1$ beim Molekül Cl_2 .

Ladung bei der Zerstreung der Elektronen sehr unwirksam ist.

14. Die Lage der Röntgenabsorptionskanten sowie der Röntgenemissionslinien und ihre Beeinflussung durch die chemische Bindung. Schon vor der Entdeckung der ausgebreiteten Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsbanden war durch zahlreiche Messungen, namentlich an leichten Elementen, sichergestellt worden, daß die *Lage der Hauptkanten* eines Elements *von der Art seiner chemischen Bindung abhängt*⁴. Aus der Tatsache, daß auch in der Lage der *Emissionslinien* Unterschiede auftreten⁵, ergibt sich, daß die Verschiebung der Hauptkanten beim Übergang von einer Bindungsweise zur anderen noch von der Art der Kante abhängt.

Die beobachteten Verschiebungen sind besonders groß in den Fällen, wo daß betreffende *Element mit verschiedener Wertigkeit* auftritt. Vor allem an den K -Kanten von S und Cl liegen ausführliche Messungen von LINDH und STELLING vor, und zwar für S am reinen Element, an Sulfiden (2wertiger S), an Sulfiten

¹ H. J. GROENEWOLD, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 766. 1932.

² H. PETERSEN, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 768. 1932; Bd. 80, S. 258. 1933.

³ A. LINDH, Dissert. Lund 1923; s. auch M. SIEGBAHN, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl. 1931; insbesondere Fig. 170, S. 279.

⁴ J. BERGENGREN, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 247. 1920; C. R. Bd. 171, S. 624. 1920; A. LINDH, ZS. f. Phys. Bd. 6, S. 303. 1921; C. R. Bd. 172, S. 1175. 1921; Dissert. Lund 1923; O. STELLING, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 131, S. 48. 1923; D. COSTER, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 83. 1924; J. G. TANDBERG, Ark. f. Mat., Astron. och Fys. Bd. 18, Nr. 14. 1924; A. LINDH, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 210. 1925; K. CHAMBERLAIN, Phys. Rev. Bd. 26, S. 525. 1925; O. STELLING, ZS. f. phys. Chem. Bd. 117, S. 164, 175, 194. 1925; A. JÖNSSON, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 426. 1926; S. B. HENDRICKS u. R. W. G. WYCKOFF, Journ. phys. chem. Bd. 31, S. 703. 1927; S. AYOAMA, K. KIMURA u. Y. NISHINA, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 810. 1927; O. STELLING, Chem. Ber. Bd. 60, S. 650. 1927; ZS. f. Phys. Bd. 50, S. 506. 1928; ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 520. 1928; Naturwissensch. Bd. 17, S. 689. 1929; ZS. f. Elektrochem. Bd. 36, S. 605. 1930; ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 7, S. 325. 1930; O. STELLING, u. F. OLSSON, ebenda Bd. 7, S. 210. 1930; O. STELLING, ebenda Bd. 16, S. 303. 1932.

⁵ A. LINDH u. O. LUNDQUIST, Ark. f. Mat., Astron. och Fys. Bd. 18, Nr. 14, 34, 35. 1924; O. LUNDQUIST, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 901. 1925; B. B. RAY, Phil. Mag. Bd. 49, S. 168; Bd. 50, S. 505. 1925; E. BÄCKLIN, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 547. 1925; Bd. 38, S. 215. 1926; O. LUNDQUIST, Nature Bd. 125, S. 925. 1930; ZS. f. Phys. Bd. 60, S. 642. 1930; A. FAESSLER, Naturwissensch. Bd. 19, S. 307. 1931; ZS. f. Phys. Bd. 72, S. 734. 1931; O. LUNDQUIST, ebenda Bd. 77, S. 778. 1932; R. GLOCKER, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 963. 1932; M. RENNINGER, ZS. f. Phys. Bd. 78, S. 510. 1932.

(4wertiger S) und an Sulfaten (6wertiger S); für Cl am Cl_2 , an HCl, an Chloriden (1wertiges Cl), an Chloraten (5wertiges Cl) und an Perchloraten (7wertiges Cl). In den Verbindungen mit gleicher Wertigkeit liegen die Hauptkanten im wesentlichen an derselben Stelle, während zwischen den Verbindungen mit verschiedener Wertigkeit erhebliche Unterschiede bestehen, wie aus der Tabelle 19 hervorgeht. Die Wellenlängen sind dabei in X-Einheiten (10^{-11} cm) angegeben. Die Tabelle 20 bringt die Mittelwerte für die Lage der Hauptkanten und die Verschiebung gegenüber der Hauptkante von S in Volt umgerechnet nach den Messungen von LINDH. Die Untersuchungen von LINDH an Sulfiden (s. Tab. 19) sowie Untersuchungen von STELLING und von AYOMA, KIMURA und NISHINA an Sulfiden und Chloriden, die mit größerer Dispersion ausgeführt sind, haben gezeigt, daß hier auch noch ein gewisser *Einfluß des Metallions* auf die Lage der Hauptkante von S und Cl feststellbar ist. Bei den K-Kanten von K und Ca haben dieselben Verfasser einen kleinen *Einfluß des negativen Ions* trotz gleicher Wertigkeit gefunden.

Tabelle 19. Wellenlängen der K-Hauptkanten von S nach LINDH in X-Einheiten.

S Monokl.	5009,0	6wertige S-Verbindungen	
S Rhomb.	5008,6	(NH_4) ₂ SO ₄	4987,9
2wertige S-Verbindungen		Li ₂ SO ₄ (+ H ₂ O)	4987,8
H ₂ S	5007,1	Na ₂ SO ₄ (+ 10 H ₂ O)	4987,8
CS ₂	5011,4	MgSO ₄ (+ 7 H ₂ O)	4987,3
Na ₂ S	5009,6	Al ₂ (SO ₄) ₃ (+ 18 H ₂ O)	4988,3
MgS	5005,6	K ₂ SO ₄	4988,4
CaS	5006,6	CaSO ₄ (+ 2 H ₂ O)	4987,7
Cr ₂ S ₃	5011,7	Fe ₂ (SO ₄) ₃	4987,7
FeS	5011,4	FeSO ₄ (+ 7 H ₂ O)	4988,3
CoS	5010,9	CoSO ₄ (+ 7 H ₂ O)	4987,9
CuS	5011,3	NiSO ₄ (+ 7 H ₂ O)	4987,7
ZnS	5005,3	CuSO ₄ (+ 5 H ₂ O)	4988,3
MoS ₂	5009,9	ZnSO ₄ (+ 7 H ₂ O)	4987,8
Ag ₂ S	5010,1	Rb ₂ SO ₄	4987,8
CdS	5007,5	SrSO ₄	4987,3
SnS ₂	5011,3	Ag ₂ SO ₄	4988,3
Sb ₂ S ₃	5009,9	3 CdSO ₄ (+ 8 H ₂ O)	4988,3
Sb ₂ S ₄	5010,8	SnSO ₄	4987,9
BaS	5007,5	Cs ₂ SO ₄	4988,3
Bi ₂ S ₃	5010,3	BaSO ₄	4987,9
4wertige S-Verbindungen		Hg ₂ SO ₄	4987,7
Na ₂ SO ₃ (+ 7 H ₂ O)	4995,6	Bi ₂ (SO ₄) ₃	4987,8
CaSO ₃ (+ 2 H ₂ O)	4995,8	Th(SO ₄) ₂ (+ 9 H ₂ O)	4987,8
CuSO ₃	4995,6	(UO ₂)SO ₄ (+ 3 H ₂ O)	4987,8
ZnSO ₃	4996,3		
Ag ₂ SO ₃	4995,8		
CdSO ₃	4996,4		
BaSO ₃	4996,4		
PbSO ₃	4996,3		

Tabelle 20. Mittelwerte der Hauptkanten von S.

	λ	ΔV gegen Kante bei S in Volt
S	5008,8	0
S 2wertig	5009,3	0,3
S 4wertig	4996,0	6,3
S 6wertig	4987,9	10,3

Was die Deutung der soeben beschriebenen Erscheinungen betrifft, liegen verschiedene Versuche vor. Nimmt man z. B. im Falle des Schwefels zunächst an, daß in den Sulfiden das S-Ion sich wie ein freies zweifach negativ geladenes S-Atom verhält, in den Sulfiten und Sulfaten dagegen wie ein vierfach bzw. sechsfach positiv geladenes S-Atom, so sollte in der Tat die *K*-Kante von S in den Sulfiden weicher sein als in den Sulfiten und hier wiederum weicher als in den Sulfaten, da ja die Entfernung des *K*-Elektrons durch die Verminderung der äußeren Kernabschirmung erschwert wird¹. Die Rechnung auf dieser Grundlage ergibt jedoch Unterschiede, die viel größer als die gemessenen sind. In Wirklichkeit befinden sich aber in den Sulfiten und Sulfaten in der Nähe des S-Ions die O-Ionen, die wir als zweifach negativ geladen annehmen müssen, wenn wir das S-Ion als vierfach bzw. sechsfach positiv geladen ansetzen. Diese negative Ladung erleichtert wieder die *K*-Ionisation, und mit WENTZEL müssen wir also schließen, daß ihre mittlere Entfernung vom S-Kern nicht wesentlich größer ist als die der Valenzelektronen im S⁻-Ion; daß sie also nicht etwa kugelsymmetrisch um die O-Atome verteilt, sondern eher zwischen ihnen und dem S-Atom angehäuft ist.

Den Unterschied in der Lage der Absorptionskante bei Verbindungen, wo die Wertigkeit dieselbe ist, hat STELLING mit der Polarisierbarkeit der Ionen zu deuten versucht. Er faßte seine Ergebnisse dahin zusammen, daß die Absorptionskante eines positiven Ions mit zunehmender Deformierbarkeit der negativen Ionen härter, die eines negativen Ions mit zunehmender Deformierbarkeit der positiven Ionen dagegen weicher wird. AYOMA, KIMURA und NISHINA sehen im Gegensatz hierzu nicht in der Polarisierbarkeit der Ionen, sondern in der verschiedenen Gitterenergie die primäre Ursache der beobachteten Differenzen. In der Tat sind die betreffenden Verbindungen (Chloride, Sulfide) fast sämtlich in Koordinationsgittern kristallisiert, in denen die Polarisierbarkeit eines Ions wegen der gleichmäßigen Verteilung der Nachbarn nur eine untergeordnete Rolle spielt (s. Ziff. 6, insbesondere die Tab. 4 und 5 daselbst). Doch zeigt es sich, daß ein Parallelismus zwischen Gitterenergie und Polarisierbarkeit besteht, so daß die STELLINGSche Behauptung ihre Gültigkeit behält.

Was die *Emissionslinien* betrifft, so kann man, wie schon am Anfang dieser Ziffer gesagt, die kleinen Unterschiede in ihrer Lage bei verschiedenen Bindungsweisen desselben Atoms begreifen, wenn man bedenkt, daß der Einfluß der Nachbaratome auf die Energiewerte der verschiedenen Röntgenniveaus nicht genau der gleiche ist. Außerdem macht sich in Kristallen bei den höheren Röntgenniveaus die Verbreiterung der scharf definierten Energiewerte des isolierten Atoms in ein Energieintervall geltend, wovon in Ziff. 10 die Rede war. Daß die hierdurch verursachte Verbreiterung der Emissionslinien in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ist, hat HOUSTON² im Falle des Berylliums gezeigt.

15. Die optischen Eigenschaften der Kristalle. Im Anschluß an die in den Ziff. 11 und 13 gegebene Untersuchung über den Einfluß der Gitterbindung auf die Röntgenabsorption der Atome wird man sich fragen, ob noch ein Zusammenhang zwischen dem Verhalten der Kristalle und des Einzelatoms besteht, wenn man sich im optischen Gebiet befindet. Wie KRONIG³ zeigte, kann man hier mit Hilfe der Wellenmechanik eine Theorie in ähnlicher Weise entwickeln, wie das früher auf klassischer Grundlage vor allem DRUDE⁴ getan hat,

¹ W. WENTZEL, Naturwissensch. Bd. 10, S. 464. 1922.

² W. V. HOUSTON. Phys. Rev. Bd. 38, S. 1797. 1931.

³ R. DE L. KRONIG, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 124, S. 409. 1929; Bd. 133, S. 255. 1931.

⁴ P. DRUDE, Ann. d. Phys. Bd. 14, S. 677, 936. 1904.

wobei sich aber in den Resultaten eine Reihe charakteristischer Unterschiede ergibt.

Wenn in einem homogenen, optisch isotropen Kristall ein elektromagnetisches Feld herrscht von solcher Art, daß die Feldstärken an jeder Stelle des Kristalls mit konstanter Amplitude und der Frequenz ν sinusförmig oszillieren, so wird dasselbe auch von der Stromdichte \mathfrak{J} gelten, wobei ihre Richtung wegen der Isotropie des Kristalls dieselbe ist wie die Richtung der elektrischen Feldstärke \mathfrak{E} . Man kann dabei \mathfrak{J} in zwei Teile zerlegen, von denen der eine, der Polarisationsstrom, gegenüber \mathfrak{E} eine Phasenverschiebung von 90° hat, so daß er in der Form

$$\mathfrak{J}_1 = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}$$

geschrieben werden kann, während der andere, der Leitungsstrom, mit \mathfrak{E} in Phase ist und daher die Form

$$\mathfrak{J}_2 = \sigma \mathfrak{E}$$

annimmt. ε können wir als *Dielektrizitätskonstante*, σ als *Leitfähigkeit* bezeichnen, und zwar bei der Frequenz ν , da beide Größen im allgemeinen noch von ν abhängen werden. Ist der Kristall unmagnetisch, so daß die Permeabilität gleich 1 gesetzt werden darf, was bei optischen Frequenzen selbst für Ferromagnetika mit großer Näherung richtig ist, so können die MAXWELLSchen Gleichungen durch eine ebene elektromagnetische Welle in der Form

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{E}_x &= F e^{-\frac{2\pi\nu\kappa z}{c}} \cos \left[2\pi\nu \left(t - \frac{nz}{c} \right) + \gamma \right], \\ \mathfrak{H}_y &= F' e^{-\frac{2\pi\nu\kappa z}{c}} \cos \left[2\pi\nu \left(t - \frac{nz}{c} \right) + \gamma' \right] \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

befriedigt werden. Die Polarisationsrichtung x und die Fortpflanzungsrichtung z können dabei in bezug auf den Kristall willkürlich gewählt werden, ebenso die Frequenz ν . Die Größen $n, \kappa, F, F', \gamma, \gamma'$ müssen den Relationen

$$n^2 = \frac{1}{2} (\sqrt{\varepsilon^2 + 4\sigma^2/\nu^2} + \varepsilon), \quad (35)$$

$$\kappa^2 = \frac{1}{2} (\sqrt{\varepsilon^2 + 4\sigma^2/\nu^2} - \varepsilon), \quad (36)$$

$$F' = F \sqrt{n^2 + \kappa^2}, \quad \tan(\gamma - \gamma') = \kappa/n$$

genügen.

Aus den Gleichungen (34) sieht man, daß n die Bedeutung des *Brechungsindex*, κ die des *Extinktionskoeffizienten* hat. Die Beachtung der Randbedingungen für die MAXWELLSchen Gleichungen an einer Grenzfläche zwischen Kristall und Vakuum erlaubt es, den *Reflexionskoeffizienten* R für senkrechten Einfall mit Hilfe von n und κ durch die Formel

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (37)$$

auszudrücken. Nach den Gleichungen (35), (36) und (37) sind also die optischen Konstanten n, κ und R bekannt, wenn es gelingt, ε und σ in ihrer Abhängigkeit von ν theoretisch zu bestimmen.

Man kann sich hierfür wieder der in Ziff. 10 besprochenen BLOCHSchen Methode zur Beschreibung der Elektronenbewegung im Gitter bedienen, indem man fragt, wie diese Bewegung durch das elektrische Feld der Lichtwelle beeinflusst wird. Wie früher nehmen wir den Kristall als kubisch an, mit den Kubusachsen in den Richtungen x, y, z , und kennzeichnen das Elektron durch

die Quantenzahlen l, m, n , wobei wir für (l, m, n) die Abkürzung j einführen wollen. Das elektrische Feld der Lichtwelle bewirkt, daß in der Bewegung des Elektrons, und demzufolge in der Stromdichte, wie sie die Wellenmechanik für das Elektron ergibt, ein mit der Frequenz ν schwingendes Glied auftritt. Wenn ν nicht mit einer der gleich zu erwähnenden Eigenfrequenzen zusammenfällt, erhält man für dies Glied nach einem Störungsverfahren

$$i = -\frac{e^2}{4\pi^2\mu\nu G^3 d^3} \left[\left(1 + \frac{2}{h\mu} \sum_{j'}' \frac{|p_x(j, j')|^2}{\nu_{jj'}} \right) \frac{1}{\nu^2} + \frac{2}{h\mu} \sum_{j'}' \frac{|p_x(j, j')|^2}{\nu_{jj'}(\nu_{jj'}^2 - \nu^2)} \right] \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}. \quad (38)$$

Dabei ist e die Elektronenladung, μ die Elektronenmasse, h die PLANCKSche Konstante und G die ganze Zahl, welche angibt, wievielmals die Kantenlänge des Würfels, in bezug auf den wir in Ziff. 10 die Wellenfunktionen ψ_j des Elektrons normierten, die Gitterkonstante d enthält. $\nu_{jj'}$ ist die Frequenz des Übergangs von j nach j' ,

$$h\nu_{jj'} = W_j - W_{j'},$$

und

$$p_x(j, j') = \frac{h}{2\pi i} \int \psi_j^* \frac{\partial \psi_{j'}}{\partial x} dx dy dz, \quad (39)$$

integriert über den Würfel mit Kantenlänge Gd , stellt das Matricelement des Elektronenimpulses in der x -Richtung dar. Der Akzent an den beiden Summen in Gleichung (38) bedeutet, daß über alle von j verschiedenen stationären Zustände j' des Elektrons zu summieren ist.

Die Größe $iG^3 d^3$ ist die zeitliche Ableitung der mit Frequenz ν schwingenden Polarisation des Würfels, insoweit sie von dem betrachteten Elektron herrührt. Wir vergleichen sie mit der zeitlichen Ableitung des Dipolmoments eines harmonischen Oszillators mit Ladung fe , Masse $j\mu$ und Eigenfrequenz ν_0 , der nach der klassischen Theorie unter dem Einfluß derselben Lichtwelle erzwungene Schwingungen ausführt. Sie ist gegeben durch

$$\frac{fe^2}{4\pi^2\mu(\nu_0^2 - \nu^2)} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}.$$

Das Elektron im Kristallgitter verhält sich also, was den mit Frequenz ν schwingenden Anteil seiner Stromdichte betrifft, wie ein System solcher Oszillatoren. Einer dieser Oszillatoren hat die Eigenfrequenz 0, wenn die Größe

$$f_j = 1 + \frac{2}{h\mu} \sum_{j'} \frac{|p_x(j, j')|^2}{\nu_{jj'}}$$

von Null verschieden ist, während die Eigenfrequenzen der übrigen gleich denjenigen Übergangsfrequenzen $\nu_{jj'}$ des Elektrons sind, für welche die Größen

$$f_{jj'} = -\frac{2}{h\mu} \frac{|p_x(j, j')|^2}{\nu_{jj'}}$$

nicht verschwinden. f_j und $f_{jj'}$ stellen gleichzeitig die „Stärken“ der betreffenden Oszillatoren dar.

Bis jetzt betrachteten wir ein einzelnes Elektron. Im wirklichen Kristallgitter sind aber viele Elektronen anwesend, und wie wir in Ziff. 11 sahen, besetzen sie nach dem PAULISchen Verbot die Zustände mit den niedrigsten Energien bis zu einem Grenzwert, den wir \bar{W} nannten. Wenn wir die Gesamtheit der Elektronen ins Auge fassen, erhalten wir die totale Stromdichte \mathfrak{J} durch Summation von (38) über alle Zustände j , in denen sich Elektronen befinden. In den so entstehenden Doppelsummen über j und j' heben sich alle diejenigen Glieder paarweise weg, die zu zwei besetzten Zuständen j und j' gehören. Da

es uns nur auf die Gesamtwirkung aller Elektronen ankommt, können wir als Endergebnis feststellen: Die Elektronen im Kristallgitter verhalten sich, was den mit Frequenz ν schwingenden Anteil ihrer Stromdichte betrifft, wie ein System klassischer Oszillatoren. Einer derselben hat die Eigenfrequenz 0, wenn $\sum_j f_j$, summiert über alle besetzten Zustände j , von Null verschieden ist; die Eigenfrequenzen der übrigen stimmen mit denjenigen Übergangsfrequenzen $\nu_{jj'}$ der Elektronen überein, die von einem besetzten Zustand j zu einem unbesetzten (und daher höher gelegenen) Zustand j' führen und für welche gleichzeitig $f_{jj'}$ nicht verschwindet. Die Stärke des ersten Oszillators ist dabei durch $\sum_j f_j$, die der anderen durch $f_{jj'}$ gegeben.

Wenn ν nicht mit einer der Eigenfrequenzen zusammenfällt, hat nach Gleichung (38) die Stromdichte eine Phasenverschiebung von 90° gegenüber der elektrischen Feldstärke. σ ist dann Null, und nach Gleichung (36) tritt keine Extinktion auf. Das ist nicht mehr der Fall, wenn ν gleich einer der Eigenfrequenzen wird, da dann gerade wie bei Oszillatoren die Stromdichte in Phase mit der elektrischen Feldstärke schwingt. Um also zu erfahren, für welche Frequenzen ν im Kristallgitter Extinktion stattfindet, muß man noch die Eigenfrequenzen $\nu_{jj'}$ bestimmen; d. h. nach dem oben Gesagten feststellen, unter welchen Bedingungen für einen besetzten Zustand j und einen unbesetzten Zustand j' die Größe $f_{jj'}$ nicht verschwindet.

Indem man in Gleichung (39) die Wellenfunktionen (1) des Elektrons im Kristallgitter aus Ziff. 10 einsetzt, findet man nach KRONIG¹, daß $f_{jj'}$ nur dann von Null verschieden sein kann, wenn für die beiden stationären Zustände $j(l, m, n)$ und $j'(l', m', n')$ die *Auswahlregel*

$$l' = l - \alpha G, \quad m' = m - \beta G, \quad n' = n - \gamma G \quad (40)$$

erfüllt ist, wo α, β, γ ganze Zahlen sind. Man erhält dann nämlich

$$p_x(j, j') = \frac{\hbar}{2\pi i} \int \tilde{u}_{lmn} \left(\frac{2\pi i l'}{Gd} u_{l'm'n'} + \frac{\partial u_{l'm'n'}}{\partial x} \right) e^{\frac{2\pi i}{Gd} [(l'-l)x + (m'-m)y + (n'-n)z]} dx dy dz \quad (41)$$

integriert über den Würfel mit Kantenlänge Gd , und wenn man berücksichtigt, daß die Funktionen u_{lmn} in den Richtungen x, y, z die Periode d haben, so daß zugleich mit ihnen der Faktor der Exponentialfunktion im Integral der Gleichung (41) als dreifache FOURIERSche Reihe mit dieser Periode geschrieben werden kann, so folgt sofort die Behauptung.

Wenn man wieder, wie in Ziff. 10, die Zonenstruktur des *abc*-Raums beachtet (s. Abb. 13 daselbst), so bedeutet die Auswahlregel (40), wie man sich leicht überzeugt, daß bei einem gegebenen stationären Zustand j im Inneren einer Zone die Werte $f_{jj'}$ von Null nur dann verschieden sind, wenn der Zustand j' in einer anderen Zone liegt; und zwar gibt es für jede andere Zone gerade einen Zustand j' , für den obige Bedingung erfüllt ist. Wie wir in Ziff. 10 sahen, liegen die Energiewerte der Zustände innerhalb einer Zone in der Nähe eines Energiewerts der isolierten Gitteratome, wenn die Zone noch nicht zu weit vom Nullpunkt des *abc*-Raums entfernt ist. Die Zonen in der Umgebung des Nullpunkts entsprechen in diesem Sinne den Röntgentermen, die Zonen in der Nähe der in Ziff. 11 eingeführten Grenzfläche \bar{W} den optischen Termen der Atome. Die Streuung der Energiewerte ist dabei um so größer, je loser die Elektronen in den Zuständen der betreffenden Zone gebunden sind. Da wir uns jetzt nur für die Eigenfrequenzen $\nu_{jj'}$ im optischen Gebiet interessieren, gehören die Zustände j einer optischen Zone an, und da es besetzte Zustände sein sollen, liegt diese Zone

¹ R. DE L. KRONIG, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 124, S. 409. 1929.

ganz oder teilweise innerhalb der Grenzfläche \bar{W} . Nach dem oben Gesagten müssen die Zustände j' einer anderen Zone angehören, und zwar einer unbesetzten, d. h. außerhalb \bar{W} gelegenen Zone. Beschränken wir nun unsere Aufmerksamkeit auf zwei bestimmte derartige Zonen, so liefert jedes Elektron j gerade eine Eigenfrequenz $\nu_{jj'}$. Da aber die Energie innerhalb der Zonen kontinuierlich variiert, fallen die $\nu_{jj'}$ für die verschiedenen Elektronen j nicht zusammen, sondern bilden ein kontinuierliches Frequenzband, dessen Breite um so größer ist, je weiter man vom Grenzfall fest gebundener Elektronen entfernt ist. FRÖHLICH¹ hat bei einigen Metallen den Vergleich mit der Theorie näher ausgeführt und daraus auch Schlüsse über die Bindungsstärke der Leitungselektronen gezogen.

Im allgemeinen ist die Beeinflussung der optischen Zustände eines Atoms durch seine Nachbarn im Gitter schon ziemlich groß. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die *meisten Festkörper* für optische Frequenzen keine scharf definierten Absorptionslinien, sondern statt dessen ziemlich breite Absorptionsgebiete haben, in denen evtl. noch einzelne Maxima und Minima zu erkennen sind. Ziemlich ausgesprochene Absorptionsgebiete von nur geringer Breite (100 bis 200 Å) sind im ultravioletten Spektralbereich von HILSCH und POHL² bei den *Alkali-, Thallium- und Bleihalogeniden* beobachtet worden. Neben den reinen Kristallen haben diese Verfasser auch die sog. *Phosphore* untersucht, die man durch Zufügung kleiner Mengen von Thallium- und Bleihalogeniden zu den Alkalihalogeniden erhält. Es zeigt sich dabei, daß z. B. die im reinen TICl-Kristall gefundenen charakteristischen Frequenzen in einem TICl-Phosphor, worin die meisten TI-Ionen durch Alkaliionen ersetzt sind, bestehen bleiben. Und zwar sind im Phosphor die betreffenden Absorptionsmaxima viel schärfer als im reinen Kristall. Es handelt sich bei diesen Erscheinungen ganz offenbar um Elektronenübergänge zwischen verschiedenen Energiezonen des Kristallgitters, die durch mäßige Verbreiterung der den isolierten Ionen entsprechenden scharfen Energiewerte entstehen. Daß diese Verbreiterung für das von Alkaliionen umgebene TI-Ion des Phosphors geringer ist als für das von TI-Ionen umgebene TI-Ion des reinen Kristalls, stimmt ganz mit der Erwartung überein, da ja im letzteren Fall eine sehr erhebliche Resonanzwechselwirkung auftritt, die im ersteren Fall fehlt. (Man denke an die Druckverbreiterung von Spektrallinien atomarer Dämpfe durch Fremdgaszusatz und durch Erhöhung des eigenen Dampfdrucks.) Das nach der Bestrahlung der Phosphore mit ultraviolettem Licht auftretende Phosphoreszenzleuchten rührt von dem Zurückfallen der Elektronen in tiefere Zustände her. Daß sich die Leuchterscheinung über eine längere Zeitspanne erstreckt, dürfte vielleicht dadurch verursacht sein, daß bei diesem Zurückfallen den Gleichungen (40) genügt werden muß, und da die meisten unteren Zustände schon durch Elektronen besetzt sind, muß das angeregte Elektron längere Zeit „umherirren“, bis es Gelegenheit bekommt, unter Erfüllung jener Gleichung einen Emissionsübergang auszuführen.

In den *Salzen der seltenen Erden* sind in einigen Fällen sehr scharfe Absorptionslinien gefunden³. Die Ursache hiervon ist darin zu suchen, daß in den Ionen der seltenen Erden innere Schalen nicht abgeschlossen sind. Es entsteht so die Möglichkeit von Übergängen eines Elektrons zwischen zwei Zuständen, die man modellmäßig durch ganz im Atominneren verlaufende Bahnen

¹ H. FRÖHLICH, ZS. f. Phys. Bd. 81, S. 297. 1933.

² R. HILSCH, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 860. 1927; R. HILSCH u. R. W. POHL, ebenda Bd. 48, S. 384. 1928; Bd. 57, S. 145. 1929; Bd. 59, S. 812. 1930; s. auch Kap. 4, Ziff. 20; ferner für die theoretische Deutung H. FRÖHLICH, ZS. f. Phys. Bd. 80, S. 819. 1933.

³ J. BEQUEREL, Le Radium Bd. 4, S. 328. 1907; J. BEQUEREL u. H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden Nr. 103; Le Radium Bd. 5, S. 227. 1908.

repräsentieren kann. Sind diese Zustände für das isolierte Ion nicht entartet, so werden sie durch die Gitterbindung kaum beeinflusst, da die Wellenfunktionen der betreffenden Elektronen in benachbarten Ionen beinahe nicht überlappen, und die Energie hat dann überall in der entsprechenden Zone des *abc*-Raums fast denselben Wert. Sind die Zustände jedoch entartet, so gehören zu ihnen nach Ziff. 10 mehrere Zonen des *abc*-Raums. Die Nachbaratome bewirken dann durch ihr elektrisches Feld einen Energieunterschied zwischen den Zonen, während innerhalb jeder Zone die Energie auch jetzt noch praktisch konstant ist. Man erhält so eine Aufspaltung für die betreffenden Energiewerte der Ionen, die von BETHE¹ theoretisch behandelt worden ist und die wir in Ziff. 18 noch näher besprechen wollen. Eine Bestätigung dieser Auffassung liefert der Zeemaneffekt der Absorptionslinien und die magnetische Drehung der Polarisationssebene in den genannten Stoffen, die von BEQUEREL und DE HAAS² experimentell und von KRAMERS und BETHE³ theoretisch untersucht worden ist. Auch für die *Phosphore der seltenen Erden* mit verschiedenen Grundmaterialien (meist Oxyden und Sulfiden) sind interessante Regelmäßigkeiten wahrgenommen worden⁴. So ist die Lage der Absorptionsgebiete für die Ionen der seltenen Erden charakteristisch, die feinere Struktur des Absorptionsspektrums dagegen wesentlich bedingt durch den Gittertyp des Grundmaterials, ganz wie man es nach dem oben Gesagten erwarten sollte.

Es erübrigt sich noch, die Eigenfrequenz 0 zu besprechen. Sie bedeutet in der klassischen Theorie ein freies Teilchen, eine von Null verschiedene Eigenfrequenz $\nu_{jj'}$, dagegen ein gebundenes Teilchen, so daß ein Elektron im Kristallgitter nach der Wellenmechanik Eigenschaften in sich verkörpern kann, die man in der klassischen Theorie an verschiedene Arten von Elektronen, die freien und die gebundenen, zuschreiben mußte. Die Eigenfrequenz 0 bedingt bei Anwesenheit eines konstanten elektrischen Feldes (eines Feldes mit Frequenz 0) einen stets anwachsenden Leitungsstrom, d. h. eine unendlich große elektrische Leitfähigkeit. Um wie bei den *Isolatoren* eine verschwindende Leitfähigkeit zu bekommen, muß man annehmen, daß für sie die Stärke dieser Eigenfrequenz $\sum_j f_j$ gleich Null ist. Die endliche Leitfähigkeit der *Metalle* dagegen findet eine Erklärung, wenn man zwar $\sum_j f_j$ von Null verschieden ansetzt, dabei aber die Unregelmäßigkeiten im Potentialverlauf des Kristallgitters zufolge der Temperaturbewegung und eventueller Verunreinigungen berücksichtigt. Nach KRONIG⁵ kann man ihren Einfluß auf die Eigenfrequenzen rein phänomenologisch als *Stoßverbreiterung* ansetzen, was durch FUJIOKA⁶ quantenmechanisch näher gerechtfertigt wurde. Für die ohnehin schon kontinuierlichen Banden der $\nu_{jj'}$ hat dies nur eine untergeordnete Bedeutung, und in der Tat verändert sich die optische Absorption der meisten Kristalle bei Temperaturerhöhung oder -erniedrigung nur in geringem Maße, was schon in der Tatsache zum Ausdruck kommt, daß in Abwesenheit chemischer Prozesse die meisten Festkörper (Isolatoren sowohl als Metalle) ihr Aussehen (Farbe, Durchsichtigkeit) bei Erwärmung oder

¹ H. BETHE, Ann. d. Phys. Bd. 3, S. 133. 1929.

² J. BEQUEREL, Le Radium Bd. 5, S. 16. 1908; ZS. f. Phys. Bd. 52, S. 342. 1928; J. BEQUEREL u. W. J. DE HAAS, ebenda Bd. 52, S. 678. 1928; Bd. 57, S. 11. 1929; J. BEQUEREL, ebenda Bd. 58, S. 205. 1929; ferner zahlreiche Arbeiten dieser Verfasser in den Proc. Amsterdam 1928ff.

³ H. A. KRAMERS, Proc. Amsterdam Bd. 32, S. 1176. 1929; H. BETHE, ZS. f. Phys. Bd. 60, S. 218. 1930.

⁴ S. z. B. R. TOMASCHEK, Phys. ZS. Bd. 33, S. 878. 1932; dort auch weitere Literatur.

⁵ R. DE L. KRONIG, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 133, S. 255. 1931.

⁶ Y. FUJIOKA, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 537. 1932.

Abkühlung nicht verändern. Relativ kleine Verschiebungen der optischen Absorptionsgebiete sind in einigen Fällen, z. B. bei Silber¹, wahrgenommen und finden ihre Deutung in der Verschiebung der Elektronenniveaus des Kristalls, die durch die thermische Ausdehnung verursacht wird². Für die Eigenfrequenz 0 dagegen ist die Verbreiterung von großer Wichtigkeit. Es findet jetzt Absorption über einen Frequenzbereich von $\nu = 0$ ab statt, dessen Größenordnung durch eine Halbwertsbreite δ gegeben ist. Wie KRONIG zeigte, kann man den Wert von δ bei Metallen aus der BLOCHSchen Theorie der Leitfähigkeit abschätzen und erhält dafür bei Zimmertemperatur etwa 10^{13} bis 10^{14} Frequenzeinheiten. Die Absorption der Eigenfrequenz 0 erstreckt sich also bis ins Infrarot. Die Höhe der verbreiterten Linie ist dabei direkt proportional mit der elektrischen Leitfähigkeit für konstantes elektrisches Feld σ_0 .

Im fernen Infrarot, wo die optischen Absorptionsbanden $\nu_{jj'}$ nur eine untergeordnete Rolle spielen, kann man bei den *Metallen* das optische Verhalten mit der einen, durch zwei Konstanten σ_0 und δ gekennzeichneten, verbreiterten Resonanzlinie mit Frequenz 0 beschreiben. Man erhält dann zunächst für die Größen σ und ε

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{u^2 + 1}, \quad \varepsilon = 1 - \frac{2\sigma_0 u}{\nu(u^2 + 1)},$$

mit der Abkürzung

$$u = \frac{\nu}{\delta},$$

und hiermit aus Gleichung (35), (36) und (37) unter Berücksichtigung der Größenordnung von σ und ε bei Metallen im gewöhnlichen Temperaturgebiet

$$n^2 = \frac{\sigma_0}{\nu} \left(\frac{1}{\sqrt{u^2 + 1}} - \frac{u}{u^2 + 1} \right),$$

$$\kappa^2 = \frac{\sigma_0}{\nu} \left(\frac{1}{\sqrt{u^2 + 1}} + \frac{u}{u^2 + 1} \right),$$

$$R = 1 - 2 \sqrt{\frac{\nu}{\sigma_0}} \sqrt{\sqrt{u^2 + 1} - u}.$$

Diese Formeln gehen in die bekannten DRUDESchen Formeln über, wenn man u gleich 0 setzen darf. Wie die Reflexionsmessungen von HAGEN und RUBENS³ zeigen, ist das bei den meisten Metallen im fernen Infrarot (oberhalb 15μ) erlaubt. Im nahen Infrarot dagegen muß man die obigen genaueren Formeln benutzen. Tabelle 21 zeigt die Werte von σ_0 und δ für einige Metalle, wie sie nach KRONIG aus den von FÖRSTERLING und FREEDERICKSZ⁴ ausgeführten Messungen von n und κ folgen. Man sieht daraus, daß die Größen σ_0 und δ in der Tat für alle Werte von ν ziemlich konstant herauskommen. Nur für die kürzesten Wellenlängen, wo die optischen Eigenfrequenzen $\nu_{jj'}$ sich noch geltend machen, ist die Konstanz weniger gut. Was den Reflexionskoeffizienten betrifft, ändert er sich für gute Leiter nach obiger Gleichung weniger mit der Frequenz als nach der DRUDESchen Formel, wie auch neue, noch nicht veröffentlichte Messungen von ZERNIKE und LAMERIS über die Absorption von Silber und Gold im Gebiete von 1 bis 15μ zeigen.

¹ I. EBELING, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 489. 1925; M. DE SÉLINCOURT, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 107, S. 247. 1925; Lord RAYLEIGH, ebenda Bd. 128, S. 131. 1930; J. C. MCLENNAN, C. E. SMITH u. J. O. WILHELM, Phil. Mag. Bd. 12, S. 833. 1931; F. L. MOHLER, Bur. of Stand. Journ. Bd. 8, S. 357. 1932.

² J. V. PENNINGTON, Phys. Rev. Bd. 39, S. 953. 1932.

³ E. HAGEN u. H. RUBENS, Ann. d. Phys. Bd. 1, S. 352. 1900; Bd. 8, S. 1. 1902; Bd. 11, S. 873. 1903.

⁴ R. FÖRSTERLING u. V. FREEDERICKSZ, Ann. d. Phys. Bd. 40, S. 201. 1913.

Tabelle 21. Die optischen Konstanten einiger Metalle im Infrarot.

Element	λ	n	κ	$\sigma_0 \cdot 10^{-17}$	$\delta \cdot 10^{-14}$
Cu (zerstäubt)	1,53	0,53	8,0	0,48	0,263
	1,77	0,73	9,5	0,50	0,259
	2,28	0,68	11,4	0,73	0,156
	3,05	0,90	14,0	0,86	0,120
	3,25	1,08	16,4	1,02	0,113
	3,59	1,39	18,9	1,04	0,122
	4,20	1,92	22,8	1,12	0,121
Ag (chemisch niedergeschlagen) . .	2,10	1,00	14,3	1,06	0,201
	2,89	1,39	19,0	1,30	0,152
	3,38	2,06	22,9	1,31	0,161
	4,04	2,98	28,8	1,52	0,155
	4,37	4,34	32,6	1,40	0,186
Au (elektrolytisch)	1,69	0,40	11,4	1,65	0,125
	2,11	0,50	14,3	2,09	0,100
	2,87	0,73	16,5	1,66	0,093
	3,14	0,80	18,9	2,02	0,112
	3,50	0,96	22,6	2,59	0,073
	4,13	1,60	28,8	2,73	0,081
	4,83	1,83	33,0	3,07	0,069

Es tritt in diesem Zusammenhang die Frage auf, ob σ_0 , wie man es aus den optischen Konstanten berechnet, noch abweicht von der aus Widerstandsmessungen bestimmten Leitfähigkeit. Solche Abweichungen werden in der Tat gefunden und sind auch durchaus zu begreifen, wenn man bedenkt, daß bei der Bestimmung der optischen Konstanten in Metallen wegen der starken Extinktion nur eine dünne Oberflächenschicht im Spiel ist. (Für infrarote Wellen mit einer Dicke von der Größenordnung 10^{-6} cm.) Dort herrschen aber sicher besondere Verhältnisse, wie sie durch bei der Bearbeitung entstandene Risse, Adsorption von Gasen, Oxybildung usw. verursacht werden können.

Eine sehr interessante Problemstellung, die kürzlich von McLENNAN und seinen Mitarbeitern¹ angegriffen wurde, ist das Verhalten der Supraleitfähigkeit in Wechselfeldern. Nach den eben genannten Verfassern scheint die Sprungtemperatur der von ihnen untersuchten Substanzen bei Frequenzen von 10^7 pro Sekunde schon wesentlich niedriger zu liegen als bei konstanten Feldern. Für eine Deutung dieser Erscheinung dürfte es von Wichtigkeit sein, im Auge zu behalten, daß die Gesamtstärke der Oszillatoren mit Frequenz 0, die nach KRONIG pro Volumeneinheit des Metalls durch

$$\frac{1}{G^3 d^3} \sum_j f_j = \frac{2\pi\mu}{e^2} \sigma_0 \delta$$

gegeben ist, von der Temperatur unabhängig sein muß, da die Verbreiterung einer Linie ihre Stärke im wesentlichen ungeändert läßt.

Bei der Besprechung der optischen Eigenschaften von Kristallen in dieser Ziffer haben wir nur die Elektronen berücksichtigt. Im Kristallgitter haben aber auch die Atomkerne Eigenfrequenzen, entsprechend der Tatsache, daß sie sich um ihre Gleichgewichtsanzordnung bewegen können. Diese Eigenfrequenzen liegen im Infrarot. Wir kommen darauf noch in Ziff. 17 zurück.

16. Nachweis der Energieniveaus von Elektronen in Kristallgittern durch Stoßversuche. Neben den optischen Erscheinungen bilden Versuche über Elektronenstoß ein wichtiges Hilfsmittel zum Studium der Elektronenniveaus in

¹ J. C. McLENNAN, A. C. BURTON, A. PITT u. O. WILHELM, Nature Bd. 128, S. 1004. 1931; Phil. Mag. Bd. 12, S. 707. 1931; Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 136, S. 52. 1932.

Kristallen. Wenn Elektronen in einer bestimmten Richtung von außen auf einen Kristall fallen, erhält man nach den Versuchen verschiedener Verfasser¹ bei gewissen Werten der Energie starke *Reflexion*. Abb. 20 zeigt die reflektierte Intensität in willkürlichen Einheiten als Funktion der Wurzel aus der Spannung (in Volt) nach Messungen von RUPP, wenn Elektronen unter einem Einfallswinkel von 10° auf eine {111}-Fläche von Nickel fallen.

Diese Erscheinung kann man sich mit Hilfe der in Ziff. 10 abgeleiteten Ergebnisse besonders deutlich machen². Wie wir sahen, ist es für ein Elektron nicht möglich, sich in einer bestimmten Richtung mit allen Werten der Energie durch das Kristallgitter zu bewegen. Vielmehr besteht sein Energiespektrum

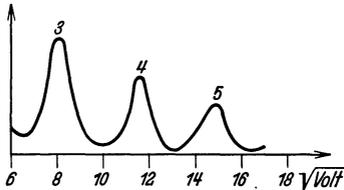


Abb. 20. Elektronenreflexion an der {111}-Fläche von Ni als Funktion der Geschwindigkeit; Einfallswinkel 10°.

dort abwechselnd aus erlaubten und verbotenen Intervallen endlicher Breite, und wenn die Energie des einfallenden Elektrons gerade in einem verbotenen Intervall liegt, kann es nicht in den Kristall eindringen, sondern wird reflektiert. Wäre das Gitter ein periodisches Potentialfeld, wie wir es in Ziff. 10 angesetzt haben, so müßte der Reflexionskoeffizient in den verbotenen Intervallen 1 sein. In Wirklichkeit treten durch die Wechselwirkung mit den im Gitter anwesenden Elektronen Energieverluste ein, so daß die Reflexion nur partiell ist.

Für genügend schnelle Elektronen sind die verbotenen Intervalle schmal. Ihre Lage in der Energieskala ist dann nach Gleichung (12) von Ziff. 10 durch

$$W = \frac{h^2(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)}{8\mu d^2 \cos^2 \vartheta} \quad (42)$$

gegeben, wo μ die Elektronenmasse, h die PLANCKSche Konstante und d die Gitterkonstante des (kubischen) Kristalls bedeutet. α, β, γ sind ganze Zahlen, durch deren Verhältnis ein System von Netzebenen definiert ist, und ϑ ist der Winkel zwischen der Einfallrichtung der Elektronen und der Normalen dieser Netzebenen. Wesentlich ist dabei, daß W vom Nullniveau des Potentials gemessen wird. Dies Nullniveau war in Ziff. 10 so definiert worden, daß das mittlere Potential im Kristall, darauf bezogen, verschwindet. Ist das Potential außerhalb des Kristalls von dem mittleren Potential im Kristallinneren verschieden, so äußert sich dies darin, daß die Werte der kinetischen Energie T , bei der maximale Reflexion der einfallenden Elektronen stattfindet, um einen konstanten Betrag gegenüber den Werten (42) verschoben sind. Diese Verschiebung gibt direkt die genannte Potentialdifferenz U . Für eine Reihe von Metallen ist sie nach RUPP in Tabelle 22 zusammengestellt. Von den Werten für Cu und Fe haben wir schon in Ziff. 12 Gebrauch gemacht.

Tabelle 22. Inneres Potential U von Metallen in Volt.

Metall	Al	K	Fe	Ni	Cu	Zr	Mo	Ag	W	Au	Pb	Bi
U	17	7,3	14	16	13,5	10,2	13,5	14	12	14	11	4

¹ C. J. DAVISSON u. L. H. GERMER, Phys. Rev. Bd. 30, S. 705. 1927; Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 14, S. 317, 619. 1928; E. RUPP, Ann. d. Phys. Bd. 85, S. 981. 1928; Bd. 1, S. 801; Bd. 3, S. 497. 1929; Bd. 5, S. 453. 1930; Bd. 10, S. 927. 1930; G. P. THOMSON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 117, S. 600. 1928; Bd. 119, S. 651. 1929; Bd. 133, S. 1. 1931; M. PONTE, C. R. Bd. 188, S. 244, 909. 1929; H. MARK u. R. WIERL, ZS. f. Phys. Bd. 60, S. 741. 1930; H. E. FARNSWORTH, Phys. Rev. Bd. 34, S. 679. 1929; Bd. 35, S. 1131; Bd. 36, S. 1799. 1930; Bd. 40, S. 684. 1932; s. auch E. RUPP, Leipziger Vorträge 1930; sowie den zusammenfassenden Bericht von S. KIKUCHI, Phys. ZS. Bd. 31, S. 777. 1930.

² P. M. MORSE, Phys. Rev. Bd. 35, S. 1310. 1930; L. BRILLOUIN, Journ. de phys. Bd. 1, S. 377. 1930; R. DE L. KRONIG u. W. G. PENNEY, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 130, S. 499. 1931.

Wie wir in Ziff. 10 sahen, ist die Gleichung (42) äquivalent mit der BRAGG'schen Reflexionsbedingung

$$2\delta \cos\vartheta = j\lambda,$$

wo δ den Abstand aufeinanderfolgender Netzebenen, die ganze Zahl j die Ordnung der Reflexion und λ die Wellenlänge der Elektronen im Kristall bedeutet. So hat j für die verschiedenen Maxima in Abb. 20 die dort angegebenen Werte. λ hängt mit der Wellenlänge λ_0 der Elektronen außerhalb des Kristalls durch die Relation

$$\lambda = \sqrt{\frac{T}{T+u}} \lambda_0$$

zusammen. Man kann also die Verschiebung der Reflexionsmaxima gegenüber den durch Gleichung (42) gegebenen Werten auch als Brechung der Elektronenwelle mit dem Brechungsindex $\sqrt{T+u}/\sqrt{T}$ auffassen, wie es vor allem ECKART und BETHE¹ getan haben.

Wir fragen nun, wann ein einfallendes Elektron an den Gitteratomen eines Kristalls *Anregungsprozesse* verursachen wird. Hierzu ist erstens erforderlich, daß es in den Kristall eindringen kann, d. h. daß seine Energie nicht gerade in einem verbotenen Intervall liegt, und zweitens muß die Energie den zu einem bestimmten Anregungsprozeß erforderlichen Minimalbetrag überschreiten. Auf diese Weise finden die Untersuchungen von RICHARDSON² eine Deutung, der die von Metallen unter Elektronenstoß ausgehende weiche Röntgenstrahlung mit Hilfe ihrer photoelektrischen Wirkung registrierte. Dabei ergaben sich für gewisse Energiewerte der Primärelektronen Knicke im Photostrom, die er nur teilweise an Energiestufen der Gitteratome zuschreiben konnte. Wie schon RICHARDSON³ selbst hervorgehoben hat, scheinen die übrigen eher durch die Gitterstruktur als durch die Eigenschaften der Einzelatome verursacht zu werden. Daß es sich bei diesen Knicken eben um die Energiewerte handelt, bei denen der Eintritt des Primärelektrons in den Kristall verhindert wird, macht eine Untersuchung von RUPP⁴ sehr wahrscheinlich, der den Parallelismus zwischen der Reflexion der Primärelektronen und der Intensität der Emission weicher Röntgenstrahlen direkt nachwies. An den Alkalihalogenidkristallen und an CaF_2 ist es HILSCH⁵ gelungen, selektive Reflexion der Elektronen bei gewissen Einfallsgeschwindigkeiten experimentell nachzuweisen, die zweifellos auf der Zonenstruktur des Energiespektrums beruht, indem eine ungefähre Übereinstimmung der hier gefundenen Energiedifferenzen mit den aus den Frequenzen selektiver Absorption im Ultravioletten (s. vorige Ziffer) berechneten Energiedifferenzen besteht.

v. HIPPEL⁶ hat kürzlich auch versucht, die theoretischen Ergebnisse über die Elektronenniveaus in Kristallen für eine Deutung der *elektrischen Festigkeit von Isolatoren* und des *Durchschlagsmechanismus* nutzbar zu machen. Seine Versuche zeigen nämlich, daß für die Entladungsbahn des Funkens Vorzugsorientie-

¹ C. ECKART, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 13, S. 460. 1927; H. BETHE, Ann. d. Phys. Bd. 87, S. 55. 1928.

² O. W. RICHARDSON, zahlreiche Arbeiten in den Proc. Roy. Soc. London der letzten Jahre; s. auch H. W. B. SKINNER, ebenda Bd. 135, S. 84. 1932.

³ O. W. RICHARDSON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 128, S. 63. 1930.

⁴ E. RUPP, Naturwissensch. Bd. 18, S. 880. 1930; obige Deutung wurde von H. W. B. SKINNER, ebenda Bd. 18, S. 1097. 1930, sowie von R. DE L. KRONIG u. W. G. PENNEY, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 130, S. 499. 1931, gegeben.

⁵ R. HILSCH, ZS. f. Phys. Bd. 77, S. 427. 1932.

⁶ A. v. HIPPEL, ZS. f. Phys. Bd. 67, S. 707; Bd. 68, S. 309. 1931; Bd. 75, S. 145; Bd. 77, S. 277. 1932.

rungen in bezug auf das Kristallgitter bestehen, und es ist zu hoffen, daß die Anwendung quantenmechanischer Vorstellungen zur Klärung dieser wichtigen Erscheinungen beitragen kann.

In diesem Zusammenhang seien endlich die Versuche von SMEKAL¹ über die *Gelbfärbung des NaCl* genannt, wenn es ultravioletter Strahlung ausgesetzt wird. Diese Gelbfärbung ist der Ausscheidung von neutralen Na-Atomen an mikroskopischen oder submikroskopischen Rissen im Gitter, den sog. Fehlstellen, zuzuschreiben. Das Absorptionsspektrum des gefärbten Salzes besteht nach POHL und seinen Mitarbeitern aus einer nicht sehr breiten Glockenkurve in der Nähe von 4650 Å. Man wird nun zu der Vermutung geführt, daß diese Absorption der Ionisation der ausgeschiedenen Na-Atome entspricht, und man wundert sich zunächst darüber, daß die Absorptionsbande nicht wie sonst bei Ionisation nur auf der langwelligen Seite begrenzt ist. Bedenkt man aber, daß die Na-Atome ja nicht eigentlich frei, sondern an der Oberfläche des NaCl-Gitters in den Rissen adsorbiert sind, so kann man die kurzwellige Begrenzung begreifen, wenn man berücksichtigt, daß ein Elektron nicht mit allen Energiewerten in den Kristall eindringen kann. Die Absorptionsbande entspricht also einem erlaubten Energieintervall des Elektrons im Gitter.

17. Kernschwingung und Kernrotation im Kristallgitter. Wie in Ziff. 3 erwähnt wurde, können im Molekül die Atomkerne Schwingungen mit bestimmten, für das Molekül charakteristischen Eigenfrequenzen um ihre Gleichgewichts-

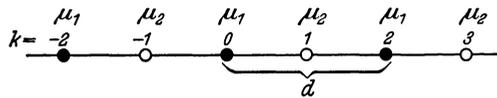


Abb. 21. Das eindimensionale Ionengitter.

konfiguration ausführen. Dasselbe ist der Fall für die Atomkerne im Gitterverband, und man wird sich deshalb fragen, welcher Zusammenhang zwischen den Schwingungsfrequenzen im Molekül und im Kristall besteht.

Wir betrachten zunächst die *Koordinationsgitter* und machen uns hier die Verhältnisse an einem von BORN und v. KÁRMÁN² untersuchten *eindimensionalen Modell* klar. Das Modell bestehe aus einer Reihe von Massenpunkten mit den Massen μ_1 und μ_2 mit einer Gleichgewichtskonfiguration, worin aufeinanderfolgende Massenpunkte denselben Abstand $d/2$ haben, wie Abb. 21 es zeigt. Die Verschiebung des k ten Massenpunkts aus der Gleichgewichtslage soll ξ_k heißen. Wir wollen annehmen, daß nur benachbarte Massenpunkte Kräfte aufeinander ausüben, und daß diese proportional der relativen Verschiebung seien. Die Bewegungsgleichungen der Massenpunkte lauten dann

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 \ddot{\xi}_{2k} &= b(\xi_{2k+1} + \xi_{2k-1} - 2\xi_{2k}), \\ \mu_2 \ddot{\xi}_{2k+1} &= b(\xi_{2k+2} + \xi_{2k} - 2\xi_{2k+1}). \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

Ihre Lösung kann man in der Form ansetzen:

$$\left. \begin{aligned} \xi_{2k} &= A' e^{i(2\pi\nu t + 2 \cdot 2k\varphi)}, \\ \xi_{2k+1} &= A'' e^{i(2\pi\nu t + 2(2k+1)\varphi)}. \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

Substitution von (44) in (43) ergibt eine Gleichung für ν mit der Lösung

$$4\pi^2\nu^2 = \frac{b}{\mu_1\mu_2} [\mu_1 + \mu_2 \pm \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos 2\varphi}]. \quad (45)$$

Die Größe 4φ bedeutet nach Gleichung (44) den Phasenunterschied in der Schwingungsbewegung aufeinanderfolgender gleichartiger Teilchen. Wenn man

¹ A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 33, S. 204. 1932; dort auch weitere Literatur.

² M. BORN u. T. v. KÁRMÁN, Phys. ZS. Bd. 13, S. 297. 1912; s. auch Kap. 4, Ziff. 11.

φ kontinuierlich verändert, erhält man für ν , den beiden Vorzeichen in (45) entsprechend, zwei Zweige, wie sie in Abb. 22 dargestellt sind. In dem unteren Zweig hat ν für $\varphi = 0$ den Wert 0. Die zugehörige Bewegung ist eine Translation des Gitters als Ganzes. Für $\varphi > 0$ erhält man elastische oder akustische Wellen im Gitter, deren Frequenzen sich von $\nu = 0$ kontinuierlich bis zu einem Maximalwert $\nu = \nu'$ erstrecken. Man nennt diesen Zweig darum den *akustischen Zweig*. Im oberen, dem *optischen Zweig*, hat ν für $\varphi = 0$ seinen Maximalwert ν'' . Die Schwingungsbewegung ist dann wieder leicht zu übersehen. Durch Einsetzen von (44) in (43) mit $\varphi = 0$ und $\nu \neq 0$ folgt nämlich sofort $\mu_1 A' = -\mu_2 A''$. Da $\varphi = 0$ bedeutet, daß sich alle gleichartigen Teilchen in Phase bewegen, handelt es sich gemäß dieser Beziehung um eine Schwingung des Gitters der Teilchen μ_1 als Ganzes gegenüber dem Gitter der Teilchen μ_2 . Für zunehmendes φ verschiebt sich die Frequenz ν kontinuierlich nach kleineren Werten bis zu einer Minimalfrequenz ν'' für $\varphi = \pi/2$. Für die obere Grenzfrequenz des optischen Zweiges ergibt Gleichung (45)

$$(\nu''')^2 = 2b \frac{\mu_1 + \mu_2}{\mu_1 \mu_2},$$

während man für ein zweiatomiges Molekül aus den Teilchen μ_1 und μ_2 mit derselben Wechselwirkung wie im Gitter die Schwingungsfrequenz

$$(\nu_{\text{mol}})^2 = b \frac{\mu_1 + \mu_2}{\mu_1 \mu_2}$$

findet, d. h. einen Wert, der um den Faktor $\sqrt{2}$ kleiner ist.

BORN¹ hat die eben skizzierte Theorie allgemeiner für den Fall des *drei-dimensionalen Gitters* entwickelt, wobei er auch die Einschränkung, daß nur unmittelbare Nachbarn Kräfte aufeinander ausüben sollen, fallengelassen hat. Befinden sich N Atome in der Gitterzelle, so erhält man drei akustische Zweige und $3N - 3$ optische Zweige. Diese können aber paarweise oder zu dreien zusammenfallen, wenn das Gitter Symmetrieeigenschaften besitzt. So haben reguläre Koordinationsgitter nur $N - 1$ optische Zweige. Systematisch ist der Zusammenhang zwischen der Symmetrie der Kristalle und der Zahl der optischen Zweige von BRESTER² untersucht worden, der dabei von den Invarianzeigenschaften der Schwingungsgleichungen bei den Deckoperationen des Gitters Gebrauch machte.

Ähnlich wie bei unserem einfachen Modell kann man in der BORNschen Theorie nach der Beziehung zwischen den Grenzfrequenzen der optischen Zweige, welche den Schwingungen der aus gleichartigen Atomen bestehenden Teilgitter gegeneinander entsprechen, und den Schwingungsfrequenzen des Moleküls fragen. Für reguläre Diagonalgitter ergeben sich aus der Auflösung der Schwingungsgleichung einfache Formeln für die Frequenzen³, und zwar für Gitter vom Typus XY

$$\nu''' = \frac{\Delta D}{4\pi^2} \frac{\mu_1 + \mu_2}{\mu_1 \mu_2} \quad (46)$$

und für Gitter vom Typus XY₂

$$\nu''' = \frac{\Delta D}{4\pi^2} \frac{\mu_1 + 2\mu_2}{\mu_1 \mu_2}.$$

¹ S. Kap. 4, Ziff. 12.

² C. J. BRESTER, Dissert. Utrecht 1923; ZS. f. Phys. Bd. 24, S. 324. 1924.

³ W. DEHLINGER, Phys. ZS. Bd. 15, S. 276. 1914; M. BORN, ebenda Bd. 19, S. 539. 1918; s. auch Kap. 4, Ziff. 13.

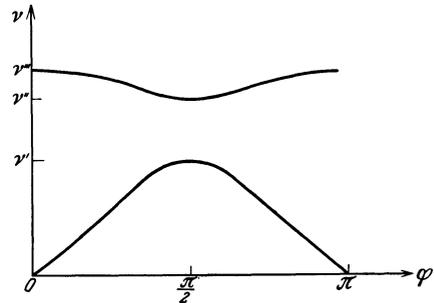


Abb. 22. Optischer und akustischer Zweig beim ein-dimensionalen Ionengitter. (Aus CL. SCHAEFER u. F. MATROSSI, Das ultrarote Spektrum, S. 289.)

Dabei bedeutet Δ das Volumen der Gitterzelle, D eine aus den Koeffizienten der Schwingungsgleichungen zusammengesetzte Konstante, μ_1 und μ_2 die Massen der Ionen X und Y.

Für die zweiatomigen Moleküle XY kann man die Schwingungsfrequenz der Kerne mit Hilfe des in Ziff. 8 besprochenen Verfahrens berechnen, indem man die aus den Beiträgen (11), (12) und (13) daselbst zusammengesetzte Potentialkurve des Moleküls in der Umgebung ihres Minimums durch eine Parabel ersetzt. BORN und HEISENBERG¹ finden so

$$(\nu_{\text{mol}})^2 = \left(1 + 2 \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\varrho_0^3}\right) \frac{2z^2 e^2}{\pi^2 \varrho_0^3} \frac{\mu_1 + \mu_2}{\mu_1 \mu_2}, \quad (47)$$

wo ϱ_0 den Gleichgewichtsabstand der Kerne, α_1 und α_2 die Polarisierbarkeit der beiden Ionenarten bedeutet. Betrachtungen ähnlicher Art sind später auch auf Grund des in Ziff. 8 erwähnten, von UNSÖLD und BRÜCK ermittelten wellenmechanischen Abstoßungsgesetzes von Frl. VAN LEEUWEN² für einige Alkali-jodide durchgeführt worden.

Die *Grenzfrequenzen der optischen Zweige* eines Kristallgitters sind nach dem oben Gesagten von derselben Größenordnung wie die Kernschwingungsfrequenzen der Moleküle und daher im Infrarot gelegen. Zu ihrer experimentellen Bestimmung stehen mehrere Wege offen. Zunächst könnte man die *Absorption im Infrarot* untersuchen, die direkt die Frequenzbereiche der optischen Zweige liefern würde. Da es sich aber im allgemeinen um Wellenlängen von mehr als 20 μ handelt, bietet dieser Weg experimentelle Schwierigkeiten. Zweitens kann man aus dem Verlauf des Brechungsindex mit Hilfe der Dispersionsformeln auf die Lage der Absorptionsgebiete schließen. Der Brechungsindex bestimmt auch den Reflexionskoeffizienten, und in der Nähe der Absorptionsgebiete, wo er viel von 1 abweicht, wird einfallende Strahlung stark reflektiert; man erhält die sog. *Reststrahlen*. Doch darf die Lage des Absorptionsgebietes nicht etwa mit der Stelle maximaler Reflexion identifiziert werden, sondern muß aus ihr mit Hilfe der Frequenzabhängigkeit des Reflexionskoeffizienten ermittelt werden³.

Wir gehen zur Besprechung des *experimentellen Materials* über⁴. Für die *Elemente*, die in Koordinationsgittern kristallisieren, ist mit den Eigenschwingungen der Atomkerne kein elektrisches Moment verbunden, so daß diese Schwingungen *optisch inaktiv* sind. Im Sinne der BORNschen Theorie gehören sie dem akustischen Zweig an. In der Tat zeigt Diamant im Infraroten keine charakteristischen Absorptionsgebiete, während die optischen Eigenschaften der Metalle, wie wir in Ziff. 15 sahen, dort ganz durch die elektrische Leitfähigkeit bestimmt sind, ohne daß irgendwo selektive Absorption eintritt.

Anders steht es mit den *Ionenverbindungen*. Untersucht sind vor allem die Alkali-, Silber- und Thalliumhalogenide, die nach Tabelle 4 in Ziff. 6 im NaCl- oder CsCl-Typ kristallisieren, und zwar mit Hilfe der Reststrahlen- oder Reflexionsmethode⁵ sowie direkt in Absorption⁶. Bei MgO und CaO, die im NaCl-Typ kristallisieren, liegen ebenfalls Absorptionsmessungen vor. In allen Fällen ergibt sich in Übereinstimmung mit der Theorie nur ein Absorptionsgebiet.

¹ M. BORN u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 388. 1924.

² H. J. VAN LEEUWEN, ZS. f. Phys. Bd. 66, S. 241. 1930.

³ K. FÖRSTERLING, Ann. d. Phys. Bd. 61, S. 577. 1920.

⁴ S. auch Kap. 4, Ziff. 16.

⁵ H. RUBENS u. E. F. NICHOLS, Ann. d. Phys. Bd. 60, S. 418. 1897; H. RUBENS u. E. ASCHKINASS, ebenda Bd. 65, S. 241. 1898; Bd. 67, S. 459. 1899; H. RUBENS u. G. HERTZ, Berl. Ber. 1912, S. 256; H. RUBENS, ebenda 1913, S. 513; H. RUBENS u. H. v. WARTENBERG, ebenda 1914, S. 169; H. RUBENS, ebenda 1915, S. 4; 1916, S. 1280; TH. LIEBISCH u. H. RUBENS, ebenda 1919, S. 198, 876.

⁶ R. B. BARNES, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 723. 1932.

(Einige schwache Nebenmaxima in den Untersuchungen von BARNES bedürfen noch der Klärung.) In Tabelle 23 haben wir für einige Alkalihalogenide die verschiedenen Daten angegeben. Für NaCl und KCl haben FUCHS und WOLF¹ unter Berücksichtigung von Dispersionsdaten die Wellenlänge λ_{abs} (dritte Kolonne) des Absorptionsgebietes, die stets größer ist als die Wellenlänge der Reststrahlen λ_{rest} (zweite Kolonne), aus letzterer berechnet. Die vierte Kolonne bringt die Werte von λ_{abs} nach BARNES. In der folgenden Spalte sind die von BORN und BRODY² aus der Gleichung (46) bestimmten Werte angegeben. Schließlich bringen die letzten beiden Spalten die aus optischen Daten von SOMMERMEYER³ ermittelten und die nach Gleichung (47) von BORN und HEISENBERG berechneten Werte für die Wellenlänge der Kernschwingung des zweiatomigen Moleküls. Wie man sieht, ist die Molekülfrequenz wesentlich größer als die Gitterfrequenz. Bei BeO und ZnO, die nach Tabelle 4 in Ziff. 6 beide im Wurtzittyp kristallisieren, gibt es nach TOLKSDORF⁴ zwei starke Absorptionsstellen im Infrarot, im Einklang mit der BRESTERSchen Theorie.

Tabelle 23. Wellenlängen in μ der Kernschwingung für die festen und dampfförmigen Alkalihalogenide.

Substanz	Kristall				Dampf	
	λ_{rest}	λ_{abs} ber.	λ_{abs} gem.	λ_{abs} theor.	λ_{abs} gem.	λ_{abs} theor.
LiF	17		32,6			
NaF	35,8		40,6			13,9
KF	48,6		67,5			19,0
RbF						26,1
CsF						24,5
NaCl	52,0	61,7	61,1	61,6		19,5
KCl	63,4	70,23	70,7	74,5		27,2
RbCl	73,8		84,8		39,5	33,8
CsCl			102,0			38,2
NaBr			74,7	71,4		23,4
KBr	81,5		88,3	88,0	35,4	33,7
RbBr			114,0			45,6
CsBr			134,0		52,1	53,0
NaJ			85,5	84,6	35,8	26,1
KJ	94		102,0	108,3	40,7	39,3
RbJ			129,5		55,8	53,3
CsJ					71,4	65,5

Bei den *Radikalienverbindungen* hat das Experiment gezeigt, daß allen Salzen mit denselben Radikalen gewisse Absorptionsbanden gemeinsam sind⁵. So haben die Karbonate sämtlich Reflexionsmaxima bei etwa 7μ , 12μ und 15μ , wie Abb. 23 nach Messungen von SCHAEFER und SCHUBERT zeigt. Diese Absorptionsbanden bleiben auch beim Auflösen der betreffenden Salze in Wasser, d. h. bei vollständiger Trennung der Radikale von den Metallionen zufolge der

¹ O. FUCHS u. K. L. WOLF, ZS. f. Phys. Bd. 46, S. 506. 1928.

² M. BORN u. E. BRODY, ZS. f. Phys. Bd. 11, S. 327. 1922; s. auch M. BORN, ebenda Bd. 76, S. 559. 1932.

³ K. SOMMERMEYER, ZS. f. Phys. Bd. 56, S. 548. 1929; s. auch die Dissertation von G. H. VISSER, Delft 1932; ferner Kap. 1, Ziff. 49, sowie Kap. 4, Ziff. 48.

⁴ S. TOLKSDORF, ZS. f. phys. Chem. Bd. 132, S. 161. 1928.

⁵ C. SCHAEFER u. M. SCHUBERT, Ann. d. Phys. Bd. 50, S. 283. 1916; Bd. 55, S. 577. 1918; ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 297. 1921; ZS. f. techn. Phys. Bd. 3, S. 201. 1922; C. SCHAEFER u. M. THOMAS, ZS. f. Phys. Bd. 12, S. 330. 1923; s. auch O. REINKOBER, ebenda Bd. 3, S. 1. 1920; Bd. 5, S. 192. 1921.

elektrolytischen Dissoziation, erhalten. Es handelt sich hier also offenbar um *innere Schwingungen* dieser Radikale, d. h. um Schwingungen der in ihnen enthaltenen Atome gegeneinander, während wir im Gegensatz hierzu die bisher betrachteten Schwingungen der aus gleichartigen Atomen bestehenden Teilgitter *äußere Schwingungen* nennen wollen. Solche äußere Schwingungen gibt es in den Radikalionengittern natürlich auch, wobei dann die Radikale sich als Einheiten bewegen. Doch sind sie wegen der großen Masse der Radikale meist sehr langwellig und darum nur der Reststrahlenmethode zugänglich.

Die *Theorie der Eigenschwingungen von Radikalen* hat vor allem BRESTER¹ entwickelt. Seine Untersuchung erlaubt es, aus der Symmetrie der Gleichgewichtskonfiguration die Zahl der Schwingungsmöglichkeiten zu ermitteln und anzugeben, welche der Schwingungen aktiv, welche inaktiv sind. Bildet z. B. das Radikal SO_4 ein reguläres Tetraeder mit dem S-Atom im Mittelpunkt und den O-Atomen an den Ecken, so gibt es eine inaktive einfache Schwingung, eine inaktive Doppelschwingung und zwei aktive dreifache Schwingungen. Durch den Einbau solcher Tetraeder in ein Gitter werden sie aber meistens etwas verzerrt, so daß die mehrfachen Schwingungen aufgespalten und die inaktiven aktiv werden.

Die BRESTERsche Methode, die rein geometrischer Art ist, gibt keine Auskunft über die Größe der Eigenfrequenzen. Ähnlich wie oben die Eigenfrequenzen der Moleküle kann man aber auch die Eigenfrequenzen der Radikale mit Hilfe der Vorstellung des isotropen polarisierbaren Ions berechnen. Dies haben KORNFELD und NIELSEN² für die CO_3 -Gruppe getan unter der Annahme, daß die O-Ionen ein gleichseitiges Dreieck mit dem C-Ion im Mittelpunkt bilden.

Über die Eigenschwingungen der Moleküle in *Molekülgittern* ist nur wenig bekannt. Ausführlichere Untersuchungen liegen bei Schwefel vor, wo einige infrarote Absorptionsstellen beobachtet wurden³. Dagegen tritt bei Molekülgittern die interessante Frage auf, ob die *Rotation der Moleküle im Gitterverband* wegen der schwachen bindenden Kräfte möglich ist. Diese Frage ist theoretisch von PAULING⁴ behandelt worden. Bei einem zweiatomigen Molekül können zwei

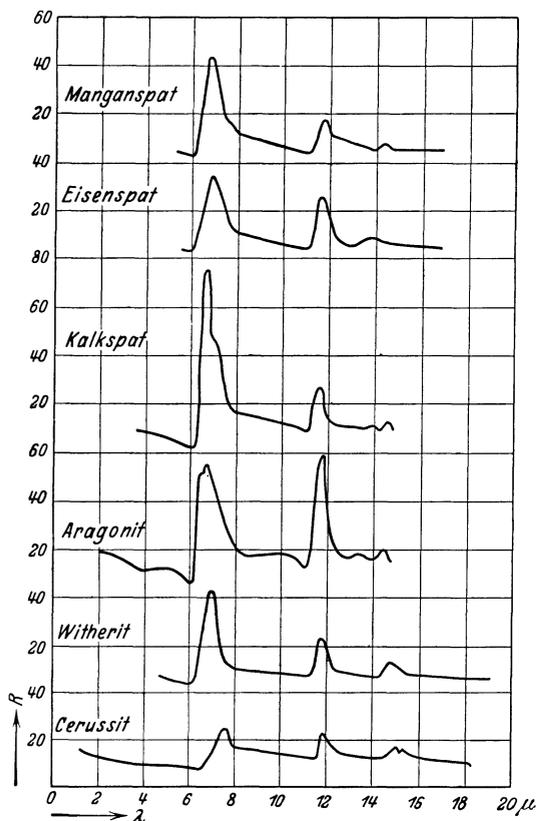


Abb. 23. Reflexionskoeffizient der Karbonate als Funktion der Wellenlänge. (Aus CL. SCHAEFER u. F. MATOSI, Das ultrarote Spektrum, S. 326.)

Über die Eigenschwingungen der Moleküle in *Molekülgittern* ist nur wenig bekannt. Ausführlichere Untersuchungen liegen bei Schwefel vor, wo einige infrarote Absorptionsstellen beobachtet wurden³. Dagegen tritt bei Molekülgittern die interessante Frage auf, ob die *Rotation der Moleküle im Gitterverband* wegen der schwachen bindenden Kräfte möglich ist. Diese Frage ist theoretisch von PAULING⁴ behandelt worden. Bei einem zweiatomigen Molekül können zwei

¹ C. J. BRESTER, Dissert. Utrecht 1924; s. auch Kap. 1, Ziff. 58.

² H. KORNFELD, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 205. 1924; H. H. NIELSEN, Phys. Rev. Bd. 32, S. 773. 1928; s. auch Kap. 1, Ziff. 62.

³ A. M. TAYLOR u. E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 115, S. 589. 1927.

⁴ L. PAULING, Phys. Rev. Bd. 36, S. 430. 1930; s. auch Kap. 1, Ziff. 35.

Grenzfälle für die Bewegung auftreten. Ist die Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen stark und das Trägheitsmoment groß (wie z. B. bei J_2), so erhält man eine pendelnde Bewegung um die Gleichgewichtslage, die in erster Näherung harmonisch ist. Bei geringer Wechselwirkung und kleinem Trägheitsmoment (wie z. B. für H_2) wird die Bewegung selbst im tiefsten Quantenzustand im wesentlichen eine freie Rotation sein. Durch Temperaturerhöhung geht die Bewegung vom oszillierenden mehr und mehr zum rotierenden Typus über. Wenn man die Wechselwirkung schematisch durch eine Koppelung des Moleküls an eine ausgezeichnete Richtung mit der Koppelungsenergie

$$V = V_0 (1 - \cos 2\vartheta)$$

beschreibt, wo ϑ der Winkel zwischen jener Richtung und der Molekülachse ist, so findet der Übergang in einem Temperaturgebiet in der Nähe von $T = 2V_0/k$ statt, wo k die BOLTZMANNsche Konstante ist.

Die PAULINGSche Theorie macht es begreiflich, daß man im flüssigen Wasserstoff eine Rotation der Moleküle beobachtet hat¹. Auch erhält man für den Dampfdruck von festem Wasserstoff nur dann die richtigen Werte, wenn man die H_2 -Moleküle im Kristall als frei drehbar annimmt². Die PAULINGSche Theorie gibt ferner eine Deutung der allmählichen, über ein Temperaturintervall sich erstreckenden Umwandlungen einer Reihe von Stoffen, die in verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften (spezifische Wärme, thermische Ausdehnung, Doppelbrechung, Löslichkeit) zum Ausdruck kommt, ohne daß dabei in allen Fällen eine Änderung der Kristallstruktur auftritt. Derartige Umwandlungen sind z. B. bei den Ammoniumhalogeniden in der Nähe von $-30^\circ C$ gefunden³ und dürften in der Tat auf dem Übergang von der Oszillation zur Rotation des NH_4 -Ions beruhen.

Versuche, um diesen Übergang in den mit Röntgenstrahlen erhaltenen Beugungsbildern nachzuweisen, verliefen negativ, da die H-Atome zu wenig streuen. Jedoch ist es KRAZEK⁴ gelungen, einen ähnlichen Übergang im $NaNO_3$ im Temperaturgebiet zwischen 25 und $280^\circ C$ zu finden, und hier konnten KRAZEK, POSNIAK und HENDRICKS⁵ auch Intensitätsänderungen im Debye-Scherrer-Diagramm beobachten.

18. Dielektrizitätskonstante und magnetische Suszeptibilität. Im Falle der Ionenverbindungen ist es möglich, die aus den Eigenschaften isolierter Atome bekannten Daten zur Berechnung der Dielektrizitätskonstanten und der magnetischen Suszeptibilität des Gitters zu verwenden. Die Dielektrizitätskonstante setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Erstens liefert die Verschiebung des Gitters der Kationen gegenüber dem Gitter der Anionen unter dem Einfluß des angelegten elektrischen Feldes einen Beitrag zur Polarisierung. Zweitens aber findet eine *innere Polarisierung* jedes Einzelions durch Verschiebung seiner Elektronenhülle gegenüber dem Atomkern statt. Dieser zweite Beitrag wird im wesentlichen derselbe sein, als wären die Ionen isoliert. Man kann ihn, wie in Ziff. 8 erwähnt, aus den RYDBERG-RITZschen Korrekturen der Serienspektren entnehmen oder, falls die Ionen edelgasartig sind, aus der Polarisierbarkeit der

¹ J. C. McLENNAN u. J. K. McLEOD, Nature Bd. 123, S. 160. 1929.

² Siehe z. B. den zusammenfassenden Bericht über die Theorie des Dampfdrucks von Kristallen von R. H. FOWLER u. T. E. STERNE, Rev. Mod. Phys. Bd. 4, S. 635. 1932.

³ F. SIMON, Ann. d. Phys. Bd. 68, S. 241. 1922; F. SIMON u. C. v. SIMSON, Naturwissensch. Bd. 14, S. 880. 1926; F. SIMON, C. v. SIMSON u. M. RUHEMANN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 129, S. 339. 1927.

⁴ F. C. KRAZEK, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 2609. 1931.

⁵ F. C. KRAZEK, E. POSNIAK u. S. B. HENDRICKS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 3339. 1931; s. auch J. M. BIJVOET u. J. A. A. KETELAAR, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 54, S. 625. 1932.

Edelgase unter Berücksichtigung der durch die Änderung der Kernladungszahl verursachten Auflockerung oder Verfestigung. Nach BORN und HEISENBERG¹ kann man für die Polarisierbarkeiten α ähnlicher edelgasartiger Ionen mit guter Annäherung

$$\alpha = C(z - \gamma)^{-3}$$

setzen, wo z die Kernladungszahl und γ eine Abschirmungszahl ist, die für die Ionen vom Typus des He, Ne, A, Kr, X bzw. die Werte 0, 6, 13, 28, 46 hat. In Tabelle 24 bringen wir die BORN-HEISENBERGSchen Ergebnisse, wobei die nicht-eingeklammerten Werte direkt aus der Rydberg-Ritz-Korrektion entnommen sind, die eingeklammerten dagegen, in Ermangelung der nötigen spektralen Daten, aus obiger Formel. Unter der Annahme, daß die gebundenen Ionen dieselbe Polarisierbarkeit wie die freien Ionen haben, kann man aus Tabelle 24 die Molekularrefraktion R der aus diesen Ionen aufgebauten Salze nach der Formel²

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N}{3} (\alpha^+ + \alpha^-)$$

berechnen, wo n den Brechungsindex, M das Molekulargewicht, ρ die Dichte, N die LOSCHMIDTSche Zahl bedeutet. In Tabelle 25 sind für eine Reihe von Stoffen die gemessenen³ und die so berechneten Werte von R zusammengestellt. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung nicht vollkommen. Für die Ursachen der Nichtadditivität der α sei auf den Artikel von GRIMM und WOLFF (Ziff. 14) verwiesen.

Tabelle 24. Polarisierbarkeiten α der Edelgase und edelgasartigen Ionen.

$\alpha \cdot 10^{24} =$			He	Li ⁺	Be ⁺⁺	B ⁺⁺⁺	
			0,202	0,075	(0,028)	(0,0145)	
	O ⁻⁻	F ⁻	Ne	Na ⁺	Mg ⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Si ⁺⁺⁺⁺
	(3,1)	0,99	0,392	0,21	0,12	0,065	0,043
	S ⁻⁻	Cl ⁻	A	K ⁺	Ca ⁺⁺	Sc ⁺⁺⁺	Ti ⁺⁺⁺⁺
	(7,25)	3,05	1,629	0,87	(0,57)	(0,38)	(0,27)
	Se ⁻⁻	Br ⁻	Kr	Rb ⁺	Sr ⁺⁺	Y ⁺⁺⁺	Zr ⁺⁺⁺⁺
	(6,4)	4,17	2,46	1,81	1,42	(1,04)	(0,80)
	Te ⁻⁻	J ⁻	X	Cs ⁺	Ba ⁺⁺	La ⁺⁺⁺	Ce ⁺⁺⁺⁺
	(9,6)	6,28	4,00	2,79	(2,08)	(1,56)	(1,20)

Tabelle 25. Molrefraktion der Alkalihalogenide.

	R exp.	R theor.		R exp.	R theor.		R exp.	R theor.		R exp.	R theor.
LiF	2,34	2,72	LiCl	7,59	7,95	LiBr	10,56	10,79	LiJ	15,98	16,16
NaF	3,02	3,04	NaCl	8,52	8,28	NaBr	11,56	11,13	NaJ	17,07	16,48
KF	5,16	4,72	KCl	10,85	9,95	KBr	13,98	12,80	KJ	19,75	18,16
RbF	6,74	7,11	RbCl	12,55	12,33	RbBr	15,78	15,20	RbJ	21,71	20,54
CsF	9,51	9,60	CsCl	15,25	14,83	CsBr	18,46	17,68	CsJ	24,27	23,01

Auch die *diamagnetische Suszeptibilität* ist für die zuletzt betrachteten Ionen im Gitter wesentlich dieselbe wie für die freien Ionen. Diese beträgt per Ion⁴

$$\chi = -\frac{e^2}{6\mu c^2} \sum \bar{r}^2,$$

¹ M. BORN u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 388. 1924; s. auch J. E. MAYER u. M. GOEPPERT-MAYER, Phys. Rev. Bd. 43, S. 605. 1933.

² S. Kap. 1, Ziff. 70, sowie Kap. 6, Ziff. 12, 13.

³ K. FAJANS u. G. JOOS, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 1. 1924.

⁴ W. PAULI, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 201. 1920; s. auch Kap. 1, Ziff. 71, sowie Kap. 6, Ziff. 93.

wo e die Elektronenladung, μ die Elektronenmasse, c die Lichtgeschwindigkeit und $\overline{r^2}$ das mittlere Quadrat des Abstandes eines Elektrons vom Atomkern ist. Die Summation erstreckt sich über alle Elektronen. Die zur Berechnung von $\overline{r^2}$ benötigte Ladungsverteilung kann man aus der Theorie oder dem Experiment entnehmen.

Die theoretische Bestimmung ist zuerst von PAULING¹ nach der Wellenmechanik ausgeführt, indem er die Bewegung aller Elektronen als wasserstoffähnlich ansetzte und ihre Wechselwirkung durch eine Abschirmung der Kernladung berücksichtigte. STONER² hat zu demselben Zwecke die Ladungsverteilung nach HARTREE benutzt. BRINDLEY und ANGUS³ endlich bedienen sich der SLATERSchen Wellenfunktionen für die Atomelektronen. Die Ergebnisse des letztgenannten Verfassers sind in Tabelle 26 zusammengestellt. Dabei ist die Suszeptibilität χ_A per Grammatom angegeben. Tabelle 27 bringt einen Vergleich der mit Hilfe von Tabelle 26 berechneten und der gemessenen Suszeptibilitäten für eine Reihe von Halogensalzen.

Tabelle 26. Magnetische Suszeptibilität pro Grammatom χ_A der Edelgase und edelgasartigen Ionen.

$-\chi_A \cdot 10^6 =$			He	Li ⁺	Be ⁺⁺	B ⁺⁺⁺	
			1,68	0,665	0,35	0,22	
O ⁻⁻	F ⁻	Ne	Na ⁺	Mg ⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Si ⁺⁺⁺⁺	
11,25	7,25	5,07	3,74	2,89	2,28	1,87	
S ⁻⁻	Cl ⁻	A	K ⁺	Ca ⁺⁺	Sc ⁺⁺⁺	Ti ⁺⁺⁺⁺	
32,63	22,86	16,95	13,06	10,42	8,48	7,09	
Se ⁻⁻	Br ⁻	Kr	Rb ⁺	Sr ⁺⁺	Y ⁺⁺⁺	Zr ⁺⁺⁺⁺	
47,58	36,65	29,33	24,05	20,19	17,14	14,79	
Te ⁻⁻	J ⁻	X	Cs ⁺	Ba ⁺⁺	La ⁺⁺⁺	Ce ⁺⁺⁺⁺	
70,62	55,32	44,78	37,21	31,59	27,09	23,59	

Tabelle 27. Magnetische Suszeptibilität pro Grammatom χ_A von Salzen.

	$-\chi_A \cdot 10^6$ exp.	$-\chi_A \cdot 10^6$ theor.		$-\chi_A \cdot 10^6$ exp.	$-\chi_A \cdot 10^6$ theor.		$-\chi_A \cdot 10^6$ exp.	$-\chi_A \cdot 10^6$ theor.
LiCl	26,8	23,53	LiBr	37,3	37,32	LiJ	55,6	55,99
NaCl	30,0	26,60	NaBr	43,2	40,39	NaJ	60,4	59,06
KCl	36,2	35,92	KBr	52,6	49,71	KJ	67,8	68,38
			RbBr	65,5	60,70	CsJ	92,5	92,53
MgCl ₂	47,9	48,61	MgBr ₂	72,2	76,19	MgJ ₂	111,4	113,53
CaCl ₂	51,2	56,14	SrBr ₂	61,6	65,91	SrJ ₂	131,1	130,83
SrCl ₂	61,6	65,91	BaBr ₂	103,6	104,89			
BaCl ₂	74,0	77,31						

Statt aus theoretischen Überlegungen kann man die Ladungsverteilung in den Ionen auch aus den mit Hilfe von Röntgenreflexionen ermittelten Atomfaktoren entnehmen. Für NaCl hat dies BIELER getan⁴. Er findet für Na⁺ und Cl⁻ Werte von χ_A , die zwischen $-6,5$ und $-8,4$ bzw. $-30,2$ und $-32,6 \cdot 10^{-6}$ liegen.

¹ L. PAULING, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 114, S. 181. 1927; s. auch F. W. GRAY u. J. FARQUHARSON, Phil. Mag. Bd. 10, S. 191. 1930; F. W. GRAY u. J. DAKERS, ebenda Bd. 11, S. 81. 1931.

² E. C. STONER, Proc. Leeds Phil. Soc. Bd. 1, S. 484. 1929.

³ G. W. BRINDLEY, Phil. Mag. Bd. 11, S. 786. 1931; W. R. ANGUS, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 136, S. 569. 1932.

⁴ E. S. BIELER, Trans. Roy. Soc. Can. Bd. 20, S. 489. 1926.

Neben den aus edelgasartigen Ionen bestehenden Salzen haben die *paramagnetischen Salze*, für welche das Metallion unabgeschlossene Schalen besitzt, ein besonderes Interesse¹. Hier handelt es sich zunächst darum, auszumachen, unter welchen Umständen die Ionen im festen Salz denselben Paramagnetismus ergeben wie freie Ionen und wie eventuelle Unterschiede zu deuten sind.

Ein freies Ion ist durch den Wert des resultierenden Bahndrehimpulses L der Elektronen (in Einheiten $h/2\pi$ gemessen), den Wert des resultierenden Spins S und den Wert des Gesamtdrehimpulses J gekennzeichnet. Wenn das Ion im Kristallgitter eingebaut ist, kann man nach KRAMERS und BETHE² versuchen, den Einfluß der Nachbaratome angenähert durch ein geeignetes inhomogenes elektrisches Feld zu ersetzen. Es gilt dann, den Einfluß dieses Feldes auf die Energieniveaus des freien Ions zu bestimmen. Dabei sind folgende Fälle zu unterscheiden:

1. Starkes Feld. Die Energie im Felde ist groß gegenüber der Wechselwirkung der einzelnen Valenzelektronen untereinander, welche die Zusammenstellung ihrer individuellen Bahndrehimpulse l zur Resultierenden L und den Abstand der verschiedenen Multipletts bedingt.

2. Mittleres Feld. Die Energie im Felde ist klein gegenüber der Wechselwirkung der einzelnen Elektronen untereinander, aber groß gegenüber der Wechselwirkung von L und S , welche die Multiplettaufspaltung hervorruft.

3. Schwaches Feld. Die Energie im Felde ist klein verglichen mit der Wechselwirkung von L und S .

Das elektrische Feld kann eine Aufspaltung der Energieniveaus des freien Ions hervorrufen, insoweit sie entartet sind (s. auch Ziff. 15). Ob die Entartung wirklich teilweise oder ganz aufgehoben wird, hängt wesentlich ab von den Symmetrieeigenschaften des Feldes, d. h. des Kristalls, sowie von den Quantenzahlen des Iontenems. BETHE bestimmt zunächst gruppentheoretisch die maximale Zahl der Aufspaltungsniveaus eines räumlich entarteten quantenmechanischen Systems mit einem Drehimpuls k für die wichtigsten Symmetrieklassen. Die Resultate bringt Tabelle 28.

Tabelle 28. Maximale Anzahl der Aufspaltungsniveaus eines quantenmechanischen Systems mit Drehimpuls k in inhomogenen elektrischen Feldern verschiedener Symmetrie.

k	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	3	$\frac{7}{2}$	4	$\frac{9}{2}$	5	$\frac{11}{2}$	6
Kubisch-holoedrisch	1	1	1	1	2	2	3	3	4	3	4	4	6
Hexagonal-holoedrisch	1	1	2	2	3	3	5	4	6	5	7	6	9
Tetragonal-holoedrisch	1	1	2	2	4	3	5	4	7	5	8	6	10
Rhombisch-holoedrisch	1	1	3	2	5	3	7	4	9	5	11	6	13

Zur Behandlung der obengenannten drei Fälle benutzt BETHE nun eine Störungstheorie. Im Falle 1 werden zunächst die einzelnen Elektronen unabhängig voneinander im Felde betrachtet und ihre Wechselwirkung hiernach als Störungsfunktion eingeführt. Im Falle 2, der bei den Salzen der Elemente in der Eisengruppe vorzuliegen scheint, wird erst die Einstellung von L im elektrischen Felde untersucht und die Wechselwirkung mit S als Störungsfunktion hinzugefügt. Nach Tabelle 28 ergibt z. B. ein D -Term ($L = 2$) in einem Felde hexagonal-holoedrischer Symmetrie drei Teilniveaus. Der Gesamtspin S bewirkt dann noch eine Feinaufspaltung derselben. Im Falle 3 endlich, dem man

¹ Siehe für das experimentelle Material Kap. 6, Ziff. 89 bis 91.

² H. A. KRAMERS, Proc. Amsterdam Bd. 32, S. 1176. 1929; H. BETHE, Ann. d. Phys. Bd. 3, S. 133. 1929.

in den Salzen der seltenen Erden begegnet, wird direkt die Einstellung des totalen Drehimpulses J erörtert. So liefert nach Tabelle 28 ein ${}^4F_{5/2}$ -Term ($J = \frac{5}{2}$) bei tetragonal-holoedrischer Symmetrie des Kristallfeldes drei Teilniveaus. Auch die Zuordnung der Teilniveaus für die verschiedenen Arten der Koppelung sowie die Größe der Aufspaltung wird von BETHE untersucht.

Zur Bestimmung der *paramagnetischen Suszeptibilität* gilt es nun den zusätzlichen Einfluß eines magnetischen Feldes auf die durch das elektrische Kristallfeld modifizierten Ionenterme zu erörtern. Dies hat VAN VLECK¹ getan. Seine Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen. Es wird vorausgesetzt, daß die potentielle Energie der Elektronen eines Ions im Kristallfeld durch Entwicklung nach den Koordinaten und Abbrechen bei den quadratischen Termen in der Form

$$A \sum x_i^2 + B \sum y_i^2 + C \sum z_i^2$$

angesetzt werden kann. Im Falle, daß die elektrische Wechselwirkungsenergie des Ions mit dem Kristallfeld klein ist verglichen mit der Größe kT , wo k die BOLTZMANNsche Konstante, T die absolute Temperatur bedeutet, ist die Suszeptibilität dieselbe wie für freie Ionen. Ist jedoch die Wechselwirkungsenergie groß, dann sind die folgenden Fälle zu unterscheiden:

$A = B = C$. Auch hier verhält sich das Ion wie ein freies Ion.

$A = B \neq C$. Das elektrische Feld hat eine Symmetrieachse, und der Bahndrehimpuls L wird in bezug darauf richtungsquantisiert. Durch diese Beschränkung seiner Einstellungsfähigkeit in bezug auf ein äußeres Magnetfeld wird sein Beitrag zur Suszeptibilität vermindert.

A, B, C , alle drei verschieden. Hier ist die Richtungsentartung des Bahndrehimpulses vollkommen aufgehoben, so daß sein Beitrag zur Suszeptibilität praktisch Null wird.

Der Beitrag des Spins in den letzten beiden Fällen hängt noch von den besonderen Umständen (Größe der Multiplettaufspaltung des freien Ions, Austauschwechselwirkung mit Nachbaratomen usw.) ab. In vielen Fällen jedoch scheint es, daß der Spin auch dort seinen vollen Beitrag zur Suszeptibilität liefert.

Der Grenzfall sehr kleiner Wechselwirkung ist bei den *Salzen der seltenen Erden* weitgehend realisiert. Die älteren Rechnungen für die betreffenden als frei betrachteten Ionen von SOMMERFELD, LAPORTE und HUND sind später von VAN VLECK und FRANK vervollständigt worden². Wir geben in Tabelle 29 einen Vergleich der Meßergebnisse an Sulfaten nach CABRERA³ und der Rechnungen von VAN VLECK und FRANK auf Grund der Annahme freier Ionen.

Tabelle 29. Effektive BOHRsche Magnetonenzahl für die dreifach geladenen Ionen der seltenen Erden.

	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ds	Ho	Er	Tu	Yb
Exp.	2,39	3,60	3,62	1,54	3,61	8,2	9,6	10,5	10,5	9,5	7,2	4,4
Theor.	2,56	3,62	3,68	1,60	3,46	7,94	9,7	10,6	10,6	9,6	7,6	4,5

Bei tiefen Temperaturen jedoch ist auch hier kT nicht mehr groß verglichen mit der Wechselwirkungsenergie des Kristallfeldes. Unter Heranziehung der BETHESchen Resultate für den Fall eines schwachen Feldes, der nach dem oben Gesagten für die Salze der seltenen Erden vorliegt, konnten PENNEY und SCHLAPP

¹ J. H. VAN VLECK, The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford 1932.

² A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien; O. LAPORTE u. A. SOMMERFELD, ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 333. 1927; O. LAPORTE, ebenda Bd. 47, S. 761. 1928; F. HUND, ebenda Bd. 33, S. 855. 1925; J. H. VAN VLECK u. A. FRANK, Phys. Rev. Bd. 34, S. 1494, 1625. 1929.

³ B. CABRERA, C. R. Bd. 180, S. 668. 1925.

sowie KRAMERS¹ zeigen, daß die Suszeptibilität in ihrer Temperaturabhängigkeit nicht mehr durch das einfache CURIE-WEISSsche Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T}$$

gegeben ist. An seine Stelle tritt

$$\chi = \frac{C}{T} + \frac{D}{T^3} + \dots,$$

ein Ausdruck, der über ein großes Temperaturgebiet den Verlauf vortäuscht, welcher in den experimentellen Arbeiten durch die Gleichung

$$\chi = \frac{C}{T+A}$$

ausgedrückt wurde.

Für die *Salze der Eisengruppe* ist schon bei gewöhnlichen Temperaturen kT klein gegenüber der Wechselwirkungsenergie des Kristallfeldes, was darauf beruht, daß sich hier die Elektronen der unabgeschlossenen Schalen nicht wie bei den seltenen Erden im Atominneren befinden. VAN VLECK² konnte so verständlich machen, warum hier die experimentellen Werte der Suszeptibilität ungefähr mit den theoretischen Werten übereinstimmen, die man unter der Annahme erhält, daß nur der Spin S frei drehbar ist. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das Kristallfeld dieser Stoffe im Sinne der oben gegebenen Definition als mittleres zu bezeichnen ist, und unter Benutzung der BETHESchen Ergebnisse für diesen Fall fanden SCHLAPP und PENNEY³ eine befriedigende Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und dem theoretischen Temperaturverlauf der Suszeptibilität für die Salze von Cr, Co, Ni, während VAN VLECK⁴ die Unterschiede in der magnetischen Anisotropie dieser Stoffe deuten konnte.

Der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Energieniveaus der Ionen im Kristallgitter, d. h. der Zeemaneffekt dieser Niveaus, kommt schließlich in der paramagnetischen Drehung der Polarisationssebene des Lichtes in den Salzen dieser Ionen zum Ausdruck, die wir schon in Ziff. 15 erwähnten.

¹ W. G. PENNEY u. R. SCHLAPP, Phys. Rev. Bd. 41, S. 194. 1932; H. A. KRAMERS, Proc. Amsterdam. Bd. 35, S. 1272. 1932; Bd. 36, S. 17. 1933.

² J. H. VAN VLECK, The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford 1932.

³ R. SCHLAPP u. W. G. PENNEY, Phys. Rev. Bd. 42, S. 666. 1932.

⁴ J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. Bd. 41, S. 208. 1932.

Kapitel 3.

Elektronentheorie der Metalle.

Von

A. SOMMERFELD¹, München, und H. BETHE, München.

Mit 60 Abbildungen.

I. Die Hypothese der freien Elektronen.

1. Historische Einleitung. Seit der Entdeckung des Elektrons konnte kein Zweifel darüber bestehen, daß der elektrische Strom im Draht von Elektronen getragen wird. A. SCHUSTER, E. RIECKE u. a. haben Theorien vorgeschlagen. Den entscheidenden Schritt tat P. DRUDE, indem er die Elektronen an dem thermodynamischen Gleichgewicht des Metalls teilnehmen ließ, also jedem Elektron als mittlere kinetische Energie den Betrag

$$E_m = \frac{3}{2} k T \quad (1.1)$$

zuwies (k = BOLTZMANNsche Konstante, T = absolute Temperatur). Er gelangte so zu einer Formel für die elektrische Leitfähigkeit, die in gewissem Sinne auch heute noch von Bedeutung ist:

$$\sigma = \frac{e^2 l n}{m \bar{v}} \quad (1.2)$$

(l = „freie Weglänge“, n = Zahl der freien Elektronen pro cm^3 , \bar{v} = gemittelte Geschwindigkeit der Elektronen, e und m = Ladung und Masse). Der schönste Erfolg der DRUDESchen Theorie bestand in der Ableitung des WIEDEMANN-FRANZschen Gesetzes für das Verhältnis der thermischen Leitfähigkeit (κ) zur elektrischen (σ) in der Form

$$\frac{\kappa}{\sigma} = 3 \left(\frac{k}{e} \right)^2 T, \quad (1.3)$$

Auch die thermoelektrischen und thermomagnetischen Effekte sind von DRUDE formuliert worden. Z. B. findet man für die *thermoelektrische Kraft* bei konsequenter Verfolgung des DRUDESchen Weges

$$\Theta = \frac{k}{e} \int_{T'}^{T''} \log \frac{n_2}{n_1} d T \quad (1.4)$$

(T' , T'' Temperaturen der beiden Lötstellen $1 \rightarrow 2$ und $2 \rightarrow 1$ bei offener, stromloser Kette, n_1 , n_2 Dichte der freien Elektronen im Leiter 1 und 2). Die *VOLTAsche Potentialdifferenz* ΔV wird, wenn w die später von RICHARDSON entdeckte Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Metall bedeutet:

$$e \Delta V = w_2 - w_1. \quad (1.5)$$

¹ Nur für das erste Kapitel dieses Berichtes bin ich verantwortlich. Verdienst und Verantwortung an den folgenden Kapiteln kommen H. BETHE zu. A. SOMMERFELD.

Aber der grundlegende Ansatz (1.1) steht in Widerspruch mit dem, was man über die *spezifische Wärme* der Metalle weiß. Er würde einen Beitrag der Elektronen von $3R/2$ zur Molwärme liefern, sofern je ein Elektron auf ein Ion des Metalls kommen würde, im Gegensatz zum *DULONG-PETITSchen Gesetz*.

Ferner gibt die Formel (1.2) für die Leitfähigkeit keinen Aufschluß über ihre Temperaturabhängigkeit, es sei denn, daß man über die freie Weglänge l willkürliche Annahmen machen will. Auch das schöne Ergebnis in (1.3) wurde in der Folgezeit abgeschwächt. Als nämlich H. A. LORENTZ im Jahre 1905 die DRUDESche Theorie durch Einführung der MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung bei der Berechnung der Mittelwerte auf eine exaktere statistische Basis stellte, fand er den Zahlenfaktor 2 statt 3, womit die numerische Übereinstimmung mit den Versuchen von JÄGER und DIESELHORST verloren ging. Gleichung (1.4) gibt ebenso wie die entsprechenden Formeln für den Peltier- und Thomsoneffekt viel zu große Werte, wenn man nicht über die Elektronenzahlen n_1 und n_2 Annahmen ad hoc machen will.

Man kann sagen, daß das Vertrauen in die klassische Elektronentheorie der Metalle und die ihr zugrunde liegende Vorstellung des „Elektronengases“ durch die angeführten Umstände vollkommen erschüttert war, bis auch hier die Quantentheorie eine neue Situation schaffte.

Das Modell der „freien Elektronen“, an dem wir zunächst festhalten werden, scheint sehr unphysikalisch angesichts ihrer äußerst energischen Wechselwirkung untereinander und mit den Ionen des Metallgitters. In Wirklichkeit bewegen sich die Elektronen ja nicht im *kräftefreien Metall*, sondern in dem *periodischen Potentialfeld*, welches eben von den Ionen des Metalles herrührt. Wir werden aber später (Ziff. 8ff.) sehen, daß unsere für freie Elektronen abzuleitenden Resultate sich in gewissem Umfange wellenmechanisch übertragen lassen auf Elektronen im periodischen Potentialfelde. Auf die Wechselwirkung der Elektronen untereinander werden wir erst am Schluß des Berichtes zu sprechen kommen.

2. Pauliverbot¹, Elektronengas bei tiefen Temperaturen. Die Theorie des Atombaus und des periodischen Systems wurde abgeschlossen durch das PAULISChe Prinzip (1925), welches aussagt: In einem vollständig gequantelten System (Atom, Molekül) ist jeder Quantenzustand höchstens von *einem* Elektron besetzt. Der Quantenzustand ist dabei durch die räumliche Bewegung des Elektrons und durch das Vorzeichen² seines Spins zu definieren. Wenn wir von dem Spin *absehen* wollen, können wir statt dessen auch sagen: die Besetzungszahlen eines ohne Rücksicht auf den Spin gerechneten Quantenzustandes sind 0,1 oder 2, wobei 2 einem +- und einem --Spin entspricht, 1 einem +- oder einem --Spin, so daß 1 *doppelt*, 0 und 2 *einfach* zählen.

FERMI³ und DIRAC⁴ haben 1926 das Pauliverbot auf ein beliebiges System von Partikeln angewandt und so die FERMI-DIRACsche Statistik geschaffen, die außer auf dem Pauliverbot auf der Nichtunterscheidbarkeit der Elektronen (Protonen usw.) beruht. PAULI⁵ selbst machte die erste Anwendung dieser

¹ W. PAULI, Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen mit der Komplexstruktur der Spektren. ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 765. 1925.

² Das doppelte Vorzeichen des Spins hat z. B. bekanntlich zur Folge, daß die *K*-Schale eines Atoms von zwei Elektronen, einem mit +- und einem mit --Spin, besetzt ist.

³ E. FERMI, Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases. ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 902. 1926.

⁴ P. A. M. DIRAC, On the Theory of Quantum Mechanics. Proc. Roy. Soc. London Bd. 112, S. 661. 1926 (§ 4).

⁵ W. PAULI, Über Gasentartung und Paramagnetismus. ZS. f. Phys. Bd. 41, S. 81. 1927.

Statistik auf Metallelektronen, um den temperaturunabhängigen Paramagnetismus der Alkalien zu erklären.

Wir beschränken uns zunächst auf so tiefe Temperaturen, daß wir annehmen dürfen: die Elektronen besetzen gerade die energetisch tiefsten Niveaus und nur diese. Bei N Elektronen sind dies $N/2$ Plätze (je zwei Elektronen entgegengesetzten Spins in einem Quantenzustand). Wir charakterisieren diese Plätze durch den Impuls p der Elektronen folgendermaßen: Bei Abwesenheit äußerer Kräfte sind alle Bewegungsrichtungen gleichberechtigt; die Energie hängt nur vom Absolutwert des Impulses ab; wenn die Elektronen also die energetisch tiefsten Zustände aufsuchen, so ist gerade eine Kugel im Impulsraum besetzt. Sei \bar{p} der maximal zulässige Impuls, d. h. der Radius dieser Impuls-kugel, \bar{v} die zugehörige Geschwindigkeit, die wir „Grenzeschwindigkeit“, und \bar{E} die zugehörige kinetische Energie, die wir „Grenzenergie“ nennen¹

$$\bar{v} = \frac{\bar{p}}{m}, \quad \bar{E} = \frac{m}{2} \bar{v}^2 = \frac{\bar{p}^2}{2m}. \quad (2.1)$$

Jeder Quantenzustand mit einem Impuls $p < \bar{p}$ ist von $G = 2$ Elektronen besetzt. Wir wünschen zu wissen, wie viele Quantenzustände mit einem Elektronenimpuls zwischen p_x und $p_x + dp_x$, p_y und $p_y + dp_y$, p_z und $p_z + dp_z$ in einem Metall vom Volumen V vorhanden sind. Hierzu benutzen wir den bekannten Satz, daß auf jedes Volumen h^3 im Phasenraum ein Quantenzustand entfällt. Das von unseren Elektronen eingenommene Volumen im Phasenraum berechnet sich nun als Produkt der Volumina im Impuls- und im Koordinatenraum. Unserem Impulsbereich entspricht also das Phasenvolumen $V dp_x dp_y dp_z$, es gibt also²

$$d\Phi = \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z = V \left(\frac{m}{h}\right)^3 d\xi d\eta d\zeta, \quad (2.2)$$

¹ Wir dürfen in der Metalltheorie nichtrelativistisch rechnen. Bei der Anwendung auf die Astrophysik (z. B. weiße Zwerge) wird dagegen die relativistische Rechnung wesentlich; vgl. z. B. E. C. STONER, Month. Not. Bd. 92, S. 651. 1932.

² Statt auf den Phasenraum können wir uns bei der Ableitung von (2.2) auch auf die einfachsten wellenmechanischen Begriffe stützen: Da die Elektronen frei sein sollen, sind die Eigenfunktionen ebene Wellen

$$\Psi = e^{\frac{2\pi i}{h}(p_x \cdot x + p_y \cdot y + p_z \cdot z)},$$

die Wellenlänge ist

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}} = \frac{h}{mv}$$

(DE BROGLIESche Beziehung), die Fortpflanzungsrichtung der Welle stimmt mit der Bewegungsrichtung des Elektrons überein. Wir betrachten nun ein würfelförmiges Metallstück mit der Kante L (Volumen $V = L^3$) und legen der Eigenfunktion die Periodizitätsbedingung

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(L + x, y, z) = \Psi(x, L + y, z) = \Psi(x, y, L + z)$$

auf: Die Eigenfunktion soll in einem benachbarten Würfel genau so aussehen wie in unserem Grundwürfel. Daraus folgt, daß die Größen

$$\kappa_x = \frac{1}{h} \cdot p_x \cdot L, \quad \kappa_y = \frac{1}{h} \cdot p_y \cdot L, \quad \kappa_z = \frac{1}{h} \cdot p_z \cdot L$$

ganze Zahlen sein müssen. Zu jedem ganzzahligen Wertetripel $\kappa_x, \kappa_y, \kappa_z$ gehört ein Quantenzustand. Dem Volumen $dp_x dp_y dp_z$ des Impulsraumes entspricht nun das Volumen

$$\left(\frac{L}{h}\right)^3 dp_x dp_y dp_z$$

im Raum der κ 's, es gibt also

$$d\Phi = \frac{L^3}{h^3} dp_x dp_y dp_z = V \left(\frac{m}{h}\right)^3 d\xi d\eta d\zeta$$

Quantenzustände in diesem Impulsintervall.

Quantenzustände, für die der Impuls p bzw. der Geschwindigkeitsvektor $\xi\eta\zeta$ im vorgeschriebenen Intervall liegt. Mit Rücksicht auf den Elektronenspin ist dann die Anzahl der Elektronen gleich $G \cdot d\Phi$.

Die Anzahl der Elektronen pro Phasenelement $d\Phi$ nennen wir $Gfd\Phi$, diejenige pro Energieintervall dE heiße $GFdE$. f und F nennen wir „Verteilungsfunktionen“ pro Phasenelement bzw. pro Energieintervall und stellen sie in Abb. 1 und 2 als Funktion der Energie dar.

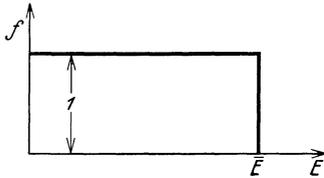


Abb. 1. Verteilungsfunktion pro Phasenelement

$$f = \frac{1}{G} \cdot \frac{dN}{d\Phi}$$

als Funktion der Energie beim absoluten Nullpunkt.

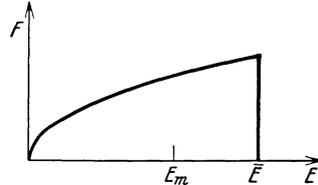


Abb. 2. Verteilungsfunktion pro Energieelement dE

$$F = \frac{1}{G} \cdot \frac{dN}{dE} \text{ proportional } \sqrt{E}$$

als Funktion der Energie E beim absoluten Nullpunkt.

Indem wir uns zur formelmäßigen Darstellung wenden, schreiben wir den Inhalt der Impulskugel vom Radius \bar{p} an

$$\frac{4\pi}{3} \bar{p}^3.$$

Dem entspricht das Phasenvolumen $\frac{4\pi}{3} \bar{p}^3 V$. Wir unterteilen dieses in Einheitszellen der Größe h^3 , auf deren jede die volle Elektronenzahl $G = 2$ kommt. Da im ganzen N Elektronen zu verteilen sind, muß die Anzahl der Zellen gleich N/G sein, also:

$$\frac{4\pi}{3} \left(\frac{\bar{p}}{h}\right)^3 = \frac{N}{GV} = \frac{n}{G}, \tag{2.3}$$

wo n die Anzahl der Elektronen pro Volumeinheit bedeutet.

Wir setzen

$$\lambda = \frac{h}{\bar{p}} = \frac{h}{m\bar{v}}, \quad n = \frac{1}{a^3}. \tag{2.4}$$

Hier bedeutet λ die zur „Grenzgeschwindigkeit“ \bar{v} gehörige DE BROGLIESche Wellenlänge. a ist die Kante des Kubus, auf welchen durchschnittlich ein Elektron, also auch, wenn gerade ein Elektron pro Metallatom abgespalten ist, ein Metallion kommt. a hat also die Größenordnung von einigen Å-Einheiten. Dieselbe Größenordnung hat λ , da nach (2.3) und (2.4) gilt:

$$\lambda^3 = \frac{4\pi}{3n} G = \frac{4\pi}{3} a^3 G. \tag{2.5}$$

Die krztsten im Metall vorkommenden Elektronenwellen haben also den Charakter von weichen Röntgenstrahlen. Die zugehörige maximale kinetische Energie \bar{E} ist nach (2.1), (2.4) und (2.5)

$$\bar{E} = \frac{\bar{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m} \frac{h^2}{\lambda^2} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{2/3}. \tag{2.6}$$

Wir fragen nach der mittleren Energie E_m der Elektronen, die folgendermaßen zu definieren ist:

$$\frac{N}{G} E_m = \int E d\Phi. \tag{2.7}$$

Über eine Kugelschale (p, dp) integriert, wird [vgl. (2.2)]:

$$\int_p^{p+dp} d\Phi = V \frac{4\pi}{h^3} p^2 dp. \quad (2.8)$$

Die rechte Seite von (2.7) ergibt daher mit Rücksicht auf (2.3) und (2.6):

$$\frac{4\pi}{h^3} V \int_0^{\bar{p}} \frac{p^4}{2m} dp = \frac{4\pi}{5h^3} V \frac{\bar{p}^5}{2m} = \frac{3}{5} \frac{\bar{p}^2}{2m} \frac{N}{G} = \frac{3}{5} \bar{E} \frac{N}{G};$$

und Gleichung (2.7) geht über in

$$E_m = \frac{3}{5} \bar{E}. \quad (2.9)$$

Die gesamte Elektronenenergie der Volumeneinheit, die durch den Flächeninhalt des Parabelsegments in Abb. 2 dargestellt wird, bezeichnen wir mit U_0 („Nullpunktsenergie“), um anzudeuten, daß sie ihren Wert (unter der am Anfange dieser Ziffer gemachten Annahme) unabhängig von der Temperatur bis herunter zum absoluten Nullpunkt beibehält. Nach (2.9) und (2.6) haben wir

$$U_0 = nE_m = \frac{3}{5} \frac{n}{2m} \left(\frac{h}{\lambda}\right)^2 = \frac{3nh^2}{10m} \left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{2/3}. \quad (2.10)$$

Dagegen wäre der klassische Ausdruck von U nach (1.1)

$$U = nE_m = \frac{3}{2} nkT. \quad (2.10a)$$

Daneben berechnen wir den Druck p_0 („Nullpunktsdruck“) des Elektronengases, indem wir wie in der gewöhnlichen Gastheorie nach dem Impuls fragen, der auf eine z. B. senkrecht zur x -Achse gestellte Einheitsfläche in der Zeiteinheit auffällt und von ihr zurückprallt:

$$p_0 = 2G \int m \xi^2 d\Phi.$$

Hier rührt der Faktor 2 von der Reflexion der auftreffenden Elektronen an der Einheitsfläche, der Faktor $G = 2$ von der doppelten Besetzung der Einheitszelle h^3 des Phasenraumes her. Die Integration ist über die Halbkugel ($\xi < 0$) des Phasen- bzw. Geschwindigkeitsraumes zu erstrecken. Bei Einführung von Polarkoordinaten φ, ϑ, v im Geschwindigkeitsraum mit ξ als Polarachse erhält man

$$p_0 = 2Gm \left(\frac{m}{h}\right)^3 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\pi/2}^{\pi} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{\bar{v}} v^4 dv = \frac{4\pi}{3} Gm \left(\frac{m}{h}\right)^3 \frac{\bar{v}^5}{5}$$

und mit Rücksicht auf (2.6), (2.3) und (2.9):

$$p_0 = \frac{8\pi}{15} G \left(\frac{m\bar{v}}{h}\right)^3 \bar{E} = \frac{2}{5} n\bar{E} = \frac{2}{3} nE_m = \frac{2}{3} U_0. \quad (2.11)$$

Dies ist derselbe Zusammenhang zwischen Druck und Energie wie in der gewöhnlichen Gastheorie.

Als Zustandsgleichung erhält man aus (2.11), wenn wieder $N = nV$ die Gesamtzahl der Elektronen im Gesamtvolumen V bedeutet:

$$p_0 V = \frac{2}{3} N E_m. \quad (2.12)$$

Dabei ist für uns, im Gegensatz zur klassischen Gastheorie, die rechte Seite *unabhängig von T* .

Diese Abweichung der Zustandsgleichung und Energieverteilung [vgl. (2.10) und (2.10a)] von der klassischen bezeichnen wir als *Entartung*. Und zwar handelt es sich in dieser Ziffer um *vollkommene*, in der folgenden um *angenäherte Entartung*.

Wir geben einige Zahlenwerte z. B. für Ag (Dichte = 10,5, Atomgewicht = 107,9) und nehmen die Anzahl der freien Elektronen gleich der Anzahl der Silberatome in der Volumeneinheit an, also (LOSCHMIDTSche Zahl = $6,06 \cdot 10^{23}$):

$$n = \frac{10,5}{107,9} 6,06 \cdot 10^{23} = 5,9 \cdot 10^{22}.$$

Daraus nach (2.5) und (2.6)

$$\lambda = 5,3 \text{ \AA}, \quad \bar{E} = 8,5 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

und weiter nach (2.11)

$$p_0 = 2,0 \cdot 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \approx 2 \cdot 10^5 \text{ Atm.}$$

Dieser ungeheure Druck entspricht der extrem dichten Packung (ein Elektron pro ein Metallatom), bei der alle anderen Stoffe längst kondensiert wären. Entsprechend groß ist unsere Nullpunktsenergie U_0 , nämlich ebenfalls nach (2.11):

$$U_0 = 3 \cdot 10^5 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} = 3 \cdot 10^3 \frac{\text{kg m}}{\text{cm}^3}.$$

Wie können die Wände des Metalls diesem ungeheuren Druck standhalten? Die Antwort lautet: Weil die Festigkeit der Wände nicht elastischer, sondern elektrischer Natur ist. Wenn nämlich ein Elektron den Käfig der Metallionen verlassen will, so wird es mit der COULOMBSchen Kraft $e^2/4r^2$ zurückgezogen. Diese Kraft ist wegen der Größe der Elementarladung e bei kleinen Abständen r ungeheuer groß, von ganz anderer Größenordnung als die elastischen Kräfte. Nur die schnellsten Elektronen, deren kinetische Energie größer ist als die beim Austritt gegen die Anziehungskräfte zu leistende Arbeit, können das Metall verlassen. Wir nennen diese Austrittsarbeit W („wahre Austrittsarbeit“). Die maximale kinetische Energie der Elektronen ist in der bisherigen Näherung (vgl. Abb. 1) gleich \bar{E} . Sicherlich ist $W > \bar{E}$, weil anderenfalls das Metall an Elektronen verarmen würde. Wir nennen

$$w = W - \bar{E}$$

die „effektive Austrittsarbeit“. Diese ist, wie wir in Ziff. 4 sehen werden, für den *Richardsoneffekt* maßgebend und ist daher auch in die Formel (1.5) für den *Voltaeffekt* einzusetzen.

Wir fanden oben für Silber $\bar{E} = 8,5 \cdot 10^{-12}$ erg, das ist in Volt ausgedrückt

$$\frac{\bar{E}}{e_{\text{maxn}}} 10^{-8} = \frac{8,5}{1,6} = 5,3 \text{ Volt.}$$

Da die RICHARDSONSche Austrittsarbeit für Ag experimentell etwa $w = 3,7$ Volt beträgt, so berechnet sich die wahre Austrittsarbeit W zu 9 Volt.

Die vorangehenden Resultate genügen bereits, um die Hauptschwierigkeit der klassischen Theorie bezüglich der *spezifischen Wärme* aufzulösen. Es gilt nicht mehr, wie nach Gleichung (1.1),

$$c_{v \text{ Mol}} = n_M \frac{dE_m}{dT} = \frac{3}{2} k n_M = \frac{3}{2} R,$$

mit n_M = Anzahl der Elektronen im Mol, sondern wegen der Temperaturunabhängigkeit von E_m :

$$c_v = 0.$$

Allerdings haben wir die Temperaturunabhängigkeit von E_m bisher nicht bewiesen, da wir ja nur den Grenzfall $T \rightarrow 0$ betrachtet haben. Wir werden aber in der nächsten Ziffer sehen, daß E_m auch für $T > 0$ den Wert (2.9) beibehält,

abgesehen von einem Korrektionsgliede zweiter Ordnung, welches numerisch klein ist.

Hieraus folgt zugleich, daß die *Wärmeleitung* bei vollkommener Entartung verschwindet oder, anders ausgedrückt, daß die thermische Leitung (im Gegensatz zur elektrischen) ein *Effekt zweiter Ordnung* ist. (Wir betrachten hier die Wärmeleitung nur so weit, als sie von Elektronen getragen wird.) Solange nämlich in einem ungleich temperierten Drahte E_m von T unabhängig ist, führen die Elektronen, die von Gebieten höherer zu niedriger Temperatur übergehen, keine höhere Energie mit sich, als die Elektronen, die den umgekehrten Weg gehen. Das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz läßt sich also von dem bisherigen Standpunkt aus nicht diskutieren.

Ebenso wie die Wärmeleitung ist die *Thermoelektrizität*, einschließlich Peltier- und Thomsoneffekt, ein *Effekt zweiter Ordnung*. Dadurch wird es verständlich, daß ihre Berechnung nach der klassischen Theorie zu große Werte ergab (vgl. den Schluß von Ziff. 1).

3. FERMISCHE Verteilung, Entartungskriterium¹. a) Ableitung der FERMI-schen Verteilung. Während wir bisher alle energetisch tiefsten Zellen des Phasenraumes als besetzt, alle energetisch höheren als vollkommen frei behandelt haben, müssen wir uns jetzt ein Urteil darüber bilden, in welchem Maße die energetisch höheren Zellen bei zunehmender Temperatur statistisch aufgefüllt werden.

Wir fragen also, wie viele Elektronen sich im Mittel² in einem bestimmten Zustand i mit der Energie E_i befinden. Dabei soll die Gesamtzahl N der Elektronen im Metall und ihre Gesamtenergie U vorgegeben sein.

Wir können den gesuchten Mittelwert jedenfalls angeben, wenn wir wissen, mit welcher Wahrscheinlichkeit eine bestimmte Verteilung der Elektronen auf die Quantenzustände realisiert ist. Eine solche Verteilung wird etwa dadurch charakterisiert, daß sich im ersten Zustand n_1 Elektronen befinden, im zweiten n_2 usw., im i ten n_i . Wir nennen

$$n_1 n_2 \dots n_i \dots$$

das *Ziffernbild* des Zustands, wobei die Zahlen n_i wegen des PAULISCHEN Prinzips nur die Werte 0 und 1 annehmen können.

Diese Ziffernbilder werden in der *quantenmechanischen Statistik* als *gleichwahrscheinlich* festgesetzt und als Elemente der Abzählung behandelt, in derselben Weise, wie die sechs Beschriftungen des Würfels die gleichwahrscheinlichen Elemente für die Statistik des Würfelspiels bilden. Darin unterscheidet sich die quantenmechanische Statistik grundsätzlich von der *klassischen Statistik*, in der nicht das einzelne Ziffernbild der Verteilung, sondern die Zuordnung eines beliebig herausgegriffenen Individuums (Elektrons, Moleküls) zu einer beliebig herausgegriffenen Zustandszelle das gleichwahrscheinliche Element der Abzählung definiert.

Genauer gesagt: Wir setzen für unsere Statistik der Elektronen fest, daß bei gegebenem N und U alle Ziffernbilder gleichwahrscheinlich sind, für welche die Bedingungen

$$\sum_i n_i = N; \quad \sum_i n_i E_i = U \quad (3.1)$$

¹ Der Inhalt dieser und der vier folgenden Ziffern gibt die Resultate der Arbeit A. SOMMERFELDS (ZS. f. Phys. Bd. 47, S. 1. 1928) in vereinfachter Form wieder. Der Inhalt der vorigen Ziffer entspricht der Darstellung von J. FRENKEL, ebenda Bd. 47, S. 819. 1928. Eine rein kinetische Ableitung der Fermiverteilung zugleich mit der Formulierung des H-Theorems für ein Fermigas gibt L. NORDHEIM, Proc. Roy. Soc. London Bd. 119, S. 689. 1928. Über die Fermiverteilung bei Berücksichtigung der Bindung vgl. Ziff. 16, 17.

² Wir denken dabei an den zeitlichen Mittelwert *oder* an den Mittelwert über verschiedene benachbarte Zustände i .

erfüllt sind, dies seien W Ziffernbilder. Die Wahrscheinlichkeit, daß eines der Ziffernbilder realisiert ist, welche die Bedingungen (3.1) befriedigen, ist also (bei gegebenem N und U) gleich $1/W$, während die Wahrscheinlichkeit für die Realisierung irgendeines Ziffernbildes, bei dem die Gleichungen (3.1) nicht erfüllt sind, Null ist. W nennen wir sinngemäß die Wahrscheinlichkeitszahl (Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten) des durch N und U definierten makroskopischen Zustands des Metalls.

Es wäre sehr mühsam, mit den diskontinuierlichen Besetzungszahlen n_i oder mit der exakten Zahl W der Ziffernbilder zu rechnen. Wir müssen daher die Rechnung analytisch abglätten.

Zu dem Zwecke fassen wir alle Zellen zusammen, welche ungefähr zur gleichen Energie E_k gehören. Ihre Zahl sei Z_k . Diese bilden zusammen die k te „Schicht“ des Phasenraumes¹. Unter den Besetzungszahlen dieser Z_k Zellen möge bei irgendeinem unserer W Ziffernbilder die Eins N_k mal vorkommen, also die Null $Z_k - N_k$ mal. Offenbar hat man

$$N_k = \sum_{Z_k} n_i, \quad (3.2)$$

d. h. die Summe über unsere früheren individuellen Besetzungszahlen n_i , soweit sie zur Schicht der Z_k Zellen gehören, ist identisch mit unserer jetzigen Zahl N_k für die betreffende Verteilung. Wir werden die N_k als große Zahlen behandeln dürfen, im Gegensatz zu den n_i , wodurch eben die analytische Abglättung unserer Betrachtung bewirkt wird. Der Übergang von den n_i zu den N_k bedeutet einen Übergang von der mikroskopischen zu einer halb makroskopischen Betrachtung. Der Übergang zu der voll makroskopischen Betrachtung wird angedeutet durch die zu (3.1) analogen Bedingungen

$$\sum N_k = N, \quad \sum N_k E_k = U. \quad (3.3)$$

Wir fragen, indem wir zunächst von diesen Bedingungen absehen: Auf wie viele Arten läßt sich die Verteilung N_k , $Z_k - N_k$ herstellen? Die Antwort darauf gibt eine Formel der Kombinatorik (Verteilung von N_k Elementen auf Z_k Zellen *ohne* Wiederholung, d. h. jede Zelle höchstens mit *einem Element* besetzt). Sie lautet: W_k ist gleich dem Binomialkoeffizienten $\binom{Z_k}{N_k}$, also

$$W_k = \frac{Z_k!}{N_k! (Z_k - N_k)!}. \quad (3.4)$$

Das Produkt dieser W_k , genommen über alle Schichten k , ist eine Wahrscheinlichkeitszahl

$$W' = \prod_k W_k = \prod_k \frac{Z_k!}{N_k! (Z_k - N_k)!}, \quad (3.5)$$

die wir mit der ursprünglich definierten Wahrscheinlichkeitszahl W in Beziehung setzen wollen.

Dazu betrachten wir den *Maximalwert*, den W' bei Variation der N_k unter den Nebenbedingungen (3.3) erreichen kann. Dieser Maximalwert umfaßt lauter Ziffernbilder, die auch zu der ursprünglichen Wahrscheinlichkeitszahl W gehören. Und zwar ist die Menge dieser Ziffernbilder bei großem N und U so überwiegend, daß daneben die übrigen Ziffernbilder von W nicht in Betracht kommen. Infolgedessen können wir unser W mit diesem Maximalwert von W' identifizieren.

¹ Vgl. M. BORN, *Moderne Physik. Sieben Vorträge über Materie und Strahlung*, ausgearbeitet von F. SAUTER, S. 170. Berlin: Julius Springer 1933.

Statt (3.5) schreiben wir mit Benutzung der STIRLINGschen Formel

$$\log W' = \sum_k \{ Z_k \log Z_k - N_k \log N_k - (Z_k - N_k) \log (Z_k - N_k) \} \quad (3.6)$$

und betrachten [α und β sind LAGRANGESche Parameter, die den Nebenbedingungen (3.3) entsprechen]:

$$\delta(\log W' - \alpha N - \beta U) = 0. \quad (3.7)$$

Bei Ausführung der Variation sind $\log W'$ durch (3.6), N und U durch die linken Seiten von (3.3) zu ersetzen; nur die Besetzungszahlen N_k sind zu variieren, während die Charakteristika der Schicht, nämlich Z_k und E_k , festgehalten werden. Man findet in üblicher Weise

$$-\log N_k + \log (Z_k - N_k) = \alpha + \beta E_k. \quad (3.8)$$

Daraus folgt:

$$\frac{Z_k}{N_k} - 1 = e^{\alpha + \beta E_k}, \quad \frac{N_k}{Z_k} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta E_k} + 1}. \quad (3.9)$$

N_k/Z_k bedeutet die mittlere Besetzungszahl der einzelnen Zelle in unserer k ten Schicht. Wir bezeichnen sie mit f_k .

Indem wir die für die Schicht k gefundene Verteilung \bar{N}_k auf die ursprünglichen Zellen i übertragen, nehmen wir dieselbe Formel in Anspruch für die *abgeglättete* Besetzungszahl der Zellen i und schreiben auch

$$f_i = \frac{1}{e^{\alpha + \beta E_i} + 1} \quad (3.9a)$$

bzw. indem wir von der Zelleneinteilung ganz absehen (kontinuierliches Energiespektrum):

$$f = \frac{1}{e^{\alpha + \beta E} + 1}. \quad (3.10)$$

f nennen wir die *FERMISCHE Verteilungsfunktion*¹.

Wir berechnen nun den Maximalwert des Ausdrucks (3.6), den wir nach Obigem mit $\log W$ bezeichnen können. Indem wir Z_k aus der Klammer herausziehen und beachten, daß

$$\sum_k Z_k \{ \} = \sum_i \{ \},$$

können wir die Summation über alle Zellen i erstrecken. Wir haben also

$$\log W = \sum_i \left\{ \log Z_k - \frac{N_k}{Z_k} \log N_k - \frac{Z_k - N_k}{Z_k} \log (Z_k - N_k) \right\}. \quad (3.11)$$

Wir setzen vorübergehend

$$B = e^{\alpha + \beta E_k} + 1.$$

Aus (3.9) folgt dann

$$\log N_k = \log Z_k - \log B,$$

$$\log (Z_k - N_k) = \log Z_k + \alpha + \beta E_k - \log B.$$

¹ Man kommt zur BOSE-EINSTEINSchen Statistik, wenn man nach der Anzahl der Verteilungen von N_k Elementen auf die Z_k Zellen der k ten Schicht *mit* Wiederholungen fragt. Die dann zuständige Formel der Kombinatorik lautet:

$$W_k = \frac{(Z_k + N_k - 1)!}{(N_k - 1)! Z_k!} \sim \frac{(Z_k + N_k)!}{N_k! Z_k!}.$$

Sie ergibt an Stelle von (3.8) und (3.9)

$$\log (Z_k + N_k) - \log N_k = \alpha + \beta E_k, \quad \frac{N_k}{Z_k} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta E_k} - 1} = f_k.$$

Beim Einsetzen in die $\{ \}$ von $\log W$ fällt $\log Z_k$ heraus und es bleibt zunächst

$$\{ \} = \log B - \left(1 - \frac{N_k}{Z_k}\right) (\alpha + \beta E_k). \quad (3.11 a)$$

Da aber

$$\begin{aligned} \log B &= \log [e^{\alpha + \beta E_k} (1 + e^{-\alpha - \beta E_k})] \\ &= \alpha + \beta E_k + \log(1 + e^{-\alpha - \beta E_k}), \end{aligned}$$

vereinfacht man (3.11 a) weiter in:

$$\begin{aligned} \{ \} &= \log(1 + e^{-\alpha - \beta E_k}) + \frac{N_k}{Z_k} (\alpha + \beta E_k) \\ &= \log(1 + e^{-\alpha - \beta E_i}) + n_i (\alpha + \beta E_i). \end{aligned}$$

Hier sind wir in der letzten Zeile von der Schicht k zu den gemittelten Besetzungszahlen und Energien der zugehörigen Zellen i übergegangen, indem wir setzen $E_k = E_i$, $N_k = Z_k \cdot n_i$. Somit lautet (3.11) mit Rücksicht auf (3.1):

$$\log W = \sum_i \log(1 + e^{-\alpha - \beta E_i}) + \alpha N + \beta U. \quad (3.12)$$

Zur Bestimmung von α und β gehen wir aus von der fundamentalen BOLZMANNschen Beziehung zwischen Wahrscheinlichkeitszahl und Entropie:

$$S = k \cdot \log W, \quad (3.13)$$

und schreiben statt (3.7)

$$\delta \left(\frac{S}{k} - \alpha N - \beta U \right) = 0. \quad (3.14)$$

Daraus folgt

$$\alpha = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{UV}, \quad \beta = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{NV}. \quad (3.15)$$

Hier haben wir bei den partiellen Differentialquotienten angedeutet, daß außer U bzw. N auch das Volumen V des Metalles festzuhalten ist, welches neben N und U zur makroskopischen Definition des Zustandes gegeben sein muß.

Man definiere Temperatur und Druck aus der thermodynamischen Beziehung

$$T ds = du + p dv, \quad (3.16)$$

wo die kleinen Buchstaben auf die Masseneinheit hinweisen, als welche wir das Elektron selbst wählen können; u wird dann identisch mit unserem früheren E_m , und es gilt:

$$U = Nu, \quad S = Ns, \quad V = Nv$$

sowie

$$N du = dU - u dN, \quad N ds = dS - s dN \text{ usw.}$$

Die Beziehung (3.16) geht daraufhin über in

$$T dS = dU + p dV - \zeta dN, \quad (3.16 a)$$

mit der GIBBSschen Abkürzung für das Potential der Masseneinheit („freie Energie bei gegebenem Druck“):

$$\zeta = u - Ts + pv. \quad (3.17)$$

Aus (3.15) und (3.16 a) folgt nun:

$$\alpha = -\frac{\zeta}{kT}, \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (3.18)$$

Einsetzen in (3.10) ergibt

$$f = \frac{1}{e^{(\bar{E} - \zeta)/kT} + 1}. \quad (3.19)$$

(3.19) ist die definitive Form der von uns gesuchten FERMISchen Verteilungsfunktion.

Es ist nun leicht, die makroskopisch beobachtbaren Größen N und U zu berechnen oder eigentlich: Aus N und U die Temperatur T und das thermodynamische Potential ζ zu bestimmen. Da f_i die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung der i ten Zelle mit *einem* Elektron angibt, und da wir $G = 2$ Arten von Elektronen je nach der Spinrichtung zu unterscheiden haben, so wird

$$N = G \cdot \sum_i f_i = G \cdot \sum_i \frac{1}{1 + e^{\alpha + \beta E_i}}; \quad U = G \cdot \sum_i E_i f_i = G \cdot \sum_i \frac{E_i}{1 + e^{\alpha + \beta E_i}}, \quad (3.20)$$

wo die α und β die frühere Bedeutung aus (3.18) haben.

Nummehr kann man auch die Entropie des Makrozustandes aus (3.12) ausrechnen. Mit Benutzung des BOLTZMANNschen Prinzips und Hinzufügung des Faktors G erhält man aus (3.12):

$$\frac{S}{k} - \alpha N - \beta U = G \cdot \sum_i \log(1 + e^{-(\alpha + \beta E_i)}). \quad (3.21)$$

Durch Differentiation von (3.21) nach α und β ergeben sich wieder die Gleichungen (3.20). Außerdem läßt sich noch eine interessante Folgerung hinsichtlich der *Zustandsgleichung* ziehen. Die linke Seite von (3.21) ist nach (3.18) gleich

$$\frac{1}{kT} (ST + \zeta N - U) = \frac{N}{kT} (sT + \zeta - u),$$

und dies bedeutet, vermöge der Definition von ζ in (3.17)

$$\frac{N}{kT} p v = \frac{pV}{kT}, \quad (3.22)$$

wobei sich wie in (3.16) die kleinen Buchstaben v, s, u auf die Masseneinheit, die großen V, S, U auf das gesamte Gas beziehen. Aus (3.21) folgt also

$$\frac{pV}{kT} = G \cdot \sum_i \log(1 + e^{-(\alpha + \beta E_i)}). \quad (3.23)$$

Hieraus kann man auf die Abweichung des entarteten Gases von der klassischen Zustandsgleichung schließen. Wir werden darauf am Ende dieser Ziffer zurückkommen.

Jetzt machen wir den Übergang zum Kontinuum, wobei wir die Dichte der i -Zustände durch $d\Phi$ [Gleichung (2.2)] messen. Aus (2.20) ergibt sich dann als Elektronenzahl n und Energieinhalt \bar{U} der Volumeneinheit

$$n = \frac{N}{V} = \frac{G}{V} \int f d\Phi, \quad \bar{U} = \frac{U}{V} = \frac{G}{V} \int E f d\Phi, \quad (3.24)$$

mit dem in (3.19) definierten FERMISchen Werte von f .

b) Entartungskriterium. Statt (3.19) schreiben wir auch

$$f = \frac{1}{\frac{1}{A} \cdot e^{\frac{E}{kT}} + 1}, \quad A = e^{\frac{\zeta}{kT}} = e^{-\alpha}. \quad (3.25)$$

(3.25) geht für *kleine Werte von A* in die MAXWELLSche Verteilungsfunktion

$$f = A \cdot e^{-\frac{E}{kT}}, \quad A \rightarrow 0, \quad (3.25a)$$

des einatomigen Gases über. Wir interessieren uns hier aber für große Werte von A und stellen (3.19) bzw. (3.25) für diesen Fall durch Abb. 3 dar.

Der charakteristische Punkt dieser Abbildung ist derjenige Abszissenwert, wo der Nenner von (3.19) gleich 2 wird („Halbwertsordinate“ von f), also

$$E = \zeta = kT \log A. \tag{3.26}$$

Für kleinere oder größere Werte von E wird f merklich gleich 1 oder 0; Abb. 3 zerlegt sich also in einen horizontalen Ast und einen steilen Abfall, der sich um die Stelle $E = \zeta$ herum gruppiert und MAXWELLSchen Charakter hat. Der Abfall ist um so steiler, je kleiner T wird. Für hinreichend kleines T (hinreichend großes A) wird der Abfall abrupt und wir erhalten als Grenzfall Abb. 1. Die thermodynamische Bedeutung der dort eingeführten „Grenzenergie“ \bar{E} ist durch die Beziehung $\bar{E} = \zeta$ aufgeklärt (genauer gesagt, $\bar{E} = \zeta_0$, wo ζ_0 den Wert von ζ für $T \rightarrow 0$ bedeutet). Im folgenden werden wir in der Regel ζ bzw. ζ_0 statt des früheren \bar{E} schreiben. Durch die gestrichelte Kurve der Abb. 3 wird der Typus von $-df/dE$ („Zackenfunktion“ oder „ δ -Funktion“) angedeutet. Der Flächeninhalt dieser Kurve ist $f_0 - f_\infty = 1$.

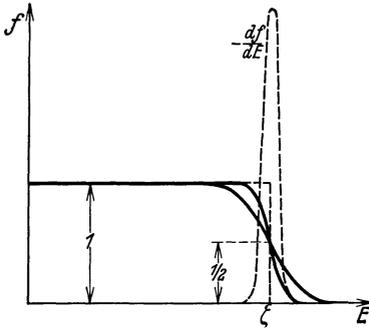


Abb. 3. Verlauf von f für verschiedene Werte von T . Die Rechtecksform entspricht dem Werte $T=0$. Die punktierte Kurve für $-df/dE$ gehört zu der steileren der beiden f -Kurven.

Während wir es in voriger Ziffer mit *vollständiger Entartung* zu tun hatten, haben wir jetzt in dem Abfall der Verteilungsfunktion einen Übergang zum klassischen Verhalten. Das *Entartungskriterium* ist zunächst durch

$$A \gg 1 \tag{3.27}$$

gegeben, während

$$A \ll 1$$

nach (3.25a) auf die klassische Maxwellverteilung und von da aus auf eine Energieverteilung proportional mit T [Gleichung (2.10a)] führt.

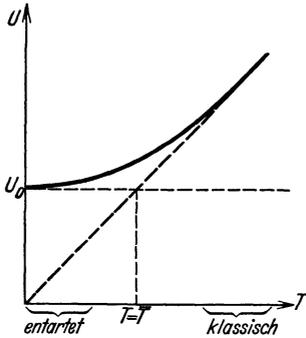


Abb. 4. Energieinhalt der Volumeneinheit eines Metalls als Funktion der Temperatur. U_0 = Nullpunktsenergie. Bei hoher Temperatur Übergang in das klassische Verhalten.

Tragen wir also in Abb. 4 den Energieinhalt der Volumeneinheit $\bar{U} = nE_m$ als Funktion der Temperatur auf, so erhalten wir im Gebiete tiefer Temperaturen, $A \gg 1$, eine horizontale Gerade $\bar{U} = U_0$, dagegen im Gebiete hoher Temperaturen, $A \ll 1$, einen Anstieg proportional mit T . Gegenwärtig steht die Grenze zwischen beiden Gebieten zur Diskussion. Das Kriterium (3.27) läßt sich zunächst mit Rücksicht auf Gleichung (3.26) und Abb. 3 folgendermaßen schreiben und deuten:

$$\log A = \frac{\zeta}{kT} \gg 1, \quad \text{oder} \quad kT \ll \zeta, \tag{3.28}$$

die Breite des MAXWELLSchen Abfalls der Verteilungskurve, welche von der Größenordnung kT ist, soll klein sein gegen die Grundlinie des FERMISchen Rechtecks ζ (früher \bar{E} genannt).

Wir können daraufhin eine „Grenztemperatur der Entartung“ \bar{T} definieren

$$k\bar{T} = \zeta \tag{3.29}$$

derart, daß für $T \ll \bar{T}$ volle Entartung, für $T \gg \bar{T}$ ideale klassische Statistik herrscht. Nehmen wir als Beispiel den Fall von Silber mit $\zeta = 8,5 \cdot 10^{-12}$ erg

(vgl. S. 338), so folgt wegen $h = 1,37 \cdot 10^{-16}$ erg/grad rund $\bar{T} = 60000^\circ$. Für andere Metalle ergeben sich Zahlen derselben Größenordnung. Wir können sagen: *Das Elektronengas ist für alle Metalle unterhalb ihres Schmelzpunktes hochgradig entartet.*

Zur genaueren Diskussion des Kriteriums (3.28) gehen wir aus von Gleichung (3.24), welche mit Rücksicht auf (2.8) lautet

$$n = 4\pi \frac{G}{h^3} \int_0^\infty f p^2 dp. \quad (3.30)$$

Es ist aber

$$p^2 dp = \frac{1}{2} (2m)^{3/2} E^{1/2} dE. \quad (3.31)$$

Führen wir sogleich eine partielle Integration¹ nach E aus, so entsteht aus (3.30)

$$\frac{n h^3}{2\pi G} = - (2m)^{3/2} \frac{2}{3} \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial E} E^{3/2} dE. \quad (3.32)$$

Da im Sinne von Abb. 3 (punktierte Kurve):

$$\frac{\partial f}{\partial E} = 0 \quad \text{für} \quad E \neq \zeta \quad \text{und} \quad - \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial E} dE = 1, \quad (3.33)$$

wird die rechte Seite von (3.32) in erster Näherung gleich

$$\frac{2}{3} (2m\zeta)^{3/2}.$$

Mit Rücksicht auf (3.26) kann also (3.32) geschrieben werden

$$(\log A)^{3/2} = \frac{3n h^3}{4\pi G} (2mkT)^{-3/2},$$

und unser Entartungskriterium (3.28) geht unter Weglassung unwesentlicher Zahlenfaktoren über in:

$$\frac{n h^3}{(2mkT)^{3/2}} \gg 1. \quad (3.34)$$

Die linke Seite von (3.34) zeigt, daß die Entartung begünstigt wird durch *große Werte von n* (dichte Packung), *kleines m* (Elektronengas) und *niedrige Temperaturen*.

c) Gesamtenergie, spezifische Wärme, Druck des Fermigases. Wir müssen die Bestimmung von n und \bar{U} aus (3.24) einen Schritt weiter führen. Im Anschluß an (3.30) bis (3.32) hat man

$$n = \frac{2}{3} C \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial E} E^{3/2} dE, \quad \bar{U} = \frac{2}{5} C \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial E} E^{5/2} dE, \quad C = -2\pi \frac{G}{h^3} (2m)^{3/2}. \quad (3.35)$$

Nach (3.19) wird

$$f = \frac{1}{e^\varepsilon + 1}, \quad \varepsilon = \frac{E - \zeta}{kT}, \quad \frac{\partial f}{\partial E} dE = \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon, \\ - \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = \frac{e^\varepsilon}{(e^\varepsilon + 1)^2} = \frac{e^{-\varepsilon}}{(e^{-\varepsilon} + 1)^2} = \text{gerade Funktion von } \varepsilon. \quad (3.36)$$

¹ Wir schließen uns hier an die noch öfter zu nennende Arbeit von L. NORDHEIM (Ann. d. Phys. Bd. 9, S. 607 u. 641. 1931) an, der in Ziff. 11 den systematischen Vorteil dieser partiellen Integration allgemein betont.

Um die Integrale (3.35) auszuwerten, betrachten wir zunächst das allgemeinere Integral

$$L = \int_{-\omega}^{\infty} F(\varepsilon) \cdot \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \cdot d\varepsilon, \quad \omega = \frac{\zeta}{kT}. \quad (3.37)$$

Indem wir $F(\varepsilon)$ in eine TAYLORSche Reihe an der charakteristischen Stelle $\varepsilon = 0$ entwickeln:

$$F(\varepsilon) = F(0) + F'(0) \cdot \varepsilon + F''(0) \cdot \frac{\varepsilon^2}{2} + \dots, \quad (3.38)$$

erhalten wir

$$L = F(0) \cdot L_0 + F'(0) \cdot L_1 + F''(0) \cdot L_2 + \dots \quad (3.39)$$

mit den Abkürzungen

$$L_0 = \int_{-\omega}^{\infty} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon, \quad L_1 = \int_{-\omega}^{\infty} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \cdot \varepsilon d\varepsilon, \quad L_2 = \frac{1}{2} \int_{-\omega}^{\infty} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \cdot \varepsilon^2 d\varepsilon. \quad (3.40)$$

Zunächst ist

$$L_0 = -1, \quad \text{wegen } f(-\omega) = 1, \quad f(\infty) = 0.$$

Die untere Grenze $-\omega$ wird für die Berechnung von L_1 und L_2 durch $-\infty$ ersetzt werden, was soviel bedeutet wie volle Entartung. Dann wird

$$L_1 = 0,$$

weil (s. oben) $\varepsilon \frac{\partial f}{\partial \varepsilon}$ eine ungerade Funktion von ε ist; entsprechend ist

$$\begin{aligned} -L_2 &= \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^2 \cdot e^{-\varepsilon}}{(1 + e^{-\varepsilon})^2} d\varepsilon = \int_0^{\infty} \varepsilon^2 (e^{-\varepsilon} - 2e^{-2\varepsilon} + 3e^{-3\varepsilon} + \dots) d\varepsilon \\ &= 2 \left(1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} + \dots \right) = \frac{\pi^2}{6}. \end{aligned}$$

Hiermit geht (3.39) über in

$$L = - \left(F(0) + \frac{\pi^2}{6} \cdot F''(0) + \dots \right). \quad (3.41)$$

Um dies auf die Berechnung von n in (3.35) anzuwenden, betrachten wir die Funktion

$$F(\varepsilon) = E^{3/2} = (\zeta + kT \cdot \varepsilon)^{3/2}.$$

Wir haben dann

$$F(0) = \zeta^{3/2}, \quad F''(0) = \frac{3}{4} \left(\frac{kT}{\zeta} \right)^2 \cdot \zeta^{3/2}.$$

Machen wir entsprechend in der zweiten Gleichung (3.35)

$$F(\varepsilon) = E^{5/2},$$

so wird

$$F(0) = \zeta^{5/2}, \quad F''(0) = \frac{15}{4} \left(\frac{kT}{\zeta} \right)^2 \cdot \zeta^{5/2}.$$

Infolgedessen nach (3.35) und (3.41)

$$\left. \begin{aligned} n &= -\frac{2}{3} C \cdot \zeta^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\zeta} \right)^2 + \dots \right), \\ \bar{U} &= -\frac{2}{5} C \cdot \zeta^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\zeta} \right)^2 + \dots \right). \end{aligned} \right\} \quad (3.42)$$

Durch Division folgt

$$\bar{U} = \frac{3}{5} n \zeta \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\zeta} \right)^2 + \dots \right\}. \quad (3.43)$$

Andererseits berechnet man aus der ersten Gleichung (3.42) durch Gleichsetzen der Ausdrücke von n für $T = 0$ und $T = T$:

$$\left(\frac{\zeta}{\zeta_0}\right)^{3/2} = 1 - \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\zeta}\right)^2, \quad \zeta = \zeta_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\zeta_0}\right)^2\right). \quad (3.44)$$

Einsetzen in (3.43) ergibt

$$\bar{U} = \frac{3}{5} n \zeta_0 \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\zeta_0}\right)^2\right). \quad (3.45)$$

Der erste Term rechts ist unser früheres $U_0 = n E_m$ aus (2.10); wir schreiben daher:

$$\bar{U} = U_0 + \frac{\gamma}{2} T^2, \quad \gamma = \frac{\pi^2 k^2}{2} \cdot \frac{n}{\zeta_0}. \quad (3.46)$$

Die spezifische Wärme der Elektronen verschwindet hiernach nicht, wie bei voller Entartung (vorige Ziffer), sondern wird (pro Volumeneinheit berechnet) gleich

$$c_v = \frac{d\bar{U}}{dT} = \gamma \cdot T. \quad (3.47)$$

Die Gleichungen (3.46) und (3.47) lassen eine einfache Deutung auf Grund der Abb. 5 zu: Der temperaturabhängige Bestandteil der Energie kommt dadurch zustande, daß eine gewisse Zahl ν von Elektronen, die bei tiefer Temperatur durch die schraffierte obere Ecke des FERMISCHEN Rechtecks dargestellt werden, derart verschoben wird, daß sie nunmehr das untere schraffierte Gebiet ausfüllen. Die fraglichen Gebiete sind in grober Näherung Dreiecke¹ von der Höhe $\frac{1}{2}$ und der Grundlinie $4kT$; ihr Inhalt mißt die Elektronenzahl ν und ist gleich kT . Andererseits ist der Inhalt des Rechtecks, das zur Elektronenzahl n gehört, gleich $\zeta \cdot 1$. Wir haben also die Proportion

$$\nu : n = kT : \zeta, \quad \nu = kT \cdot \frac{n}{\zeta}.$$

Der mittlere Energiezuwachs dieser ν Elektronen, vom Schwerpunkt des oberen zum Schwerpunkt des unteren Dreiecks gerechnet, ist gleich $\frac{8}{3} kT$. Daher wird der ganze Energiezuwachs

$$\frac{8}{3} kT \nu = \frac{8}{3} (kT)^2 \frac{n}{\zeta}.$$

Dies entspricht dem Glied $\frac{\gamma}{2} T^2$ in (3.46) (auch annähernd bezüglich des Zahlenfaktors, da $\frac{8}{3} \cong \frac{\pi^2}{4}$ ist) und führt daher, ebenso wie (3.47), zu einer mit T proportionalen spezifischen Wärme. Von dem klassischen Wert der spezifischen Wärme, welche pro Volumeneinheit durch $\frac{3}{2} k n$ gegeben wäre, weicht unser Wert größenordnungsmäßig ab um den Faktor

$$\frac{kT}{\zeta} = \frac{T}{T},$$

wo \bar{T} die in (3.29) definierte Grenztemperatur der Entartung bedeutet. Mit $T = 300^\circ$ und $\bar{T} = 60000^\circ$ (vgl. oben) erhält man also für diesen Faktor $\frac{1}{200}$.

¹ Die von der Wendetangente an die Fermikurve ausgeschnittenen Dreiecke haben die Grundlinie $2kT$. Wir benutzen, um den überschießenden Flächen Rechnung zu tragen, statt der Wendetangente die Sehne von halber Steilheit, die also auf den horizontalen Asymptoten die Längen $4kT$ abschneidet.

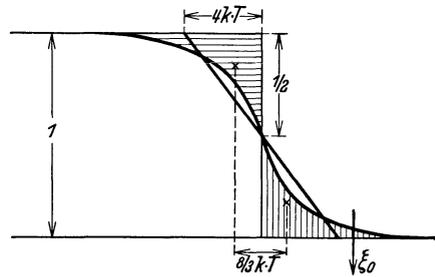


Abb. 5. Erläuterung zum Gesetz der spezifischen Wärme des entarteten Gases. Die Elektronen im waagrecht schraffierten Gebiet gehen bei der Temperatur T in das senkrecht schraffierte Gebiet über. Am rechten Ende der Abbildung ist die für den Richardsonseffekt maßgebende Grenzgeschwindigkeit ξ_0 angedeutet.

Ebenso wie die Energie U haben wir den Druck p gegen früher durch eine zweite Näherung zu ergänzen. Zunächst schließt man aus der allgemeinen Zustandsgleichung (3.23) durch Übergang zum kontinuierlichen Spektrum, ähnlich wie in (3.24) [vgl. auch (3.30), (3.31)]:

$$\begin{aligned} \frac{pV}{kT} &= G \int \log(1 + e^{-(\alpha + \beta E)}) d\Phi \\ &= 2\pi GV (2m)^{3/2} \int_0^\infty \log(1 + e^{-(\alpha + \beta E)}) \cdot E^{1/2} dE. \end{aligned}$$

Hieraus durch partielle Integration:

$$\frac{pV}{kT} = \frac{2}{3} \cdot 2\pi\beta GV (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{e^{-(\alpha + \beta E)}}{1 + e^{-(\alpha + \beta E)}} \cdot E^{3/2} dE. \quad (3.48)$$

Indem wir zum Phasenelement $d\Phi$ zurückgehen, können wir hierfür kürzer schreiben:

$$\frac{pV}{kT} = \frac{2}{3} \beta G \int E f d\Phi,$$

oder mit Rücksicht auf (3.24) und (3.18)

$$p = \frac{2}{3} \bar{U}. \quad (3.49)$$

Wir haben also auch jetzt den aus der gewöhnlichen Gastheorie bekannten Zusammenhang zwischen Druck und Energie, der uns bereits in (2.11) entgegentrat. Einsetzen des Wertes von \bar{U} aus (3.46) liefert

$$p = p_0 + \frac{\delta}{2} T^2, \quad p_0 = \frac{2}{3} U_0, \quad \delta = \frac{2}{3} \gamma. \quad (3.50)$$

p_0 ist identisch mit dem Nullpunktsdruck nach (2.11); $\delta \cdot T$ ist der „Spannungskoeffizient“, der also nicht wie in der gewöhnlichen Gastheorie konstant ist, sondern für $T = 0$ verschwindet. Gleichung (3.50) ist die um ein Glied korrigierte Zustandsgleichung unseres nicht völlig entarteten Gases.

4. Richardsoneffekt¹. Wie wir bereits am Ende von Ziff. 4 bemerkten, setzen wir bis auf weiteres voraus, daß eine Anzahl Elektronen völlig frei im Metall beweglich sind. Wir können z. B. annehmen, daß dies bei allen Elektronen außerhalb von abgeschlossenen Schalen der Fall ist, während die in abgeschlossenen Schalen befindlichen Elektronen an ihre Metallatome gebunden gedacht sind (vgl. Ziff. 13).

Die „freien“ Elektronen sind nicht an einzelne Atome, wohl aber an das Gitter als Ganzes gebunden — ebenso wie die äußeren Elektronen eines Moleküls nicht den einzelnen zum Molekül vereinigten Atomen zuzuordnen sind, sondern dem Molekül als Ganzem.

Die S. 338 genannte Austrittsarbeit W bezeichnet zugleich die Bindungsenergie dieser „freien“ Elektronen an das Metallgitter². Die kinetische Energie des Elektrons nimmt beim Austritt aus dem Metall um W ab, beim Eintritt in das Metall um W zu. W gibt daher zugleich an, um wieviel die *mittlere potentielle Energie* des Elektrons im Innern *tiefer* liegt als seine potentielle Energie im Äußeren, die wir als Nullniveau der potentiellen Energie nehmen können (vgl. Abb. 6).

¹ In Ziff. 18 wird gezeigt, daß der Einfluß der Potentialfelder der Metallatome auf den Richardsoneffekt praktisch verschwindet. Die in dieser Ziffer entwickelte Theorie gilt also auch, wenn die Metallelektronen nicht völlig frei sind.

² Wir bemerken sogleich, daß W nur für völlig freie Elektronen einen definierten Sinn hat (vgl. Ziff. 15 und 20).

Im Richardsoneffekt können nur diejenigen Elektronen das Metall verlassen, die eine genügende Geschwindigkeit senkrecht gegen die Oberfläche besitzen. Sei x die Normale zur Oberfläche, so gibt es also eine untere Grenze ξ_0 für die ξ -Komponente der Geschwindigkeit derart, daß nur Elektronen mit $\xi > \xi_0$ die Potentialschwelle W überwinden können. Die Definition von ξ_0 ist

$$W = \frac{m}{2} \xi_0^2. \quad (4.1)$$

Abb. 5 erläutert, daß solche Elektronen nur am äußersten Ende des MAXWELLSchen Teiles der Verteilungsfunktion vorkommen können. Für $T = 0$ (Rechteckform der Verteilungskurve) fehlen sie gänzlich, da (vgl. S. 338) jedenfalls $W > \zeta_0$ (größer als die Grenzenergie $\bar{E} = \zeta_0$ bei $T = 0$) ist; ihre Zahl wächst mit der Temperatur, ist aber auch bei den im thermischen Effekt vorkommenden Höchsttemperaturen (einige tausend Grad) immer noch relativ klein. Da wir aus unserem Entartungskriterium in (3.29) eine erheblich höhere Grenztemperatur \bar{T} berechnet haben, sind wir berechtigt, auch im Richardsoneffekt das Elektronengas als im wesentlichen entartet zu behandeln.

Wir fragen nach dem Ladungstransport pro Zeiteinheit durch die Einheit der Oberfläche $x = 0$ und bezeichnen denselben als „Sättigungsstrom“ J . Das räumliche Volumen, von dem aus die Elektronen unsere Oberflächeneinheit erreichen können, ist $V = 1 \cdot \xi$ mit $\xi \geq \xi_0$. Wir haben also

$$J = eG \int \xi f d\Phi_1, \quad (4.2)$$

wo nach (3.19) und (2.2) zu setzen ist

$$f = \frac{1}{e \frac{E - \zeta}{kT} + 1}, \quad d\Phi_1 = \left(\frac{m}{h}\right)^3 d\xi d\eta d\zeta. \quad (4.3)$$

$d\Phi_1$ bedeutet also das (durch h^3 dividierte) Phasenelement für die Volumeneinheit $V = 1$ und entsteht aus (2.2) durch Weglassen des Faktors V . Statt η, ζ führen wir Polarkoordinaten ϱ, φ ein. Aus (4.2) ergibt sich (die Integration nach φ liefert 2π):

$$J = 2\pi eG \left(\frac{m}{h}\right)^3 \int_{\xi_0}^{\infty} \xi d\xi \int_0^{\infty} f \varrho d\varrho. \quad (4.4)$$

Dies ist (abgesehen von dem konstanten Faktor) der ursprüngliche Ansatz von RICHARDSON, mit dem Unterschiede, daß er für f die MAXWELLSche Verteilungsfunktion benutzte. Unser f lautet nach (4.3)

$$f = \left\{ e^{\gamma(\xi^2 + \varrho^2) - \frac{\zeta}{kT}} + 1 \right\}^{-1} = \left\{ \frac{1}{B} \cdot e^{\gamma \xi^2} + 1 \right\}^{-1} \quad (4.5)$$

mit den Abkürzungen

$$\gamma = \frac{m}{2kT}, \quad B = e^{-\gamma \varrho^2 + \frac{\zeta}{kT}}. \quad (4.6)$$

Einsetzen in (4.4) ergibt nach Umkehrung der Integrationsfolge

$$J = 2\pi eG \left(\frac{m}{h}\right)^3 \int_0^{\infty} J_e \varrho d\varrho, \quad (4.7)$$

$$J_e = \int_{\xi_0}^{\infty} \left(\frac{1}{B} \cdot e^{\gamma \xi^2} + 1 \right)^{-1} \xi d\xi. \quad (4.8)$$

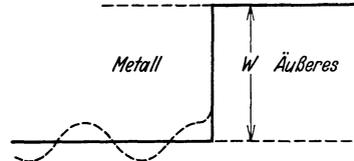


Abb. 6. Schematische Darstellung des Verlaufs der potentiellen Energie des Elektrons am Rande des Metalls. Der ausgezogene Linienzug entspricht der Annahme freier Elektronen; die punktierte Linie deutet schematisch die Wirkung der Potentialfelder der Metallionen an.

Das letzte Integral läßt sich exakt ausführen: Man setze

$$u = e^{\gamma \xi^2}, \quad u_0 = e^{\gamma \xi_0^2},$$

dann wird

$$\begin{aligned} \xi d\xi &= \frac{1}{2\gamma} \cdot \frac{du}{u}, & J_e &= \frac{1}{2\gamma} \int_{u_0}^{\infty} \frac{du}{u} \cdot \frac{B}{u+B} = \frac{1}{2\gamma} \int_{u_0}^{\infty} du \left(\frac{1}{u} - \frac{1}{u+B} \right) \\ & & &= \frac{1}{2\gamma} \log \frac{u_0+B}{u_0} = \frac{1}{2\gamma} \log (1 + B \cdot e^{-\gamma \xi_0^2}). \end{aligned}$$

Um hierin die Abhängigkeit von ϱ zum Ausdruck zu bringen, schreiben wir mit Rücksicht auf (4.6) und (4.1)

$$J_e = \frac{1}{2\gamma} \log(1 + C \cdot e^{-\gamma \varrho^2}), \quad (4.9)$$

$$C = e^{-\gamma \xi_0^2 + \frac{\zeta}{kT}} = e^{-\frac{W-\zeta}{kT}} = e^{-\frac{w}{kT}}. \quad (4.10)$$

Wir nennen

$$w = W - \zeta \quad (4.11)$$

die *effektive Austrittsarbeit* (im Gegensatz zur „wahren“ Austrittsarbeit W). Da erfahrungsgemäß w von der Größe einiger Volt, dagegen kT z. B. bei 1000° abs. von der Größenordnung $1/10$ Volt ist, so wird C eine kleine Zahl. Wir können also (4.9) vereinfachen zu:

$$J_e = \frac{1}{2\gamma} \cdot C \cdot e^{-\gamma \varrho^2}. \quad (4.12)$$

Einsetzen in (4.4) ergibt

$$J = \frac{\pi e}{\gamma} C G \left(\frac{m}{h} \right)^3 \int_0^{\infty} e^{-\gamma \varrho^2} \cdot \varrho d\varrho = \frac{\pi e}{2\gamma^2} C G \left(\frac{m}{h} \right)^3$$

oder, wegen der Bedeutung von γ und C , Gleichung (4.6) und (4.10),

$$J = \frac{2\pi e m}{h^3} \cdot G (kT)^2 \cdot e^{-\frac{w}{kT}}. \quad (4.13)$$

Dies ist (vorbehaltlich einer geringfügigen, in Ziff. 18 diskutierten wellenmechanischen Verfeinerung) unsere Darstellung des Sättigungsstromes im Richardson-Effekt. Wesentlich ist darin die durch den Exponentialfaktor gegebene Temperaturabhängigkeit, neben der der Faktor T^2 experimentell schwer nachzuweisen ist. Gleichung (4.13) wurde schon vor der FERMISchen Statistik von DUSHMAN, SCHOTTKY, v. LAUE (abgesehen von dem Faktor G) aus thermodynamischen Betrachtungen abgeleitet (Gleichgewicht zwischen der äußeren Elektronenatmosphäre und dem inneren Elektronengas unter Annahme *verschwindender* spezifischer Wärme des letzteren). Dagegen war die ursprüngliche, von RICHARDSON aus der klassischen Kinetik abgeleitete Formel von (4.13) verschieden. Wir finden sie im Anschluß an das Vorhergehende folgendermaßen:

Indem wir unter f jetzt die Maxwellverteilung verstehen,

$$f = A \cdot e^{-\frac{E}{kT}} = A \cdot e^{-\gamma(\xi^2 + \varrho^2)},$$

und den quantentheoretischen Faktor G/h^3 unterdrücken (er würde bei der Berechnung von A später ohnehin herausfallen), schreiben wir statt (4.4)

$$J = 2\pi e m^3 \cdot A \int_{\xi_0}^{\infty} e^{-\gamma \xi^2} \xi d\xi \int_0^{\infty} e^{-\gamma \varrho^2} \varrho d\varrho$$

und erhalten durch Ausführung der Integrationen

$$J = \frac{2\pi e m^3 A}{(2\gamma)^2} \cdot e^{-\gamma \xi_0^2}$$

oder wegen der Bedeutung von γ und W :

$$J = 2\pi e m (kT)^2 A \cdot e^{-\frac{W}{kT}}. \quad (4.14)$$

Hier ist für A der Wert einzusetzen

$$A = \frac{n}{(2\pi m k T)^{3/2}},$$

der in bekannter Weise mit dem soeben benutzten Ansatz für f und für das Phasenelement $d\Phi_1$ aus der Forderung folgt

$$n = \int f d\Phi_1.$$

Einsetzen von A in (4.14) liefert die *ursprüngliche Formel von RICHARDSON*

$$J = \frac{en}{\sqrt{2\pi m}} (kT)^{1/2} \cdot e^{-\frac{W}{kT}}. \quad (4.15)$$

Wie schon bei (4.13) bemerkt, ist die Temperaturabhängigkeit mit $T^{1/2}$ (früher T^2) neben dem Exponentialfaktor schwer zu prüfen. Wesentlich ist die verschiedene Bedeutung des Exponenten von e in (4.13) und (4.15): Nach (4.15) bedeutet der experimentell festzustellende Exponent die „wahre“ Austrittsarbeit, nach (4.13) die „effektive“

$$w = W - \zeta. \quad (4.16)$$

Um den Unterschied beider zu veranschaulichen, ersetzen wir ζ nach (2.11) durch den Binnendruck p_0 der Elektronen:

$$\zeta = \bar{E}, \quad p_0 = \frac{2}{5} n \cdot \bar{E}, \quad \zeta = \frac{5}{2} \frac{p_0}{n}.$$

Wir können uns also vorstellen, daß der Austritt der Elektronen durch den Binnendruck erleichtert und die Austrittsarbeit von ihrem wahren Werte W auf w reduziert wird.

RICHARDSON hat experimentell nachgewiesen, daß die emittierten Elektronen *außerhalb des Metalls* in MAXWELLScher Weise verteilt wird. Wir wollen dies an unseren Formeln bestätigen, obgleich es nach unserer Abb. 5 (rechtes Ende derselben für $\xi > \xi_0$) evident ist. Den von RICHARDSON ursprünglich daraus gezogenen Schluß, daß die Elektronen dann auch *innerhalb des Metalls* maxwellisch verteilt seien, brauchen wir deshalb natürlich nicht mitzumachen.

Beim Austritt aus dem Metall wird das Elektron verzögert durch eine rücktreibende Kraft K_x , wobei

$$\int K_x dx = W$$

ist, das Integral erstreckt über die Grenzschicht. Durch Integration der Verzögerungsgleichung

$$m \dot{\xi} = -K_x$$

erhält man

$$\frac{m}{2} \xi'^2 - \frac{m}{2} \xi^2 = -W,$$

wo sich ξ' auf das Äußere, ξ auf das Innere des Metalls bezieht. Bedeutet E' die kinetische Energie im äußeren, E diejenige im innern, so gilt also auch

$$E = E' + W, \quad e^{\frac{E-\zeta}{kT}} = e^{\frac{E'+w}{kT}}.$$

Es war aber

$$e^{\frac{w}{kT}} \gg 1,$$

also gilt um so mehr

$$e^{\frac{E'+w}{kT}} \gg 1.$$

Man kann daher die Fermifunktion für alle austretenden Elektronen $E' \geq 0$ entwickeln und erhält

$$f = \frac{1}{e^{\frac{E'+w}{kT}} + 1} = A' \cdot e^{-\frac{E'}{kT}} (1 - \dots), \quad A' = e^{-\frac{w}{kT}} \ll 1,$$

also in der Tat eine merklich MAXWELLSche Verteilung.

Dieselbe effektive Austrittsarbeit w wie im Richardsoneffekt tritt naturgemäß auch auf in dem EINSTEINSchen Gesetz des (normalen) Photoeffektes an Metallen:

$$\frac{m}{2} v^2 = h\nu - w$$

und stellt somit die rote Grenzfrequenz desselben dar:

$$h \cdot \nu_{\text{rot}} = w.$$

Ferner bestimmt die Differenz der w für zwei Metalle 1 und 2, wie in (1.5) angegeben wurde und in Ziff. 20 näher ausgeführt werden wird, die *Voltadifferenz*.

5. Elektrische und thermische Leitfähigkeit¹. a) Ansatz für die Verteilungsfunktion. Wir betrachten ein homogenes Leiterstück, das in der x -Richtung von einem elektrischen Strome J und im allgemeinen auch von einem thermischen Strome Q durchflossen sei. Es wirke also in dieser und nur in dieser Richtung ein elektrisches Feld F und sei außerdem im allgemeinen ein Temperaturgefälle $\partial T/\partial x$ vorhanden. Ist wieder ξ die Geschwindigkeitskomponente der Elektronen in der x -Richtung und $v^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$, so wird

$$J = eG \int \xi f d\Phi, \quad Q = \frac{mG}{2} \int \xi v^2 f d\Phi; \quad (5.1)$$

e ist die Elektronenladung (*negatives* Vorzeichen!), $d\Phi$ das Phasenelement für die Volumeneinheit [in (4.2) $d\Phi_1$ genannt]. f ist hier *nicht* die ursprüngliche FERMISCHE, sondern eine gestörte Verteilungsfunktion. Entsprechend der Symmetrie des Problems setzen wir an:

$$f = f_0 + \xi\chi; \quad (5.2)$$

f_0 (FERMISCHE Verteilung) ist kugelsymmetrisch im Geschwindigkeitsraum (reine Funktion von v); das gleiche nehmen wir von χ an und zeigen im folgenden, daß dies mit den Bedingungen des Problems verträglich ist; im Koordinatenraum ist χ als Funktion von x anzusehen.

Zur Bestimmung der Störung χ haben wir uns auf die BOLTZMANNsche *Stationaritätsbedingung* zu stützen

$$\dot{\xi} \frac{\partial f}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{eF}{m} \frac{\partial f}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} = b - a. \quad (5.3)$$

Die rechte Seite bedeutet die Wirkung der Zusammenstöße der Elektronen mit den Metallionen (eigentlich auch der Elektronen untereinander): b = Anzahl der Elektronen, die in das betrachtete Phasenelement $d\Phi$ pro Zeitelement dt hineingeworfen werden, a = Anzahl der herausgeworfenen Elektronen. Die Berechnung der b und a wird hier zunächst der *klassischen Theorie* von BOLTZMANN bzw. für die Zwecke der Elektronentheorie derjenigen von LORENTZ² entnommen. Es möge aber sogleich auf die Schwierigkeiten hingewiesen werden, die der Übernahme einer solchen Berechnung entgegenstehen:

¹ Vgl. dazu Ziff. 31 bis 44.

² H. A. LORENTZ, *Amsterdamer Akademie*. Januar und März 1905; vgl. auch *Theory of Electrons*, S. 266–273. Teubner 1909.

1. Das Metallion wird in der ursprünglichen Konzeption als harte elastische Kugel von definiertem Radius R betrachtet, die freie Weglänge ist dann $l = \frac{1}{\pi n (R + r)^2}$ ($r =$ Elektronenradius). Bei uns hat eine solche Annahme keinen Sinn mehr, vielmehr muß die Berechnung der freien Weglänge mit Hilfe der Wellenmechanik vorgenommen werden (Ziff. 31–38), einstweilen ist l als zunächst unbekannte Funktion von v und T anzusehen. Dabei betonen wir noch, daß sich die Einführung einer freien Weglänge auf Grund der Wellenmechanik nur für extrem hohe und außerdem mit gewissen Einschränkungen für extrem tiefe Temperaturen rechtfertigen läßt (Ziff. 37, 39 und 43c).

2. Jeder geometrisch mögliche Stoß wird auch als statistisch möglich angesehen. Letzteres bedeutet, daß das Pauliverbot bei den Zusammenstößen außer acht gelassen wird, was für tiefe Temperaturen sicher nicht zulässig ist. Dadurch wird die Gültigkeit der folgenden Formeln auf das Gebiet *hinreichend hoher Temperaturen* eingeschränkt, wo es hinreichend viele freie Plätze für die gestoßenen Elektronen gibt.

Die klassische Berechnung von a und b liefert das Resultat

$$b - a = -\frac{\xi}{l} \cdot v \cdot \chi(v) \quad (5.4)$$

in Übereinstimmung mit der selbstverständlichen Forderung, daß für die ungestörte Verteilung ($\chi = 0, f = f_0$) die Zahlen b und a sich gegenseitig kompensieren müssen. Beim Einsetzen von (5.4) in die Fundamentalgleichung (5.3) darf man auf der linken Seite die ungestörte Verteilung $f = f_0$ benutzen, da die Störung χ klein ist und die *linke* Seite im Gegensatz zur rechten *nicht* verschwindet, wenn man $f = f_0$ setzt. Ferner ist zu berücksichtigen, daß

$$\frac{\partial f_0}{\partial \xi} = m \xi \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (5.5)$$

ist. ξ läßt sich auf diese Weise rechts und links herausheben, womit unser Ansatz (5.2) gerechtfertigt ist, und man erhält

$$\chi(v) = -\frac{l}{v} \left(eF \frac{\partial f_0}{\partial E} + \frac{\partial f_0}{\partial x} \right). \quad (5.6)$$

Nun können wir die Ströme J und Q nach (5.1) ausrechnen. Beim Einsetzen aus (5.2) fällt das Glied mit f_0 heraus, da es unter dem Integralzeichen mit ξ multipliziert erscheint. Andererseits gibt das Glied mit $\xi \chi$ Anlaß zu Integralen mit dem Faktor ξ^2 , der wegen der vorausgesetzten Kugelsymmetrie von χ im Geschwindigkeitsraum durch $v^2/3$ ersetzt werden kann. Man erhält so

$$\left. \begin{aligned} J &= -\frac{e^2 FG}{3} \int v l \frac{\partial f_0}{\partial E} d\Phi - \frac{eG}{3} \int v l \frac{\partial f_0}{\partial x} d\Phi, \\ Q &= -\frac{meFG}{6} \int v^3 l \frac{\partial f_0}{\partial E} d\Phi - \frac{mG}{6} \int v^3 l \frac{\partial f_0}{\partial x} d\Phi. \end{aligned} \right\} \quad (5.7)$$

b) Elektrische Leitung. Beim Problem der *reinen elektrischen Strömung* in einem homogenen, gleichtemperierten Draht ist $\frac{\partial f_0}{\partial x} = 0$, weil die in f_0 eingehenden Parameter ζ und T von x unabhängig sind. Nach (2.8) und (3.31) ist

$$d\Phi = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} dE = \frac{4\pi}{h^3} m^2 v dE. \quad (5.8)$$

$$J = -\frac{4\pi}{3} \frac{e^2 m^2 GF}{h^3} \int_0^\infty v^2 l \frac{\partial f_0}{\partial E} dE. \quad (5.9)$$

Das Integral läßt sich wegen des Zackencharakters von $\partial f_0/\partial E$ (vgl. Abb. 3) auf die Stelle $E = \zeta$ reduzieren; wegen

$$\int \frac{\partial f_0}{\partial E} dE = -1$$

erhält man in erster Näherung:

$$J = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2 m^2 G F}{h^3} \bar{v}^2 \bar{l}, \quad \bar{l} = l(\bar{v}, T). \quad (5.10)$$

Zur Vereinfachung führen wir die Elektronenzahl n nach (2.6) ein:

$$n = \frac{4\pi}{3} G \frac{(2m\bar{E})^{3/2}}{h^3} = \frac{4\pi}{3} G \frac{m^3 \bar{v}^3}{h^3} \quad (5.10a)$$

und erhalten

$$J = \frac{e^2 \bar{l} n}{m \bar{v}} F, \quad (5.11)$$

somit die DRUDESche Formel (1.2)

$$\sigma = \frac{J}{F} = \frac{e^2 \bar{l} n}{m \bar{v}}. \quad (5.12)$$

Der Fortschritt gegenüber DRUDE besteht darin, daß hier \bar{v} in bestimmter Weise, als Grenzgeschwindigkeit der Fermiverteilung, und zwar temperaturunabhängig, definiert ist; die Temperaturabhängigkeit und überhaupt die genauere Definition von \bar{l} bleibt hier ebenso wie bei DRUDE offen. Entnehmen wir \bar{l} aus dem empirisch bekannten σ und rechnen wir wieder ein freies Elektron pro Atom, so ergibt sich für Silber bei Zimmertemperatur:

$$\bar{l} = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm},$$

also sehr erheblich größer als der Atomabstand a , der nur einige Å beträgt. Dieser Umstand möge in vorläufiger Weise darauf hinweisen, daß der die freie Weglänge bestimmende wellenmechanische Streuungsmechanismus von dem klassischen Mechanismus des Zusammenstoßes wesentlich verschieden ist.

c) Wärmeleitung. Wir gehen über zum Wärmestrom Q (genauer gesagt, zu demjenigen Teil des Wärmestromes, der von den Elektronen getragen wird; der Parallelismus zwischen Wärmeleitung und Elektrizitätsleitung zeigt, daß dieser Teil bei Metallen der Hauptteil ist; vgl. dazu Ziff. 42). Handelt es sich um reine Wärmeleitung, so ist $J = 0$. Die mit dem Temperaturgradienten verbundene ungleichförmige Elektronenverteilung ($\frac{\partial f_0}{\partial x} \neq 0$) bedingt aber ein elektrisches Feld F , welches wir aus der ersten Gleichung (5.7) zu entnehmen und in die zweite einzusetzen haben.

Zuvor wollen wir die in (6) vorkommenden Differentiationen nach x durch solche nach E ersetzen. Es ist

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = \frac{\partial f_0}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dx}. \quad (5.13)$$

Da aber f_0 nur von $(E - \zeta)/kT$ abhängt, so wird

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = -\frac{E}{T} \frac{\partial f_0}{\partial E} + \left(\frac{\zeta}{T} - \frac{\partial \zeta}{\partial T} \right) \frac{\partial f_0}{\partial E}. \quad (5.14)$$

Mithin [k ist gleich 1 oder 3, je nachdem es sich um die erste oder zweite Zeile von (5.7) handelt]

$$\int v^k l \frac{\partial f_0}{\partial x} d\Phi = \left(\frac{\zeta}{T} - \frac{\partial \zeta}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \int v^k l \frac{\partial f_0}{\partial E} d\Phi - \frac{m}{2} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \int v^{k+2} l \frac{\partial f_0}{\partial E} d\Phi.$$

Unsere Gleichungen (5.7) lauten also mit $J = 0$:

$$0 = \left(eF + \left(\frac{\zeta}{T} - \frac{\partial \zeta}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right) \int v l \frac{\partial f_0}{\partial E} d\Phi - \frac{m}{2} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \int v^3 l \frac{\partial f_0}{\partial E} d\Phi,$$

$$Q = -\frac{mG}{6} \left(eF + \left(\frac{\zeta}{T} - \frac{\partial \zeta}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right) \int v^3 l \frac{\partial f_0}{\partial E} d\Phi + \frac{m^2}{12} \frac{G}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \int v^5 l \frac{\partial f_0}{\partial E} d\Phi.$$

Setzen wir vorübergehend

$$D = eF + \left(\frac{\zeta}{T} - \frac{\partial \zeta}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial x},$$

so können wir einfacher schreiben:

$$\left. \begin{aligned} 0 &= DK_1 - \frac{m}{2} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} K_3, \\ Q &= -\frac{m}{6} DK_3 + \frac{m^2}{12} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} K_5 \end{aligned} \right\} \quad (5.15)$$

mit der Abkürzung

$$K_i = G \int v^i l \frac{\partial f_0}{\partial E} d\Phi. \quad (5.16)$$

Aus (5.15) folgt durch Elimination von D :

$$Q = \frac{m^2}{12} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{K_1 K_5 - K_3^2}{K_1}. \quad (5.17)$$

Wir wissen bereits aus Ziff. 2, daß Q in *erster Näherung* (für vollkommene Entartung) verschwinden muß. Um dies zu verifizieren, rechnen wir die K in erster Näherung aus. Es ergibt sich wegen des Zackencharakters von $\partial f_0 / \partial E$, wenn wir gemeinsame Faktoren fortlassen und beachten, daß wegen $d\Phi$ zu v^i ein Faktor v hinzukommt:

$$K_1 K_5 - K_3^2 = \dots \bar{l} (\bar{v}^2 \cdot \bar{v}^6 - \bar{v}^4 \cdot \bar{v}^4) = 0.$$

Wir gehen zur *zweiten Näherung* über, setzen in (5.16) $d\Phi$ aus (5.8) ein und erhalten:

$$K_i = C \int_0^\infty F_i \frac{\partial f_0}{\partial E} dE, \quad C = \frac{4\pi}{h^3} G m^2, \quad F_i = v^{i+1} l. \quad (5.18)$$

Wir haben [vgl. (3.36)] diese F_i als Funktionen von $\varepsilon = \frac{E - \zeta}{kT}$ aufzufassen und nach ε in eine TAYLORSche Reihe zu entwickeln:

$$F_i(\varepsilon) = F_i(0) + F_i'(0) \varepsilon + \frac{1}{2} F_i''(0) \varepsilon^2 + \dots$$

Die Integration der K_i läßt sich dann nach (3.41) ausführen und liefert

$$K_i = -C \left\{ F_i(0) + \frac{\pi^2}{6} F_i''(0) \right\}. \quad (5.19)$$

Bei der Bildung des Ausdrucks (5.17) können wir im Nenner die erste Näherung $K_1 = -CF_1(0)$ einsetzen, während wir umgekehrt nach dem vorher Bewiesenen im Zähler diejenigen Glieder fortlassen können, die nur von dieser ersten Näherung herrühren. Es entsteht:

$$Q = -\frac{\pi^2}{72} \frac{m^2}{T} \frac{dT}{dx} \frac{C}{F_1} \{ F_1 F_5'' + F_5 F_1'' - 2F_3 F_3'' \}. \quad (5.20)$$

Hier sind alle F für $\varepsilon = 0$, d. h. für $E = \zeta$, d. h. $v = \bar{v}$ zu nehmen. Wir ersetzen die zweimalige Differentiation nach ε durch eine solche nach v . Wegen

$$\frac{dv}{d\varepsilon} = \frac{kT}{mv} \quad (5.21)$$

kommt

$$F_i'' = \frac{(kT)^2}{m^2 v} \frac{d}{dv} \left(\frac{1}{v} \frac{dF_i}{dv} \right). \quad (5.22)$$

Nach (5.18) sind die F_i gleich dem Produkte von l in eine Potenz von v . Man überzeugt sich aber leicht, daß bei der in (5.22) vorgeschriebenen Differentiation alle Glieder, in denen l einmal oder zweimal differenziert wird, sich in der $\{ \}$ von Gleichung (5.20) gegenseitig kompensieren. Man kann also l als konstant behandeln und erhält nach (5.22)

$$\{ \} = \frac{(k T l)^2}{m^2 v} (24v^5 + 0 - 16v^5) = 8 \left(\frac{k T l}{m} \right)^2 v^4.$$

Unter l und v sind hier und in den folgenden Formeln die für $\varepsilon = 0$ genommenen Werte \bar{l} , \bar{v} zu verstehen. Für den Faktor C/F_1 in (5.20) erhält man sodann aus (5.18)

$$\frac{C}{F_1} = \frac{4 \pi G m^2}{h^3 l v^2}.$$

Setzt man beides in (5.20) ein, so entsteht

$$Q = - \frac{\pi^2}{3} \frac{4 \pi}{3} \frac{G m^2 v^2}{h^3} l k^2 T \frac{dT}{dx}. \quad (5.23)$$

Nun ist die Wärmeleitfähigkeit κ definiert durch den FOURIERSchen Ansatz:

$$Q = -\kappa \frac{dT}{dx}. \quad (5.24)$$

Benutzt man also noch den Wert von n aus (5.10a), so ergibt sich

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} \frac{\bar{l} n}{m \bar{v}} k^2 T. \quad (5.25)$$

Hier haben wir entsprechend unserer Ableitung die Größen l und v wieder überstrichen. Gleichung (5.25) ist, wie FRENKEL¹ bemerkt, identisch mit der bekannten gaskinetischen Beziehung

$$\kappa = \frac{1}{3} l \bar{v} c_v, \quad (5.26)$$

wenn man hier für c_v unseren Wert (3.47) einsetzt.

Division von (5.25) durch (5.12) liefert das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz in der Form

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T. \quad (5.27)$$

Das so erhaltene einfache und universelle Resultat ist dadurch bedingt, daß sich die dem einzelnen Metall individuellen Größen l und n herausgehoben haben. Wesentlich ist dabei ferner, daß bei der Berechnung unserer $\{ \}$ die Ableitungen von l herausfielen.

Unser Ausdruck (5.27) stimmt mit dem DRUDESchen Wert (1.3) überein, nur daß der Zahlenfaktor 3 durch $\pi^2/3 = 3,3$ ersetzt ist, der dem Durchschnitt der Beobachtungen noch besser angepaßt ist als der DRUDESche Faktor 3.

6. Thermoelektrizität, Thomson- und Peltiereffekt². a) Thermokraft. Die Thermokette sei aus zwei Materialien 1 und 2 gebildet (vgl. Abb. 7). Die Temperaturen der Lötstellen seien T' und T'' . Wir betrachten eine offene stromlose Thermokette; Anfang P und Ende Q seien auf gleicher Temperatur T_0 gehalten und mögen aus dem gleichen Material 1 bestehen.

Da die Kette stromlos sein soll, haben wir von der Bedingung $J = 0$ [Gleichung (5.7)] auszugehen. Die hier vorkommende Größe $\partial f_0 / \partial x$ setzt sich

¹ J. FRENKEL, Phys. ZS. d. Sow. Bd. 2, S. 247. 1932.

² Vgl. Ziff. 50, 51.

jetzt aus *zwei* Bestandteilen zusammen, von denen der eine dem Temperaturgradienten, der andere der Inhomogenität des Leiters (Verschiedenheit von ζ) entspricht:

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = \left(\frac{\partial f_0}{\partial T}\right)_\zeta \frac{\partial T}{\partial x} + \left(\frac{\partial f_0}{\partial \zeta}\right)_T \frac{\partial \zeta}{\partial x}. \quad (6.1)$$

Man hat, da f_0 von $E - \zeta$ abhängt,

$$\frac{\partial f_0}{\partial \zeta} = - \frac{\partial f_0}{\partial E}$$

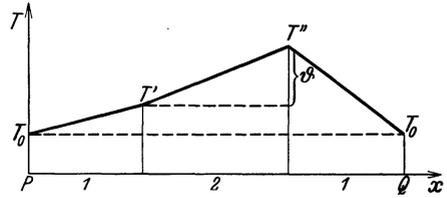


Abb. 7. Verlauf der Temperatur in einer offenen Thermokette.

und entnimmt $\partial f_0 / \partial T$ aus Gleichung (5.14) bei festem ζ . Man erhält so:

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = - \frac{E}{T} \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial T}{\partial x} + \left(\frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right) \frac{\partial f_0}{\partial E}. \quad (6.2)$$

Gleichung (5.7) liefert daher wegen $J = 0$:

$$eF K_1 = \frac{m}{2T} \frac{dT}{dx} K_3 - \left(\frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right) K_1. \quad (6.3)$$

K_1 und K_3 sind die in (5.16) definierten Integrale. Die Größen T , ζ , dT/dx , $d\zeta/dx$ durften vor die Integralzeichen gesetzt werden, da sie zwar von x , aber nicht von der Integrationsvariablen E bzw. v abhängen.

Aus (6.3) entnehmen wir

$$eF = \frac{m}{2T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{K_3}{K_1} - \frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial \zeta}{\partial x} \quad (6.4)$$

und berechnen die Potentialdifferenz zwischen den Enden P und Q (Potential am Punkt Q minus Potential am Punkt P):

$$\Theta = - \int_P^Q F dx. \quad (6.5)$$

Wir zeigen, daß diese „Thermokraft“ Θ in *erster Näherung* verschwindet. Nach (5.19) wird nämlich in *erster Näherung*

$$\frac{K_3}{K_1} = \frac{F_3(0)}{F_1(0)} = \bar{v}^2 = \frac{2}{m} \zeta. \quad (6.6)$$

Daher nach (6.4)

$$eF = \frac{\partial \zeta}{\partial x}. \quad (6.7)$$

Daraus folgt nach (6.5)

$$\Theta = \zeta_P - \zeta_Q = 0 \quad (6.8)$$

wegen Gleichheit des Materials und der Temperatur in P und Q .

Wir gehen zur *zweiten Näherung* über, in der wir die vollständigen Ausdrücke (5.19) für K_1 und K_3 zu benutzen haben.

$$\frac{K_3}{K_1} = \frac{F_3 + \frac{\pi^2}{6} F_3''}{F_1 + \frac{\pi^2}{6} F_1''} = \bar{v}^2 + \frac{\pi^2}{6} \bar{v}^2 \left(\frac{F_3''}{F_3} - \frac{F_1''}{F_1} \right). \quad (6.9)$$

Aus (5.22) ergibt sich weiter (statt \bar{v} , \bar{l} schreiben wir vorübergehend v , l):

$$\frac{F_3''}{F_3} - \frac{F_1''}{F_1} = \frac{(\hbar T)^2}{m^2 v} \left\{ \frac{1}{lv^4} \frac{d}{dv} \left(\frac{1}{v} \frac{d(lv^4)}{dv} \right) - \frac{1}{lv^2} \frac{d}{dv} \left(\frac{1}{v} \frac{d(lv^2)}{dv} \right) \right\}. \quad (6.10)$$

Bei der Ausrechnung der $\{\}$ fällt das Glied mit d^2l/dv^2 fort und man erhält

$$\{\} = \frac{4}{l v^2} \frac{dl}{dv} + \frac{8}{v^3} = \frac{8}{v^3} A, \quad (6.11)$$

mit der Abkürzung

$$A = 1 + \frac{1}{2} \frac{d \log \bar{l}}{d \log \bar{v}}. \quad (6.12)$$

Einsetzen von (6.10) und (6.11) in (6.9) liefert

$$\frac{K_3}{K_1} = \bar{v}^2 \left(1 + \frac{\pi^2}{3} A \left(\frac{kT}{\zeta} \right)^2 \right), \quad (6.13)$$

mithin nach (6.4)

$$F = \dots + \frac{\pi^2}{3} \frac{k}{e} \frac{A}{\zeta} k T \frac{dT}{dx}, \quad (6.14)$$

wobei wir durch ... die vorher betrachteten Glieder erster Ordnung angedeutet haben, die keinen Beitrag zu Θ liefern. Schließlich folgt aus (6.5)

$$\Theta = - \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e} \int_P^Q \frac{A}{\zeta} T dT. \quad (6.15)$$

Wir zerlegen das Integral in zwei Teile, von denen der eine Θ_2 sich auf das Metall 2, der andere Θ_1 auf das Metall 1 bezieht. In 2 variiert T von T' bis T'' (vgl. Abb. 7), in 1 von T_0 bis T' und von T'' bis T_0 . Wir haben daher

$$\Theta_2 = - \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e} \int_{T'}^{T''} \left(\frac{A}{\zeta} \right)_2 T dT,$$

$$\Theta_1 = - \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e} \left(\int_{T_0}^{T'} \left(\frac{A}{\zeta} \right)_1 T dT + \int_{T''}^{T_0} \left(\frac{A}{\zeta} \right)_1 T dT \right) = + \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e} \int_{T'}^{T''} \left(\frac{A}{\zeta} \right)_1 T dT.$$

Somit

$$\Theta = \Theta_2 + \Theta_1 = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e} \int_{T'}^{T''} \left\{ \left(\frac{A}{\zeta} \right)_1 - \left(\frac{A}{\zeta} \right)_2 \right\} T dT. \quad (6.16)$$

Wir vergleichen dies Resultat mit der klassischen Formel (1.4).

In beiden Ausdrücken steht unter dem Integral nach T eine Differenz

$$f(n_1) - f(n_2),$$

wobei in (1.4) $f(n) = \log n$, in (6.16) $f(n) = A/\zeta$ ist. Diese Form der Ausdrücke garantiert in beiden Fällen die Existenz der *thermoelektrischen Spannungsreihe*. Ein *wesentlicher Unterschied* zwischen den fraglichen Ausdrücken liegt aber in dem Faktor T , der in (6.16) zu dT hinzutritt. Er bewirkt, daß für tiefe Temperaturen unser Θ im Gegensatz zu dem klassischen verschwindet, entsprechend dem NERNSTschen Wärmethorem. Um dies einzusehen, brauchen wir nur zu dem *differentiellen* Thermoefekt überzugehen ($T' = T$, $T'' = T + dT$). Wir erhalten dann aus (1.4)

$$\Theta \text{ proportional } \log \frac{n_1}{n_2} dT \neq 0 \quad \text{für} \quad T = 0,$$

dagegen aus (6.16)

$$\Theta \text{ proportional } \left\{ \left(\frac{A}{\zeta} \right)_1 - \left(\frac{A}{\zeta} \right)_2 \right\} T dT = 0 \quad \text{für} \quad T = 0.$$

Damit hängt zusammen, daß die klassische Formel in der Temperaturdifferenz $\vartheta = T'' - T'$ *linear*, die neue *quadratisch* ist. Setzt man nämlich angenähert A

sowie n_1, n_2 bzw. ζ_1, ζ_2 als temperaturunabhängig¹ voraus, so ergibt sich aus (1.4)

$$\Theta = \frac{k}{e} \log \frac{n_1}{n_2} \cdot \vartheta,$$

aus (6.16)

$$\Theta = \frac{\pi^2 k^2}{3e} \left(\left(\frac{A}{\zeta} \right)_1 - \left(\frac{A}{\zeta} \right)_2 \right) \frac{1}{2} (2T' + \vartheta) \vartheta. \quad (6.17)$$

Beide Glieder in ϑ , das quadratische und das lineare, sollen also nach (6.17) gleiches Vorzeichen haben, was durchaus der Erfahrung entspricht² (Ausnahme z. B. Fe). Das Verhältnis des quadratischen zum linearen Term ist nach (6.17)

$$\frac{1}{2T'} \approx \frac{1}{550}; \quad \text{für } T' = 0^\circ \text{C}, \quad (6.18)$$

auch dies stimmt gut mit dem Mittel der Beobachtungen überein². Ferner ist der Absolutwert der aus (6.17) z. B. für $\vartheta = 1$ berechneten Thermokraft (einige Mikrovolt) der Größenordnung nach richtig, ebenso das Vorzeichen und die Aufeinanderfolge im Falle Natrium-Kalium (vgl. den Schluß dieser Ziffer).

b) Wir wenden uns zum Thomsonscheffekt, betrachten also jetzt einen Metalldraht von einheitlichem Material, in dem gleichzeitig ein elektrischer Strom J und ein Wärmestrom Q fließt. Wir fragen nach der Energie, die dabei der Volumeneinheit zugeführt wird. Die an der Volumeneinheit geleistete elektrische Arbeit ist in den Bezeichnungen der vorigen Ziffer $J \cdot F$, die vom Wärmestrom fortgeführte Energie ist $\partial Q / \partial x$. Die der Volumeneinheit verbleibende Energie wird also

$$U = JF - \frac{\partial Q}{\partial x}. \quad (6.19)$$

Wir gehen von den Gleichungen (5.7) aus und drücken $\partial f_0 / \partial x$ nach (6.2) aus; ferner benutzen wir wieder die Abkürzungen K_i aus (5.16). Dann haben wir:

$$J = -\frac{e^2 F}{3} K_1 + \frac{em}{6} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} K_3 - \frac{e}{3} \left(\zeta \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right) K_1, \quad (6.20)$$

$$Q = -\frac{m}{6} e F K_3 + \frac{m^2}{12} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} K_5 - \frac{m}{6} \left(\zeta \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right) K_3. \quad (6.21)$$

Multiplizieren wir (6.20) mit $\frac{m}{2} K_3$, (6.21) mit $e K_1$ und subtrahieren, so fällt sowohl das Glied mit F wie das mit $\frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial \zeta}{\partial x}$ heraus und es bleibt:

$$\frac{m}{2} K_3 J - e Q K_1 = \frac{em^2}{12} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \cdot (K_3^2 - K_1 K_5).$$

Hieraus

$$Q = \frac{m}{2e} J \frac{K_3}{K_1} + \frac{m^2}{12} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{K_1 K_5 - K_3^2}{K_1}. \quad (6.22)$$

¹ Wenn man den Ausdruck $x = \left(\frac{A}{\zeta} \right)_1 - \left(\frac{A}{\zeta} \right)_2$ im Intervall ϑ als lineare Funktion von $T - T'$ ansetzt, so würde zu (6.17) nicht nur ein (im allgemeinen bedeutungsloses) Glied mit ϑ^3 hinzutreten, sondern auch der Koeffizient von ϑ^2 abgeändert werden um den Faktor

$$1 + \left(\frac{d \log x}{d \log T} \right)_{T=T'}.$$

Jedoch ergibt sich aus der wellenmechanischen Rechnung (Ziff. 36d), daß A für hohe Temperaturen unabhängig von der Temperatur ist und speziell für Alkalien den Wert 3 hat. W. KROLL (ZS. f. Phys. Bd. 77, S. 322. 1932) hat die kleine Temperaturabhängigkeit von A explizit berechnet und in Übereinstimmung mit dem Experiment befunden.

² K. BÄDECKER, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern. Sammlung Vieweg. Braunschweig 1914.

Das zweite Glied rechts ist nach (5.17) der reine Wärmeleitungsstrom bei fehlendem elektrischem Strom, der uns hier nicht interessiert. Wir werden also bei der Bildung von (6.19) nur das erste Glied von (6.22) beibehalten und dort einsetzen (J ist von x unabhängig):

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{m}{2e} J \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{K_3}{K_1} \right) + \dots \quad (6.23)$$

Sodann berechnen wir F aus (6.20) durch Division mit $e^2 \cdot K_1/3$:

$$F = -\frac{3J}{e^2 \cdot K_1} + \frac{m}{2e} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{K_3}{K_1} - \frac{1}{e} \left(\frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right).$$

Hier entspricht das erste Glied rechts dem OHMSchen Gesetz der reinen elektrischen Strömung ohne Temperaturgefälle, wie auch durch den Vergleich mit unserer Berechnung von σ in (5.12) klar ist. Daher gibt dieses Glied bei Multiplikation mit J die reine Stromleistung, d. h. die JOULESche Wärme, die uns in der Energiebilanz nicht interessiert. Wir werden daher in (6.19) einsetzen:

$$JF = \dots \frac{m}{2e} \frac{J}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{K_3}{K_1} - \frac{J}{e} \left(\frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right). \quad (6.24)$$

Indem wir (6.23) und (6.24) zusammenfassen, entsteht:

$$\begin{aligned} U &= \dots \frac{J}{e} \left\{ \frac{m}{2} \left[\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{K_3}{K_1} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{K_3}{K_1} \right) \right] - \left(\frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right) \right\} \\ &= \dots - \frac{JkT}{e} \left\{ \frac{m}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{kT} \frac{K_3}{K_1} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\zeta}{kT} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (6.25)$$

Wir definieren den „Thomsonkoeffizienten“ μ , auch „spezifische Wärme der Elektrizität“ genannt, indem wir setzen:

$$U = \dots - \mu J \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (6.26)$$

μ bedeutet also den energetischen¹ Koppelungskoeffizienten zwischen der elektrischen Strömung und dem gleichzeitigen Temperaturgefälle. Durch Vergleich mit (6.25) ergibt sich

$$\mu e = kT \left\{ \frac{m}{2} \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{kT} \frac{K_3}{K_1} \right) - \frac{d}{dT} \left(\frac{\zeta}{kT} \right) \right\}. \quad (6.27)$$

Wir zeigen, daß μ in erster Näherung (vollständige Entartung) verschwindet. Dann ist nämlich nach (6.6)

$$\frac{K_3}{K_1} = \bar{v}^2, \quad \frac{m}{2} \frac{1}{kT} \frac{K_3}{K_1} = \frac{\zeta}{kT}. \quad (6.28)$$

Infolgedessen hebt sich in (6.27) das erste Glied der $\{ \}$ gegen das zweite gerade auf. In erster Näherung sind also nach der Fermistatistik elektrische und thermische Strömung *entkoppelt*, im Gegensatz zur klassischen Statistik, wo der Thomsoneffekt ein *Effekt erster Ordnung* ist.

Wir gehen zur zweiten Näherung über; dann wird nach (6.13)

$$\frac{m}{2} \cdot \frac{1}{kT} \cdot \frac{K_3}{K_1} = \frac{\zeta}{kT} \left(1 + \frac{\pi^2}{3} \cdot A \left(\frac{kT}{\zeta} \right)^2 \right). \quad (6.29)$$

Daraus folgt für die $\{ \}$ in (6.27)

$$\frac{\pi^2}{3} \frac{d}{dT} \left(\frac{AkT}{\zeta} \right),$$

somit

$$\mu = \frac{\pi^2}{3} \frac{kT}{e} \frac{d}{dT} \left(\frac{AkT}{\zeta} \right). \quad (6.30)$$

¹ Wegen anderer möglicher Definitionen des Thomsonkoeffizienten, die anderen Beobachtungsmöglichkeiten entsprechen, vgl. den Bericht von N. H. FRANK u. A. SOMMERFELD, Phys. Rev. Suppl.-Bd. 3, insbesondere S. 2–6.

Mit abnehmendem T wird $\mu = 0$ entsprechend dem NERNSTschen Theorem und entsprechend dem Verhalten erster Näherung, indem ja für $T = 0$ unter allen Umständen volle Entartung herrschen muß.

Das Hauptglied in (6.30) erhalten wir, wenn wir Λ und ζ von T unabhängig annehmen:

$$\mu = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k}{e} \cdot \frac{\Lambda k T}{\zeta}. \quad (6.31)$$

Der entsprechende klassisch gerechnete Wert ist viel größer, nämlich unter entsprechenden Vernachlässigungen

$$\mu_{kl} = \frac{3}{2} \cdot \frac{k}{e}; \quad (6.31a)$$

er genügt nicht dem NERNSTschen Theorem. Das Verhältnis von (6.31) zu (6.31a) wird

$$\frac{\mu}{\mu_{kl}} = \frac{2\pi^2}{9} \cdot \frac{\Lambda k T}{\zeta} \approx \frac{T}{\bar{T}},$$

wo \bar{T} die in (3.29) eingeführte „Entartungstemperatur“ ist, z. B. für Ag $\bar{T} = 60000^\circ$. Daraus folgt für $\bar{T} = 300^\circ$

$$\frac{\mu}{\mu_{kl}} \approx \frac{1}{200}.$$

Der aus (6.31) berechnete Zahlenwert hat die richtige Größenordnung von einigen Mikrovolt (beobachtet¹ bei Cu, Ag, Au einige wenige Mikrovolt, bei Eisen und den hexagonalen Metallen Cd, Zn etwas größere Werte). Ferner entspricht die in (6.31) angezeigte Proportionalität mit T recht gut den Beobachtungsergebnissen¹, insbesondere bei nicht zu tiefen Temperaturen. Was das Vorzeichen des Thomsonkoeffizienten betrifft, so ist dieses bekanntlich teils positiv, teils negativ. Blei hat einen besonders kleinen *negativen* Thomsonkoeffizienten, Cu, Ag, Au, Hg schließen sich nach der *positiven* Seite, Pt, Fe nach der *negativen* Seite an. In Formel (6.31) müssen wir dieses wechselnde Vorzeichen unserer Größe Λ zur Last legen. Für die Alkalien setzen wir $\Lambda = +3$ (vgl. den Schluß dieser Ziffer). Hier erwarten wir also wegen $e < 0$ das *negative* Vorzeichen von μ . Wir werden sogleich sehen, daß sich diese Erwartung begründen läßt. Im übrigen sehen wir aus dem wechselnden Vorzeichen von μ bzw. Λ , daß wir uns hier an der Grenze der Leistungsfähigkeit unseres Modelles befinden. Im Gegensatz zum WIEDEMANN-FRANZschen Gesetz, wo die freie Weglänge l aus dem Schlußresultat herausfällt, tritt sie beim Thomseffekt in dem Faktor Λ explizit auf, und zwar [vgl. (6.12)] in der Form des Differentialquotienten dl/dv . Wir schließen daraus auf die Notwendigkeit, den Begriff der freien Weglänge und das ganze Bild der freien Elektronen wellenmechanisch zu verfeinern.

c) Peltiereffekt. Wir setzen jetzt voraus, daß unser Leitungsdraht durchweg konstante Temperatur besitze, aber aus zwei Teilen verschiedenen Materials, 1 und 2, zusammengesetzt sei. Indem wir die entstehende Wärmetönung wieder durch (6.25) darstellen, integrieren wir den mit umgekehrtem Vorzeichen genommenen Faktor von J über die „Lötstelle“ von 1 und 2 und bezeichnen das Integral mit Π ; Π bedeutet die *Peltierwärme* für den Strom Eins, die an der Lötstelle absorbiert wird:

$$\Pi = \frac{kT}{e} \cdot \int_1^2 \left\{ \frac{m}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{kT} \cdot \frac{K_3}{K_1} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\zeta}{kT} \right) \right\} dx. \quad (6.32)$$

¹ BORELIUS u. GUNNESON, Ann. d. Phys. Bd. 65, S. 520. 1921.

Auch die Peltierwärme verschwindet in erster Näherung vermöge Gleichung (6.6). In zweiter Näherung folgt aus (6.29)

$$\Pi = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{(\hbar T)^2}{e} \int_1^2 \frac{\partial}{\partial x} \frac{A}{\zeta} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{(\hbar T)^2}{e} \left(\frac{A_2}{\zeta_2} - \frac{A_1}{\zeta_1} \right). \quad (6.33)$$

Eine größenordnungsmäßige Abschätzung zeigt, daß Π gleich einigen hundert Mikrovolt ist, was den vorliegenden Beobachtungen an normalen Metallen recht gut entspricht. Bemerkenswert ist wieder das Verschwinden von Π für $T = 0$.

d) Thermodynamische Beziehungen und Zahlenwerte. Die von W. THOMSON geforderten thermodynamischen Beziehungen zwischen Θ , Π , μ sind durch unsere Formeln (6.16), (6.30) und (6.33) *exakt* erfüllt. Dies wird dadurch möglich, daß die (unexakt definierte) Größe A in allen drei Formeln vorkommt und sich auf diese Weise aus den thermodynamischen Beziehungen heraushebt. Ähnliche Beziehungen bestehen zwischen den in nächster Ziffer zu besprechenden galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekten¹.

Insbesondere wollen wir den Zusammenhang zwischen Thomsonscheffekt und Thermokraft betrachten. Nach den angenäherten Gleichungen (6.31) und (6.17) gilt

$$\Theta = (\mu_1 - \mu_2) \left(\vartheta + \frac{\vartheta^2}{2T} \right), \quad \vartheta = T'' - T', \quad T = T' \approx T'', \quad (6.34)$$

sie ist im Einklang mit der (exakten) thermodynamischen Forderung:

$$\frac{d^2 \Theta}{d \vartheta^2} = \frac{\mu_1 - \mu_2}{T}. \quad (6.35)$$

Wir nehmen als zweites Metall wie üblich Blei wegen seines besonders kleinen Thomsonkoeffizienten (s. oben); setzen wir dementsprechend $\mu_2 = 0$, so können wir das Vorzeichen von μ_1 nach (6.34) direkt aus demjenigen von Θ entnehmen. Das Vorzeichen von Na-Pb und K-Pb ist *negativ*. Somit ist unsere oben ausgesprochene Erwartung begründet, daß auch das Vorzeichen von μ für Na und K *negativ* sei. (Wenn wir μ_2 für Pb nicht Null, sondern gleich einem kleinen negativen Wert setzen, so wird dieser Schluß noch verstärkt.)

Wegen ihrer lockeren Valenzelektronen und ihrer festen Edelgasschale sind die Alkalien diejenigen Metalle, bei denen sich unser Standpunkt der freien Elektronen am ehesten rechtfertigen läßt, vgl. Ziff. 12f. Die einfachste Annahme², die wir hier bezüglich der Abhängigkeit der freien Weglänge von der Geschwindigkeit machen können ist,

$$l \text{ prop. } E^2, \text{ also wegen } E = \frac{m}{2} v^2 : l \text{ prop. } v^4$$

$$\frac{d \log \bar{l}}{d \log \bar{v}} = 4 \text{ und nach (6.12) } A = 3,$$

alles unter der Voraussetzung hinreichend hoher Temperatur. Mit diesem Wert und $T = 273^\circ$ berechnet sich

Tabelle 1. Thermoelektrische Konstanten.

	$n \cdot 10^{-22}$	$\zeta \cdot 10^{13}$	μ in μV	Θ gegen Pb ber.	Θ beob.	μ thermodyn.
Na	2,55	5,0	-6,2	-6,2	-4,4	-5,8
K	1,34	3,2	-9,7	-9,7	-11,6	-6,9

¹ Vgl. den S. 360 zitierten Bericht Nr. 8.

² Diese Annahme liegt auch der wellenmechanischen Berechnung der Thermokräfte von W. KROLL zugrunde; vgl. Anm. 1 von S. 359.

n ist aus Dichte und Atomgewicht berechnet, unter der Annahme eines freien Elektrons pro Atom; ζ folgt aus n nach Gleichung (2.6), mit $\bar{E} = \zeta$. Die dritte Spalte für μ ergibt sich aus ζ nach Gleichung (6.31). Aus (6.34) ist in der vierten Spalte Θ für $\vartheta = 1$ berechnet, ebenfalls in μV (Mikrovolt), unter der Annahme, daß für Pb μ_2 näherungsweise gleich Null gesetzt werden kann. Daß die Beobachtungswerte, fünfte Spalte, (nach BAEDECKER l. c.) mit den auf Grund so primitiver Annahmen berechneten Werten nach Vorzeichen, Reihenfolge und Größe so gut übereinstimmen, ist sehr bemerkenswert. In der sechsten Spalte ist μ aus den gleichen Beobachtungswerten nach der thermodynamischen Beziehung (6.35) berechnet. Hinsichtlich des Thomsons effektes sei im Anschluß an die vorstehende Tabelle ausdrücklich hervorgehoben, daß sein Vorzeichen von unserer Theorie mit positivem Δ in dem besonders charakteristischen Beispiel der Alkalien¹ richtig wiedergegeben wird, während die sonst ebenfalls in elektronentheoretischer Hinsicht regulären Metalle Cu, Ag, Au ein negatives Δ verlangen.

7. Halleffekt, magnetische Widerstandsänderung². Die beim Halleffekt übliche³ Anordnung ist die folgende: eine Metallplatte (xy -Ebene), durch die der Strom fließt; ein Magnetfeld senkrecht zur Platte (z -Richtung); Stromrichtung im mittleren Teil der Platte bei ausgeschaltetem Magnetfeld = x -Richtung. Da das Magnetfeld als homogen vorausgesetzt wird, kommt das magnetische Moment der Leitungselektronen nicht in Betracht und es ist wie früher nur ihre Ladung zu berücksichtigen.

Im Anschluß an GANS⁴ setzen wir die durch Potentialgefälle und Magnetfeld modifizierte Geschwindigkeitsverteilung in der gegenüber (5.2) erweiterten Form an:

$$f = f_0 + \xi \cdot \chi_1 + \eta \cdot \chi_2. \quad (7.1)$$

Die Fermiverteilung f_0 ist im Geschwindigkeitsraum kugelsymmetrisch; dasselbe wird von den zusätzlichen Bestandteilen χ_1 und χ_2 angenommen und sogleich verifiziert werden. Entsprechend ist die Stationaritätsbedingung (5.3) zu erweitern (die Elektronenladung e bedeutet hier wie früher eine negative Größe; e , I , F und H werden im elektromagnetischen System gemessen).

$$\left(\frac{e}{m} F_x + \frac{e}{m} H \eta\right) \frac{\partial f}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \left(\frac{e}{m} F_y - \frac{e}{m} H \xi\right) \frac{\partial f}{\partial \eta} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} = b - a. \quad (7.2)$$

Wir führen also neben der elektrischen Feldstärke F_x in Richtung des Hauptstromes eine dazu senkrechte Feldstärke F_y ein; außerdem berücksichtigen wir die Kräfte magnetischen Ursprunges $e[\vec{v}\vec{H}]$; a und b haben dieselbe Bedeutung wie in (5.3). Ihre Berechnung auf Grund von klassischen Vorstellungen über den Zusammenstoß von Elektronen und Metallionen liefert, analog zu (5.4):

$$b - a = -\frac{v}{l} (\xi \chi_1 + \eta \chi_2). \quad (7.3)$$

¹ Es wäre sehr erwünscht, auch für die anderen Alkalien zuverlässige Messungen von Thermokraft und Thomsons effekt zu haben. Wir erwarten insbesondere bei Rb und Cs gute Übereinstimmung mit unseren theoretischen Formeln; Li dürfte wegen seiner größeren Ionisierungsspannung weniger gut stimmen.

² Vgl. Ziff. 46 bis 49.

³ Auf die interessante kreissymmetrische Anordnung von O. M. CORBINO können wir hier nicht eingehen; vgl. Nuovo Cimento Bd. 1, S. 397. 1911; Rend. Lincei Bd. 30, S. 7. 1921; sie wurde nach der Fermistatistik behandelt von W. W. SLEATOR, Phys. ZS. Bd. 29, S. 628. 1928.

⁴ R. GANS, Ann. d. Phys. Bd. 20, S. 293. 1906.

Man setze (7.3) in (7.2) ein, schreibe linker Hand in den von H freien Gliedern f_0 statt f , behalte aber in den mit H multiplizierten Gliedern für f den vollständigen Ausdruck (7.1) bei; ferner ersetze man

$$\frac{\partial f_0}{\partial \xi}, \frac{\partial f_0}{\partial \eta}, \frac{\partial \chi_1}{\partial \xi}, \dots \text{ durch } m\xi \frac{\partial f_0}{\partial E}, m\eta \frac{\partial f_0}{\partial E}, m\xi \frac{\partial \chi_1}{\partial E}, \dots$$

Dann verschwinden die Faktoren von $\xi\eta$, $\xi^2\eta$ und $\xi\eta^2$ auf der linken Seite von (7.2) identisch. Durch Nullsetzen der Faktoren von ξ und η folgt:

$$\left. \begin{aligned} \chi_1 - \frac{\mu l}{v} \chi_2 &= -\frac{l}{v} f_1, \\ \chi_2 + \frac{\mu l}{v} \chi_1 &= -\frac{l}{v} f_2 \end{aligned} \right\} \quad (7.4)$$

mit den Abkürzungen

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= eF_x \frac{\partial f_0}{\partial E} + \frac{\partial f_0}{\partial x}, \\ f_2 &= eF_y \frac{\partial f_0}{\partial E} + \frac{\partial f_0}{\partial y}. \end{aligned} \right\} \quad \mu = \frac{e}{m} H. \quad (7.5)$$

χ_1 und χ_2 sind also als Funktionen von v (kugelsymmetrisch) bestimmbar, womit unser Ansatz (7.1) verifiziert ist. Aus (7.4) folgt

$$\chi_1 = -\frac{l}{v} \cdot \frac{f_1 + qf_2}{1 + q^2}, \quad \chi_2 = -\frac{l}{v} \cdot \frac{f_2 - qf_1}{1 + q^2}, \quad (7.6)$$

mit der neuen Abkürzung

$$q = \mu \frac{l}{v} = \frac{e}{m} \cdot \frac{l}{v} \cdot H. \quad (7.7)$$

Dieses q hat eine einfache physikalische Bedeutung. Es ist nämlich gleich dem Verhältnis der freien Weglänge l zu dem Radius r desjenigen Kreises, den das Elektron der Geschwindigkeit v im transversalen Magnetfeld H beschreibt:

$$q = \frac{l}{r}, \quad r = \frac{m}{e} \cdot \frac{v}{H}. \quad (7.8)$$

Wir berechnen nach dem Vorbilde von (5.1) die elektrischen Ströme J_x, J_y und Wärmeströme Q_x, Q_y , wobei wir beachten, daß bei der Integration von (7.1) über den Geschwindigkeitsraum nicht nur das Glied mit f_0 , sondern bei J_x, Q_x auch das mit χ_2 , bei J_y, Q_y das mit χ_1 aus Symmetriegründen fortfällt:

$$\left. \begin{aligned} J_x &= eG \int \xi f d\Phi = \frac{eG}{3} \int v^2 \chi_1 d\Phi, \\ J_y &= eG \int \eta f d\Phi = \frac{eG}{3} \int v^2 \chi_2 d\Phi, \\ Q_x &= \frac{m}{2} G \int \xi v^2 f d\Phi = \frac{m}{6} G \int v^4 \chi_1 d\Phi, \\ Q_y &= \frac{m}{2} G \int \eta v^2 f d\Phi = \frac{m}{6} G \int v^4 \chi_2 d\Phi. \end{aligned} \right\} \quad (7.9)$$

Wir beschäftigen uns speziell mit dem *isothermen* Halleffekt, setzen also unsere Platte als gleichtemperiert voraus sowohl in der x - wie in der y -Richtung. Durch diese Annahme wird der mit dem Halleffekt im allgemeinen verknüpfte „Ettinghauseneffekt“ (transversale Temperaturdifferenz) ausgeschaltet. Da die Platte überdies aus einheitlichem Material bestehen soll, wird

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = \frac{\partial f_0}{\partial y} = 0. \quad (7.10)$$

Aus den beiden ersten Zeilen von (7.9) erhalten wir mit Rücksicht auf (7.5) bis (7.7):

$$\left. \begin{aligned} J_x &= -\frac{e^2}{3} (F_x L_1 + \mu F_y L_0), \\ J_y &= -\frac{e^2}{3} (F_y L_1 - \mu F_x L_0). \end{aligned} \right\} \quad (7.11)$$

Hier ist L_1 analog definiert zu K_1 in (5.16), nämlich durch

$$L_1 = G \int \frac{v l}{1 + q^2} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} d\Phi; \quad (7.12)$$

L_1 geht also für $H = 0$ ($q = 0$) in K_1 über. Andererseits ist L_0 zu definieren durch

$$L_0 = G \int \frac{l^2}{1 + q^2} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} d\Phi. \quad (7.13)$$

Beim Halleffekt ist $J_y = 0$. Aus den beiden Gleichungen (7.11) berechnet man dann durch Elimination von F_x :

$$F_y = -\frac{3\mu}{e^2} \cdot \frac{L_0}{L_1^2 + \mu^2 L_0^2} \cdot J_x. \quad (7.14)$$

Andererseits entsteht durch Elimination von F_y :

$$F_x = -\frac{3}{e^2} \cdot \frac{L_1}{L_1^2 + \mu^2 L_0^2} \cdot J_x. \quad (7.15)$$

Die *Hallkonstante* R wird definiert durch

$$R = \frac{F_y}{J_x \cdot H}. \quad (7.16)$$

Aus (7.14) folgt also:

$$R = -\frac{3}{em} \cdot \frac{L_0}{L_1^2 + \mu^2 L_0^2}. \quad (7.17)$$

Man sieht diesem Ausdruck ohne weiteres an, daß er *nicht* in erster Ordnung verschwinden kann, da er nicht, wie die Ausdrücke für die Wärmeleitung, den Thomsonscheffekt usw. aus Differenzen unserer charakteristischen Integrale K bzw. L gebildet ist. Zur Berechnung der L kann daher Gleichung (5.19) dienen unter Vernachlässigung des zweiten Gliedes und unter Abänderung der in (5.18) gegebenen Definition der F_i :

$$F_0 = \frac{v l^2}{1 + q^2}, \quad F_1 = \frac{v^2 l}{1 + q^2}. \quad (7.18)$$

Somit

$$L_0 = -C \frac{v l^2}{1 + q^2}, \quad L_1 = -C \frac{v^2 l}{1 + q^2}. \quad (7.19)$$

Hier sind v, l und $q = \frac{\mu l}{v}$ für die kritische Stelle $v = \bar{v}, l = \bar{l}$ zu nehmen. Man erhält von da aus nach (7.17):

$$R = \frac{3}{emC} \cdot \frac{(1 + \bar{q}^2) \bar{v} \bar{l}^2}{\bar{v}^4 \bar{l}^3 + \mu^2 \bar{v}^2 \bar{l}^4} = \frac{3}{emC \bar{v}^3}, \quad (7.20)$$

oder, wenn wir den Wert (5.18) für C einsetzen:

$$R = \frac{3}{4\pi Ge} \cdot \left(\frac{\hbar}{m \bar{v}} \right)^3. \quad (7.21)$$

Wegen (5.10a) vereinfacht sich dies zu

$$R = \frac{1}{en}. \quad (7.22)$$

Dieser Wert ist praktisch identisch mit dem nach der klassischen Theorie berechneten

$$R_{kl} = \frac{3\pi}{8en} = \frac{1,17}{en}. \quad (7.22a)$$

Während aber (7.22a) nach der klassischen Statistik nur für hinreichend kleine Felder gilt (vgl. GANS, l. c.), beansprucht (7.22) nach unserer Ableitung Gültigkeit bei beliebig starken Feldern, allerdings nur bei voller Entartung.

Die Größenordnung von (7.22) stimmt mit der Beobachtung bei den Alkalien¹, Cu, Ag, Au, Pd, Mn, sehr gut überein. Das Vorzeichen ist einheitlich wie in der klassischen Theorie und stimmt mit dem beobachteten Vorzeichen bei Bi überein, wobei aber Bi nicht unter die einfache Theorie fällt und einen abnorm großen Halleffekt zeigt. Auch viele andere Metalle weichen, teils der Größe, teils dem Vorzeichen nach von der Theorie ab. Die Gründe hierfür werden in Ziff. 47 entwickelt werden.

Wir gehen zur magnetischen Widerstandsänderung über und zeigen, daß diese in erster Näherung verschwindet. Zum Beweise berechnen wir den spezifischen Widerstand ϱ aus (7.15):

$$\varrho = \frac{1}{\sigma} = \frac{F_z}{J_z} = -\frac{3}{e^2} \cdot \frac{L_1}{L_1^2 + \mu^2 L_0^2}. \quad (7.23)$$

Hieraus durch Division mit (7.17) und Berücksichtigung von (7.19)

$$\frac{\varrho}{R} = -\frac{m L_1}{e L_0} = -\frac{m \bar{v}}{e \bar{l}}. \quad (7.24)$$

Hier ist die rechte Seite unabhängig von H , da sich der Faktor $1 + q^2$ aus (7.19) im Zähler und Nenner herausgehoben hat. Auch R war unabhängig von H . Also ist ϱ ebenfalls unabhängig von H und gleich dem Widerstande ϱ_0 für $H = 0$. Somit

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho_0} = \frac{\varrho - \varrho_0}{\varrho_0} = 0. \quad (7.25)$$

Dies gilt aber nur in erster Näherung (bei voller Entartung).

Wir betrachten nunmehr den Widerstand ϱ in zweiter Näherung (unvollkommene Entartung); das Magnetfeld soll nach wie vor in seiner Stärke unbeschränkt sein. Wir berechnen also die L nicht mehr durch (7.19), sondern nach dem Vorbilde von (5.15) durch

$$\left. \begin{aligned} L_0 &= -C \frac{v l^2}{1 + q^2} \left(1 + \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{F_0''(0)}{F_0(0)} \right), \\ L_1 &= -C \frac{v^2 l}{1 + q^2} \left(1 + \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{F_1''(0)}{F_1(0)} \right). \end{aligned} \right\} \quad (7.26)$$

Wir lassen hier und im folgenden die Striche über v , l und q der Einfachheit halber fort. Nach der Regel (5.22) findet man durch etwas umständliche Rechnungen (l möge bei den Differentiationen als konstant behandelt werden!):

$$\left. \begin{aligned} \frac{F_0''}{F_0} &= -\frac{(kT)^2}{m^2 v^4} \cdot \frac{1 + 6q^2 - 3q^4}{(1 + q^2)^2} = -\tau \cdot M, \\ \frac{F_1''}{F_1} &= \frac{(kT)^2}{m^2 v^4} \cdot \frac{8q^4}{(1 + q^2)^2} = \tau \cdot N, \end{aligned} \right\} \quad (7.27)$$

mit den Abkürzungen

$$\tau = \left(\frac{kT}{mv^2} \right)^2, \quad M = \frac{1 + 6q^2 - 3q^4}{(1 + q^2)^2}, \quad N = \frac{8q^4}{(1 + q^2)^2}. \quad (7.28)$$

¹ Das gilt auch im geschmolzenen Zustande z. B. für die K-Na-Legierung; vgl. H. ZAHN, Naturwissensch. Bd. 18, S. 848. 1930; J. KIKOIN u. J. FAKIDOW, ZS. f. Phys. Bd. 74, S. 393. 1931.

Für $H = 0$ geht ϱ in ϱ_0 über. Nach (7.23) wird dann wegen

$$\mu = 0, \quad q = 0 \quad \text{und} \quad L_1 = K_1,$$

$$\varrho_0 = -\frac{3}{e^2 K_1}, \quad K_1 = -C v^2 l, \quad (7.29)$$

daher, ebenfalls nach (7.23)

$$\frac{\varrho_0}{\varrho} = \frac{L_1}{K_1} \left(1 + \left(\frac{\mu L_0}{L_1} \right)^2 \right). \quad (7.30)$$

Nun ist [vgl. (7.26) bis (7.29)]

$$\frac{L_1}{K_1} = \frac{1 + \frac{\pi^2}{6} \tau N}{1 + q^2}. \quad (7.31)$$

$$\frac{\mu L_0}{L_1} = q \left(1 - \frac{\pi^2}{6} \tau (M + N) \right). \quad (7.32)$$

Hier ist die Abkürzung q aus (7.7) eingetragen und berücksichtigt, daß unsere zweite Näherung klein gegen die erste ist. Daraufhin ergibt sich aus (7.30) nach einigen Umformungen:

$$\frac{\varrho_0}{\varrho} = 1 - \frac{\pi^2}{3} \frac{\tau q^2}{1 + q^2}. \quad (7.33)$$

Hieraus folgt:

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho_0} = \frac{\pi^2}{3} \frac{\tau q^2}{1 + q^2}. \quad (7.34)$$

Setzt man die Bedeutung von q und τ ein, so kommt

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho_0} = \frac{B H^2}{1 + C H^2}, \quad (7.35)$$

mit

$$B = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{e \bar{l} k T}{m^2 \bar{v}^3} \right)^2, \quad C = \left(\frac{e \bar{l}}{m \bar{v}} \right)^2. \quad (7.36)$$

Man findet also zunächst eine quadratische Widerstandszunahme BH^2 , die aber für große H einem „Sättigungswerte“ B/C zustrebt. Auf letzteren Punkt hat FRANK¹ hingewiesen. Auch macht er auf die Relation

$$C = \sigma^2 \cdot R^2 \quad (7.37)$$

aufmerksam, die unmittelbar aus unseren Gleichungen (1.2) für σ und (7.22) für R folgt; er glaubt, sie an Widerstandsmessungen von KAPITZA² für extrem starke Felder bei den Edelmetallen bestätigen zu können.

Die physikalische Bedeutung der „Sättigung“ wird klar, wenn wir den Fall

$$C H^2 = 1 \quad (7.38)$$

betrachten. In diesem Falle erreicht die rechte Seite von (7.35) gerade den halben Sättigungswert. (Der Wendepunkt, welcher den anfänglichen parabolischen Ast von dem späteren Sättigungsast trennt, liegt bei $CH^2 = \frac{1}{3}$; vgl. Abb. 8.)

Nun ist $CH^2 = 1$ gleichbedeutend mit $q = 1$ oder nach (7.8) mit $\bar{r} = \bar{l}$. Es ist aber klar, daß der Mechanismus der Widerstandsänderung von dem Verhältnis $\bar{r} : \bar{l}$ abhängt. Wenn \bar{r} bei wachsendem H kleiner als \bar{l} wird, kann der Kreis vom Radius \bar{r} mehrfach ohne Zusammenstöße durchlaufen werden; der Widerstand nimmt dann nicht mehr systematisch zu, sondern nähert sich asymptotisch seinem Sättigungswert.

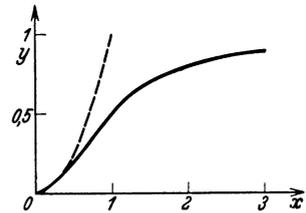


Abb. 8. Abhängigkeit der magnetischen Widerstandsänderung $\Delta \varrho / \varrho_0$ vom Magnetfeld H nach der Gleichung (7.35)

$$y = \frac{x^2}{1+x^2}, \quad y = \frac{\Delta \varrho}{\varrho_0} \frac{C}{B}, \quad x = \sqrt{C} H.$$

¹ N. H. FRANK, ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 650. 1930.

² P. KAPITZA, Proc. Roy. Soc. Lond., insbes. Bd. 123, S. 292 u. S. 342. 1929.

Im Gegensatz dazu geben die Messungen KAPITZAS an gutleitenden regulären Metallen keine Andeutung einer Sättigung, zeigen vielmehr bei wachsendem H einen linearen Anstieg. Wie dieser elektronentheoretisch zu erklären ist, steht noch dahin (vgl. Ziff. 49). Wohl aber zeigen Halbleiter ein Verhalten, das sich gut durch (7.35) darstellen läßt.

Große Schwierigkeiten macht der Zahlenwert von B . Nach (7.36) fällt er um einen Faktor 10^{-4} zu klein aus gegenüber den Beobachtungswerten bei regulären Metallen. Von Bi und den ferromagnetischen Metallen brauchen wir hier nicht zu reden, da für sie unsere Voraussetzungen nicht zutreffen. Wir werden später (Ziff. 48) zu zeigen haben, daß hierin die Unzulänglichkeit unserer Rechnung mit freien Elektronen, insbesondere die Abweichung von der bei freien Elektronen vorausgesetzten Kugelsymmetrie, zum Ausdruck kommt.

Eine andere Schwierigkeit macht der *longitudinale* Widerstandseffekt (H parallel x). Man hat, um diesen Effekt theoretisch zu behandeln, den Ansatz (7.4) zu erweitern durch Hinzufügung eines Gliedes $\zeta \cdot \chi_3$. Beim Eintragen in die Stationaritätsbedingung (7.2) überzeugt man sich unschwer, daß dann χ_1 denselben Wert hat wie ohne Magnetfeld; aus der ersten Gleichung (7.9) folgt daraufhin, daß der Widerstand ϱ vom Magnetfelde *unabhängig* wird. Erfahrungsgemäß ist diese Abhängigkeit zwar kleiner als bei transversalem Magnetfeld, aber *nicht* verschwindend klein (vgl. Ziff. 48 e).

Es ist jetzt leicht, auch den Hallkoeffizienten R durch eine zweite Näherung zu korrigieren. Wir setzen zu dem Ende in (7.17) die Werte (7.26) für L_0 und L_1 ein, berücksichtigen (7.32) und behandeln die Glieder zweiter Näherung als klein. Mit den früheren Abkürzungen ergibt sich:

$$R = \frac{3}{emC \cdot \bar{v}^3} \left(1 - \frac{\pi^2}{6} \tau \left[M + 2N - 2q^2 \frac{M+N}{1+q^2} \right] \right). \quad (7.39)$$

Der erste Faktor ist, wie es sein muß, der Wert erster Näherung aus (7.20); wir wollen ihn R_1 nennen. Schließlich wird nach einigen Umformungen:

$$\frac{R}{R_1} = 1 - \frac{\pi^2}{6} \cdot \tau \cdot \frac{1 + 3q^2}{1 + q^2}$$

und, bei Einsetzen der Bedeutung von τ und q :

$$\frac{\Delta R}{R_1} = \frac{R_1 - R}{R_1} = \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{kT}{m \cdot \bar{v}^2} \right)^2 + \frac{BH^2}{1 + CH^2}. \quad (7.40)$$

Die Koeffizienten B und C haben dieselbe Bedeutung wie in (7.36). Auch der Hallkoeffizient nähert sich einem Sättigungswert¹ für $H \rightarrow \infty$, der ebenso zu deuten ist wie vorher. Zur graphischen Darstellung der Abhängigkeit von H in (7.40) kann wieder Abb. 8 dienen.

Bezüglich der übrigen galvano-magnetischen und der thermo-magnetischen Effekte bei normalen Metallen verweisen wir auf FRANK².

II. Elektronen im periodischen Potentialfeld.

A. Eigenwerte und Eigenfunktionen.

8. Allgemeines. a) Modell. Die Hypothese der Existenz freier Elektronen hat, wie wir im ersten Teil dieses Artikels gesehen haben, in Verbindung mit der FERMISchen Statistik sehr viel zum Verständnis der Vorgänge in Metallen beigetragen. Als Hauptfolge sind das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz, die Kleinheit der spezifischen Wärme des Elektronengases und die Theorie des Richardsoneffektes zu verzeichnen. Jedoch ist es nicht möglich,

¹ C. BELLIA, ZS. f. Phys. Bd. 74, S. 655. 1932.

² N. H. FRANK, ZS. f. Phys. Bd. 63, S. 596. 1931; vgl. auch den S. 360 zitierten Bericht.

die Größe und Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zu berechnen¹, und außerdem ergeben sich Schwierigkeiten bezüglich Größenordnung und Vorzeichen, sobald man etwas kompliziertere Phänomene wie Widerstandsänderung im Magnetfeld, thermoelektrische Effekte usw. zu behandeln versucht (Ziff. 6 und 7). Um diese Schwierigkeiten zu lösen, muß man die Wechselwirkung der Elektronen mit den Metallatomen im einzelnen berücksichtigen.

Als zwingender Grund zur Berücksichtigung dieser Wechselwirkung erscheint uns dabei nicht einmal so sehr die Tatsache, daß dadurch die mathematische Behandlung einer größeren Anzahl von Effekten ermöglicht wird. Vielmehr ist es vom rein theoretischen Standpunkt notwendig, ein Modell zu wählen, das sich der Wirklichkeit besser anschließt als die Hypothese der freien Elektronen: Es ist in höchstem Maße unbefriedigend, die Existenz freier Elektronen einfach zu postulieren, ohne die Frage beantworten zu können, *wieso* diese Elektronen eigentlich frei sind und wieso sie von den ungeheuer starken Feldern der Metallatome nicht beeinflußt werden (oder wenigstens so wenig, daß ihre „freie Weglänge“ bei Zimmertemperatur von der Größenordnung 100 Atomabstände ist und bei tiefen Temperaturen sogar ca. $\frac{1}{10}$ mm beträgt).

Den Betrachtungen dieses Abschnitts werden wir folgendes Modell zugrunde legen: *Die Elektronen des Metalls bewegen sich unabhängig voneinander in einem Potentialfeld, das von den Metallatomen und den übrigen² Elektronen erzeugt wird.* Diese Annahme ist genau dieselbe, die man bei der Behandlung der *Atome* nach der HARTREESchen Methode macht, und wird durch den Erfolg dieser Methode gerechtfertigt. Die Metallatome (Kerne) werden in erster Näherung als ruhend betrachtet (Ziff. 8 bis 30), in zweiter Näherung wird angenommen, daß sie unabhängig von der Elektronenbewegung elastische Schwingungen um ihre Ruhelage ausführen (Ziff. 32) und in dritter Näherung die Kopplung zwischen diesen Gitterschwingungen und den Bewegungen der Elektronen betrachtet, diese Kopplung verursacht den Widerstand (Ziff. 33 bis 45).

Wenn die Metallatome in den Gitterpunkten eines Raumgitters ruhen und wir ein reines Metall vor uns haben, ist die potentielle Energie eines Elektrons auf jeden Fall eine periodische Funktion des Orts des Elektrons, wobei die Periode mit der dem Gitter eigentümlichen übereinstimmt. Wie die potentielle Energie im einzelnen anzusetzen ist, um einen möglichst guten Anschluß an die Wirklichkeit zu geben, soll uns später (Ziff. 14) beschäftigen. Vorläufig genügt uns ihre Periodizitätseigenschaft, die wir in der Form schreiben können:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = V(\mathbf{r} + n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) = V(\mathbf{r}). \quad (8.1)$$

Dabei sind $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ die Achsen des Metallgitters, n_1, n_2, n_3 ganze Zahlen und \mathbf{r} ein beliebiger Ortsvektor. Den Vektor \mathbf{n} werden wir öfters zu benutzen haben. Wir verstehen darunter stets einen Vektor der Form $n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ mit ganzzahligen n_1, n_2, n_3 und bezeichnen ihn als Gittervektor. Er gibt den Ortsvektor eines Gitterpunktes an, falls man den Koordinatenursprung gleichfalls in einen Gitterpunkt legt.

Innerhalb einer Elementarzelle des Gitters mit den Seiten $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ kann das Potential V ganz beliebig vorgegeben sein. In praxi wird V in der Nähe der Kerne der Metallatome wie $-\frac{Ze^2}{r}$ negativ unendlich, verhält sich in der Umgebung der Kerne etwa wie das HARTREESche Potential des freien Metallatoms und weicht in größerer Entfernung stärker davon ab, so daß sich etwa das in Abb. 33 (S. 421) im Zweidimensionalen gezeichnete Bild ergibt.

¹ Die „freie Weglänge“ mußte in Ziff. 5 ja unbestimmt bleiben.

² D. h. von allen außer dem, auf das das Potential wirkt.

b) Eigenfunktion der Elektronen¹. Wir wollen die Bewegung eines Elektrons im Potentialfeld V studieren, d. h. wir suchen die Lösungen der Schrödingergleichung

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0, \quad (8.2)$$

und zwar sowohl die Eigenfunktionen ψ wie die Eigenwerte E . V bedeutet dabei die potentielle Energie des Elektrons, es ist im allgemeinen *negativ*. Um einen passenden Ansatz für ψ zu finden, beachten wir, daß für *freie* Elektronen ($V = 0$) die allgemeine Lösung von (8.2) eine ebene Welle ist

$$\psi = e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})}, \quad (8.3)$$

wobei der Betrag k des „Ausbreitungsvektors“ \mathfrak{k} mit der Energie E in der einfachen Beziehung

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E \quad (8.4)$$

steht, während die *Richtung* von \mathfrak{k} beliebig ist. Für nichtverschwindendes Potentialfeld V ist (8.3) natürlich keine Lösung der Schrödingergleichung mehr, doch erhält man eine Lösung, indem man die ebene Welle (8.3) mit einer periodischen Funktion $u_{\mathfrak{r}}$ von der Periodizität des Gitters multipliziert:

$$\psi = e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})} u_{\mathfrak{r}}(\mathfrak{r}); \quad u_{\mathfrak{r}}(\mathfrak{r} + n_1\mathfrak{a}_1 + n_2\mathfrak{a}_2 + n_3\mathfrak{a}_3) = u_{\mathfrak{r}}(\mathfrak{r}). \quad (8.5)$$

$u_{\mathfrak{r}}$ muß dann der Differentialgleichung

$$\Delta u + 2i(\mathfrak{k} \text{grad} u) + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E - V) - k^2 \right] u = 0 \quad (8.6)$$

genügen.

Um besser einzusehen, wie der Ansatz (8.5) zustande kommt, entwickeln wir zunächst V in eine Fourierreihe:

$$V = \sum_{h_1 h_2 h_3 = -\infty}^{+\infty} V_{\mathfrak{h}} e^{2\pi i(\mathfrak{h}\mathfrak{r})} \quad (8.7)$$

mit

$$\mathfrak{h} = h_1\mathfrak{b}_1 + h_2\mathfrak{b}_2 + h_3\mathfrak{b}_3, \quad h_1 h_2 h_3 \text{ ganze Zahlen.} \quad (8.7a)$$

Die Vektoren \mathfrak{b}_i ($i = 1, 2, 3$) sind dabei die Achsen des sog. „reziproken Gitters“², sie sind dadurch definiert, daß sie jeweils auf zwei Achsen des Raumgitters senkrecht stehen:

$$(\mathfrak{a}_i \mathfrak{b}_k) = 0, \quad \text{wenn } i \neq k \quad (8.8)$$

und ihre Länge ist normiert durch die Bestimmung

$$(\mathfrak{a}_i \mathfrak{b}_i) = 1 \quad \text{für } i = 1, 2, 3. \quad (8.9)$$

Aus (8.8), (8.9) folgt

$$\mathfrak{b}_1 = \frac{[\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3]}{(\mathfrak{a}_1 [\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3])}, \quad \mathfrak{b}_2 \mathfrak{b}_3 \text{ entsprechend.} \quad (8.10)$$

Stehen die Achsen des Metallgitters senkrecht zueinander (rhombisches Gitter), so ist die reziproke Achse \mathfrak{b}_i parallel zur Kristallachse \mathfrak{a}_i und ihre Länge beträgt $1/a_i$; das reziproke Gitter zu einem kubischen Gitter mit der Gitterkonstante a ist ein kubisches Gitter mit der Gitterkonstante $b = 1/a$, das reziproke Gitter zu einem flächenzentrierten ist raumzentriert und umgekehrt. Den Vektor \mathfrak{h} nennen wir „Vektor im reziproken Gitter“ und verstehen unter \mathfrak{g} und \mathfrak{h} in Zukunft stets einen Vektor von der Form $h_1\mathfrak{b}_1 + h_2\mathfrak{b}_2 + h_3\mathfrak{b}_3$ mit ganzzahligen $h_1 h_2 h_3$.

Man überzeugt sich unmittelbar, daß (8.7) wirklich die Periodizität (8.1) hat: Ersetzt man \mathfrak{r} durch $\mathfrak{r} + \mathfrak{n}$, so ändern sich die Exponenten aller Exponentialfunktionen in (8.7) um Vielfache von $2\pi i$, V bleibt also ungeändert. Durch die Fourierkoeffizienten $V_{\mathfrak{h}}$ wird der Verlauf des Potentials V natürlich genau so gut beschrieben wie durch Angabe seiner Werte in einem Elementarbereich des Kristalls. Die $V_{\mathfrak{h}}$ sind reell, falls das Gitter ein Symmetriezentrum im Punkt $\mathfrak{r} = 0$ hat, andernfalls sind $V_{\mathfrak{h}}$ und $V_{-\mathfrak{h}}$ konjugiert komplex.

¹ Vgl. F. BLOCH, ZS. f. Phys. Bd. 52, S. 555. 1928; sowie auch R. PEIERLS, Ann. d. Phys. Bd. 4, S. 121. 1930; H. BETHE, ebenda Bd. 87, S. 55. 1928; PH. M. MORSE, Phys. Rev. Bd. 35, S. 1310. 1930.

² Vgl. P. P. EWALD, Ann. d. Phys. Bd. 54, S. 519 u. 557. 1917.

Setzen wir nun die Fourierreihe (8.7) in die Differentialgleichung (8.2) ein und versuchen wir, für ψ den Ansatz (8.3) zu machen, so wird

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_{000}) - k^2 \right] e^{i(\mathfrak{t}\mathfrak{v})} - \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{\substack{h_1, h_2, h_3 \\ h_1 h_2 h_3 \neq 000}} V_{h_1 h_2 h_3} e^{i(\mathfrak{t} + 2\pi \mathfrak{h}, \mathfrak{v})}. \quad (8.11)$$

Daraus folgt, daß (8.3) *keine* Lösung von (8.2) ist; setzt man z. B. $E = -V_{000} + k^2$, so fällt zwar auf der rechten Seite die ebene Welle $e^{i(\mathfrak{t}\mathfrak{v})}$ fort, aber man kann nicht gleichzeitig die ebenen Wellen mit den Ausbreitungsvektoren $\mathfrak{k} + 2\pi \mathfrak{h}$ zum Verschwinden bringen. Um das zu erreichen, muß man vielmehr zur Wellenfunktion ψ Glieder hinzufügen, die sich wie $e^{i(\mathfrak{t} + 2\pi \mathfrak{h}, \mathfrak{v})}$ verhalten; man wird also auf den Ansatz

$$\psi = \sum_{h_1, h_2, h_3} a_{\mathfrak{h}} e^{i(\mathfrak{t} + 2\pi \mathfrak{h}, \mathfrak{v})} \quad (8.12)$$

geführt. Dieser Ansatz befriedigt nun tatsächlich die Differentialgleichung (8.2): Setzt man dort (8.12) ein und setzt man den Faktor von $e^{i(\mathfrak{t} + 2\pi \mathfrak{g}, \mathfrak{v})}$ gleich Null, so erhält man die folgende Beziehung zwischen den Fourierkoeffizienten $a_{\mathfrak{g}}$ der Eigenfunktion:

$$\left(E - V_{000} - \frac{\hbar^2(\mathfrak{k} + 2\pi \mathfrak{g})^2}{2m} \right) a_{\mathfrak{g}} = \sum_{\mathfrak{h}} a_{\mathfrak{g} - \mathfrak{h}} V_{\mathfrak{h}}. \quad (8.13)$$

Die Indizes $\mathfrak{g}, \mathfrak{h}, \mathfrak{g} - \mathfrak{h}$ stehen jeweils für ein *Indextripel*, z. B. $\mathfrak{g} - \mathfrak{h}$ für $g_1 - h_1, g_2 - h_2, g_3 - h_3$, die Summe rechts geht über alle ganzzahligen Werte von $h_1 h_2 h_3$. Die Gleichung (8.13) muß für jeden Wert von \mathfrak{g} (d. h. für jedes Tripel von ganzzahligen Werten $g_1 g_2 g_3$) gelten. Damit sie lösbar ist, muß die Determinante

$$\begin{vmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & -E + V_{000} + \mathfrak{k}^2 & V_{100} & & & V_{010} & \dots \\ \dots & V_{-100} & & -E + V_{000} + (\mathfrak{k} + 2\pi \mathfrak{h}_1)^2 & & V_{-110} & \dots \\ \dots & V_{0, -1, 0} & V_{1, -1, 0} & & & -E + V_{000} + (\mathfrak{k} + 2\pi \mathfrak{h}_2)^2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0 \quad (8.14)$$

verschwinden: Hieraus erhält man die Energie E , die zur Wellenzahl \mathfrak{k} gehört. Ist E so gewählt, daß (8.14) befriedigt ist, so läßt sich (8.13) stets lösen, d. h. die Eigenfunktion ψ bestimmen. Die Berechnung von Eigenfunktionen und Eigenwert ist natürlich im allgemeinen eine recht komplizierte Aufgabe, sie wird uns in den folgenden Ziffern zu beschäftigen haben.

Der Ansatz (8.12) ist genau identisch mit unserem früheren Ansatz (8.5), denn

$$u_{\mathfrak{t}}(\mathfrak{r}) = \sum_{\mathfrak{g}} a_{\mathfrak{g}} e^{2\pi i(\mathfrak{g}\mathfrak{v})} \quad (8.15)$$

ist eine periodische Funktion, deren Periode gleich der des Gitters ist, wie in (8.5) behauptet. Es ist leicht einzusehen, daß *alle* Eigenfunktionen diese Form haben müssen¹.

¹ Jede Wellenfunktion muß sich als *Fourierintegral*

$$\psi = \int a(\mathfrak{k}_x, \mathfrak{k}_y, \mathfrak{k}_z) e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} d\mathfrak{k}_x d\mathfrak{k}_y d\mathfrak{k}_z$$

darstellen lassen (Darstellung im Impulsraum $\mathfrak{k}_x \mathfrak{k}_y \mathfrak{k}_z$). Durch Einsetzen in die Differentialgleichung (8.2) findet man, daß zwei Koeffizienten $a(\mathfrak{k})$ und $a(\mathfrak{k}')$ nur *dann* miteinander in Beziehung stehen, wenn $\mathfrak{k}' = \mathfrak{k} + 2\pi \mathfrak{g}$ ist, wobei \mathfrak{g} ein Vektor im reziproken Gitter von der in (8.7a) definierten Art ist. Also läßt sich ψ als Linearkombination von Eigenfunktionen der Form (8.12) mit verschiedenen Wellenzahlen \mathfrak{k} schreiben. Da nun die Energie nach (8.14) wesentlich von \mathfrak{k} abhängt, kann eine solche Linearkombination *nicht* Eigenfunktion sein, also sind alle Eigenfunktionen von der Form (8.12). Dabei ist nur noch zu bemerken, daß für alle Gittertypen mit einem Inversionszentrum zwei Eigenfunktionen, die sich nur durch das Vorzeichen von \mathfrak{k} unterscheiden, zum gleichen Eigenwert gehören, so daß auch

$$\psi = \sum_{\mathfrak{h}} a_{\mathfrak{h}} \frac{\cos}{\sin}(\mathfrak{k} + 2\pi \mathfrak{h}, \mathfrak{v})$$

Eigenfunktion ist.

c) Definition des reduzierten Ausbreitungsvektors. Die verschiedenen Eigenfunktionen und Eigenwerte können zweckmäßig durch den zugehörigen Ausbreitungsvektor \mathfrak{k} gekennzeichnet werden. Durch Angabe von \mathfrak{k} ist allerdings die Eigenfunktion des Elektrons noch nicht eindeutig charakterisiert: Die unendliche Determinante (8.14) kann bei gegebenem \mathfrak{k} noch durch unendlich viele Werte von E zum Verschwinden gebracht werden; die entsprechenden Eigenfunktionen unterscheiden sich bezüglich der Werte der Koeffizienten $a_{\mathfrak{h}}$. Andererseits ist es auch nicht eindeutig, welchen Ausbreitungsvektor man einer gegebenen Wellenfunktion zuordnen soll. Z. B. kann man der Wellenfunktion (8.12) genau so gut den Ausbreitungsvektor \mathfrak{k}' zuordnen wie den Vektor $\mathfrak{k}' = \mathfrak{k} + 2\pi\mathfrak{g}$, wo \mathfrak{g} ein beliebiger Vektor im reziproken Gitter ist: Man kann schreiben

$$\psi = e^{i(\mathfrak{k}'\mathfrak{r})} \sum_{\mathfrak{h}} a_{\mathfrak{h}} e^{2\pi i(\mathfrak{h}\mathfrak{r})} = e^{i(\mathfrak{k}'\mathfrak{r})} \sum_{\mathfrak{h}} a'_{\mathfrak{h}} e^{2\pi i(\mathfrak{h}\mathfrak{r})}$$

mit

$$a'_{\mathfrak{h}} = a_{\mathfrak{h} + \mathfrak{g}}.$$

Die Einführung des neuen Ausbreitungsvektors \mathfrak{k}' an Stelle von \mathfrak{k} bedeutet also bloß eine Umnummerierung der Fourierkoeffizienten.

Man kann diese Vieldeutigkeit durch die Festsetzung lösen, daß die Projektionen von \mathfrak{k} auf die Kristallachsen, $\xi = (\mathfrak{k}a_1)$, $\eta = (\mathfrak{k}a_2)$ und $\zeta = (\mathfrak{k}a_3)$ *möglichst klein sein sollen*. Jede dieser Komponenten kann dann *nur mehr die Werte von $-\pi$ bis $+\pi$ annehmen*. Denn wenn z. B. $(\mathfrak{k}a_1)$ zwischen π und 3π liegen würde, so könnte man statt \mathfrak{k} den neuen Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}' = \mathfrak{k} - 2\pi\mathfrak{b}_1$ einführen, und es wäre dann $-\pi < (\mathfrak{k}'a_1) < \pi$. Im Falle orthogonaler Kristallachsen x, y, z bedeutet unsere Festsetzung, daß

$$-\frac{\pi}{a_1} < k_x < \frac{\pi}{a_1}, \quad -\frac{\pi}{a_2} < k_y < \frac{\pi}{a_2}, \quad -\frac{\pi}{a_3} < k_z < \frac{\pi}{a_3} \quad (8.16)$$

gewählt werden soll, für kubische Kristalle müssen k_x, k_y, k_z zwischen $-\frac{\pi}{a}$ und $+\frac{\pi}{a}$ ($a =$ Gitterkonstante) liegen. Wir nennen einen Ausbreitungsvektor \mathfrak{k} , welcher unserer Festsetzung genügt, „*reduzierten Ausbreitungsvektor*“ oder „*reduzierte Wellenzahl*“. Die Zustände des Elektrons, welche zur gleichen reduzierten Wellenzahl gehören, kann man dann etwa der Größe der Energie nach ordnen und von der niedrigsten Energie beginnend, mit einer Quantenzahl n (Energiebandnummer) numerieren. Durch die reduzierte Wellenzahl und die Bandnummer n ist ein Elektronenzustand eindeutig definiert, ebenso kann man zu jedem Zustand eindeutig die reduzierte Wellenzahl und die Bandnummer angeben. Bei festgehaltener Bandnummer ist die Energie eine stetige Funktion der Wellenzahl \mathfrak{k} , desgleichen die Fourierkoeffizienten $a_{\mathfrak{h}}$ in der Eigenfunktion (8.12).

Man kann aber auch eine andere Festsetzung für die Wellenzahl \mathfrak{k} treffen: Man kann aus der Fourierentwicklung (8.12) der Wellenfunktion das Glied mit dem größten Fourierkoeffizienten $a_{\mathfrak{h}}$ herausgreifen und $\mathfrak{k} = \mathfrak{k} + 2\pi\mathfrak{h}$ als Wellenzahl bezeichnen („freie Wellenzahl“¹). Dies Vorgehen ist besonders dann zweckmäßig, wenn die Energie des Elektrons sehr groß gegen die Schwankungen des Metallpotentials ist (nahezu freie Elektronen). Für langsame Elektronen, wie sie bei der metallischen Leitung eine Rolle spielen, ist diese Definition der Wellenzahl unzulässig, weil dort eine große Anzahl Fourierkoeffizienten $a_{\mathfrak{h}}$ von gleicher Größenordnung sind (vgl. Ziff. 10, 11).

d) Abzählung der Zustände. Normierung der Eigenfunktion. Um die Abzählung der Quantenzustände insbesondere für statistische Fragen

¹ Wir schreiben für die freie Wellenzahl stets den Buchstaben $\bar{\mathfrak{k}}$.

zu erleichtern, ist es zweckmäßig, den Eigenfunktionen eine periodische Bedingung aufzuerlegen: Wir verlangen, daß

$$\psi(\tau + n_1 G a_1 + n_2 G a_2 + n_3 G a_3) = \psi(\tau) \quad (8.17)$$

ist, wobei G eine große Zahl und $n_1 n_2 n_3$ ganze Zahlen sein sollen: Die Eigenfunktion soll also räumlich periodisch mit der sehr großen Periode $G a_1, G a_2, G a_3$ sein. Sie ist vollständig definiert, wenn sie an jedem Punkt eines Parallelepipedes mit den Kanten $G a_1, G a_2, G a_3$ bekannt ist. Wir nennen dies Parallelepiped das Grundgebiet des Kristalls.

Die Festsetzung der Periodizität bedeutet keine wesentliche Beschränkung in der Wahl der Eigenfunktion, insbesondere dann nicht, wenn G sehr groß ist. (8.17) kann nur erfüllt werden, wenn

$$\mathfrak{k} = \frac{2\pi}{G} (\kappa_1 b_1 + \kappa_2 b_2 + \kappa_3 b_3) \quad (8.18)$$

ist, wobei $\kappa_1 \kappa_2 \kappa_3$ ganze Zahlen sind: Die Komponenten des Ausbreitungsvektors \mathfrak{k} in den Richtungen der Kristallachsen müssen also ganzzahlige Vielfache von $2\pi/G$ sein. Wegen unserer Bedingungen $-\pi < (\mathfrak{k} a_1) < \pi$ usw. laufen die Zahlen $\kappa_1 \kappa_2 \kappa_3$ je von $-\frac{1}{2}G$ bis $+\frac{1}{2}G$, es gibt also genau G^3 verschiedene Möglichkeiten für die Wahl der „reduzierten Wellenzahl“ \mathfrak{k} , das sind ebensoviel wie die Anzahl Elementarzellen im „Grundgebiet“ $G a_1, G a_2, G a_3$. Das Spektrum des Elektrons im Kristall wird durch unsere Periodizitätsforderung formal diskret, bleibt aber, da G sehr groß ist, *praktisch* kontinuierlich.

Zur Normierung der Eigenfunktionen verlangen wir, daß $\int |\psi|^2 d\tau = 1$ ist, wenn das Integral über das „Grundgebiet“ erstreckt wird. Zur Durchführung der Normierung ist es zweckmäßig, in geringer Abänderung von (8.5) und (8.12) zu schreiben

$$\psi = G^{-3/2} u_{\mathfrak{k}}(\tau) e^{i(\mathfrak{k}\tau)} \quad (8.19)$$

$$= G^{-3/2} \sum_{g_1 g_2 g_3} a_g e^{i(\mathfrak{k} + 2\pi g, \tau)} \quad (8.20)$$

Dann lautet die Normierungsbedingung:

$$\int |\psi|^2 d\tau = G^{-3} \sum_{g, \mathfrak{h}} a_g^* a_{\mathfrak{h}} \int e^{i(\mathfrak{h} - g, \tau)} d\tau = 1. \quad (8.21)$$

Die Integrale verschwinden aber, wenn $\mathfrak{h} \neq g$ ist, und geben das Volumen

$$\Omega = G^3 \Omega_0 \quad (8.22)$$

des Grundgebiets, wenn $\mathfrak{h} = g$: Also ist

$$\sum_g |a_g|^2 = \frac{1}{\Omega_0}. \quad (8.23)$$

Für u ergibt sich nach (8.19) die Normierungsbedingung

$$\int |u_{\mathfrak{k}}|^2 d\tau_0 = 1, \quad (8.24)$$

wo $\int d\tau_0 \dots$ das Integral über eine Elementarzelle bedeutet¹: u ist also pro Elementarzelle normiert.

9. Die Strommatrix. a) Diagonalelemente. Die Wellenfunktion (8.12) entspricht, ihrer komplexen Natur gemäß, einem *Strom* von Elektronen, der sich durch das Gitter hindurchbewegt. Der Strom berechnet sich dabei nach der bekannten wellenmechanischen Formel

$$\mathfrak{S} = -\frac{ie\hbar}{2m} \int (\psi^* \text{grad} \psi - \psi \text{grad} \psi^*) d\tau, \quad (9.1)$$

¹ Diese Bezeichnung behalten wir stets bei.

das Integral geht über das Grundgebiet des Kristalls, die Elektronenladung ist $+e$. Mit dem Ausdruck (8.20) für die Eigenfunktion ist

$$\mathfrak{S} = \frac{e\hbar G^{-3}}{m} \sum_{\mathfrak{g}\mathfrak{h}} a_{\mathfrak{g}}^* a_{\mathfrak{h}} (\mathfrak{k} + 2\pi\mathfrak{h}) \int e^{i(\mathfrak{h}-\mathfrak{g},\tau)} d\tau = \frac{e\hbar}{m} \sum_{\mathfrak{g}} |a_{\mathfrak{g}}|^2 (\mathfrak{k} + 2\pi\mathfrak{g}) \Omega_0. \quad (9.2)$$

Die Berechnung des Stromes würde danach die Kenntnis sämtlicher Fourierkoeffizienten $a_{\mathfrak{g}}$ der Eigenfunktion erfordern. Wir werden aber sogleich zeigen, daß es genügt, die Energie als Funktion der Wellenzahl zu kennen¹.

Zu diesem Zweck transformieren wir zunächst das Volumenintegral (9.1) in ein Integral über die Oberfläche des „Grundgebiets“²:

$$-\frac{2m}{ie\hbar} S_x = \int \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) d\tau = \int x \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial n} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial n} \right) d\sigma - \int (\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^*) x d\tau. \quad (9.3)$$

Das letzte Integral verschwindet wegen der Schrödingergleichung (8.2) und der entsprechenden Gleichung für ψ^* . Das erste Integral rechts ist über die Oberfläche des Grundgebiets zu erstrecken, n ist die Richtung senkrecht zur Oberfläche. Wir wählen speziell die x -Achse in der Richtung der reziproken Kristallachse \mathfrak{h}_1 , so daß die x -Koordinate eines beliebigen Punktes \mathfrak{r} gleich $\frac{(\mathfrak{r}\mathfrak{h}_1)}{b_1}$ ist. Betrachten wir dann zwei entsprechende Punkte gegenüberliegender

Begrenzungsflächen des Grundgebiets, z. B. den Punkt $\mathfrak{r}_1 a_1 + \mathfrak{r}_2 a_2$ einerseits und $\mathfrak{r}_1 a_1 + \mathfrak{r}_2 a_2 + G a_3$ andererseits ($\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2$ beliebige, im allgemeinen *nicht* ganze Zahlen zwischen 0 und G), so ist der Wert der ψ -Funktion wegen der Periodizitätsbedingung (8.18) an beiden Punkten derselbe, ebenso der Wert der x -Koordinate ($x = \mathfrak{r}_1/b_1$), während die Richtung der Normalen n entgegengesetzt ist: Die Beiträge der beiden Punkte zum Oberflächenintegral heben sich daher auf. Nur die beiden Grenzflächen senkrecht zur x -Achse tragen daher zum Oberflächenintegral bei. Betrachten wir hier zwei korrespondierende Punkte, $\mathfrak{r}_2 a_2 + \mathfrak{r}_3 a_3$ und $G a_1 + \mathfrak{r}_2 a_2 + \mathfrak{r}_3 a_3$, so unterscheiden sich ihre x -Koordinaten um $\frac{G(a_1\mathfrak{h}_1)}{b_1} = \frac{G}{b_1}$, so daß

$$-\frac{2m}{ie\hbar} S_x = -\frac{2m}{ie\hbar b_1} (\mathfrak{S} \mathfrak{h}_1) = \frac{G}{b_1} \cdot \int \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) d\mathfrak{f} \quad (9.4)$$

wird, wobei das Integral nunmehr bloß noch über die rechte Seitenfläche des Grundgebiets zu erstrecken ist. G/b_1 ist dabei der Abstand der „rechten“ von der „linken“ Seitenfläche. Das Integral ist unabhängig davon, wo die „rechte“ Seitenfläche hingelegt wird. [Das geht aus der Ableitung von (9.4) hervor, in der niemals von der speziellen Lage der Begrenzungsflächen des Grundgebiets die Rede war oder auch daraus, daß die Divergenz des Integranden verschwindet.] Der Integrand ist im übrigen periodisch mit der Periode des *Gitters* (nicht mit der großen Periode der Wellenfunktion), wie man mit Hilfe von (8.19) unmittelbar erkennt. Man kann daher das Integral über die ganze rechte Seitenfläche des Grundgebiets durch das G^2 -fache des Integrals über die rechte Seitenfläche einer *Elementarzelle* ersetzen.

$$\text{Dann wird} \quad S_1 = (\mathfrak{S} \mathfrak{h}_1) = -\frac{ie\hbar G^3}{2m} \int \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) d\mathfrak{f}_0, \quad (9.5)$$

wo nun das Integral über die zu \mathfrak{h}_1 senkrechte Seitenfläche einer Elementarzelle geht³, und x , wie wir nochmals bemerken wollen, die Richtung \mathfrak{h}_1 hat. Entsprechend berechnen sich die Komponenten S_2, S_3 des zur Eigenfunktion ψ gehörigen Stromvektors \mathfrak{S} in den Richtungen der beiden anderen reziproken Achsen \mathfrak{h}_2 und \mathfrak{h}_3 , und es ist

$$\mathfrak{S} = S_1 a_1 + S_2 a_2 + S_3 a_3. \quad (9.6)$$

Durch Division mit e erhält man aus dem Stromvektor die Geschwindigkeit, durch weitere Multiplikation mit m den Impuls des Elektrons

$$\mathfrak{p} = \sum_{i=1}^3 \mathfrak{p}_i a_i; \quad \mathfrak{p}_i = -\frac{1}{2} i\hbar G^3 \int \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) d\mathfrak{f}_0. \quad (9.7)$$

¹ Vgl. R. PEIERLS, ZS. f. Phys. Bd. 53, S. 255. 1929.

² Vgl. F. BLOCH, ZS. f. Phys. Bd. 52, S. 555. 1928.

³ Dies soll durch den Index 0 beim Flächenelement $d\mathfrak{f}_0$ angedeutet werden.

Um nun die obenerwähnte Beziehung zwischen Impuls (Stromvektor) und Energie zu erhalten¹, gehen wir aus von den Schrödingergleichungen

$$\left. \begin{aligned} \Delta \psi_t + \frac{2m}{\hbar^2} (E_t - V) \psi_t &= 0, \\ \Delta \psi_{t'} + \frac{2m}{\hbar^2} (E_{t'} - V) \psi_{t'} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (9.8)$$

Multiplizieren wir die erste Gleichung mit $\psi_{t'}^*$, die zweite mit ψ_t , subtrahieren und integrieren über eine Elementarzelle, so kommt

$$\int (\psi_{t'}^* \Delta \psi_t - \psi_t \Delta \psi_{t'}^*) d\tau_0 = \frac{2m}{\hbar^2} (E_{t'} - E_t) \int \psi_{t'}^* \psi_t d\tau_0. \quad (9.9)$$

Partielle Integration der linken Seite gibt ein Integral über die *Oberfläche* der Elementarzelle:

$$\int \left(\psi_{t'}^* \frac{\partial \psi_t}{\partial n} - \psi_t \frac{\partial \psi_{t'}^*}{\partial n} \right) d\sigma_0. \quad (9.10)$$

Wir nehmen nun an, daß \mathfrak{k} und \mathfrak{k}' bezüglich ihrer Komponenten in den Richtungen $\mathfrak{b}_2, \mathfrak{b}_3$ übereinstimmen und sich nur bezüglich der Komponente \mathfrak{k}_1 um einen kleinen Betrag unterscheiden:

$$\mathfrak{k}' - \mathfrak{k} = \varepsilon \mathfrak{b}_1. \quad (9.11)$$

Eine Betrachtung ähnlich zu der früheren zeigt dann, daß die „obere“, „untere“, „vordere“ und „hintere“ Seitenfläche der Elementarzelle nichts zu dem Oberflächenintegral (9.10) beiträgt, wobei noch die Formel (8.19) für ψ_t zu Hilfe zu nehmen ist. Aus derselben Formel leiten wir ab, daß

$$\psi_{t'}^* \frac{\partial \psi_t}{\partial n} - \psi_t \frac{\partial \psi_{t'}^*}{\partial n} = G^{-3} e^{i(\mathfrak{k}' - \mathfrak{k}, \mathfrak{v})} \left(u_{t'}^* \frac{\partial u_t}{\partial n} - u_t \frac{\partial u_{t'}^*}{\partial n} + i(\mathfrak{k}' - \mathfrak{k}, \mathfrak{n}) u_{t'}^* u_t \right). \quad (9.12)$$

Das Integral über die rechte Seitenfläche unterscheidet sich also von dem über die linke durch den Faktor $e^{i(\mathfrak{k}' - \mathfrak{k}, \mathfrak{a}_1)} = e^{-i\varepsilon}$ und durch das Vorzeichen, so daß

$$\int \left(\psi_{t'}^* \frac{\partial \psi_t}{\partial n} - \psi_t \frac{\partial \psi_{t'}^*}{\partial n} \right) d\sigma_0 = G^{-3} (e^{-i\varepsilon} - 1) \cdot \int \left(u_{t'}^* \frac{\partial u_t}{\partial x} - u_t \frac{\partial u_{t'}^*}{\partial x} + i\varepsilon u_{t'}^* u_t \right) df_0. \quad (9.13)$$

Das Integral rechts geht, genau wie in (9.5) und (9.7), nur über die rechte Seitenfläche der Elementarzelle. Es geht in (9.7) über, sobald wir mit $\varepsilon = (\mathfrak{k}' - \mathfrak{k}, \mathfrak{a}_1)$ zur Grenze Null gehen. Also wird nach (8.21), (9.7), (9.9), (9.13)

$$\frac{2mG^3}{\hbar^2} (E_{t'} - E_t) \int |\psi_t|^2 d\tau_0 = \frac{2m}{\hbar^2} (E_{t+\varepsilon \mathfrak{b}_1} - E_t) = -i\varepsilon \frac{2i}{\hbar} (\mathfrak{p} \mathfrak{b}_1). \quad (9.14)$$

Daraus erhält man allgemein

$$\mathfrak{p} = \frac{m}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mathfrak{k}} \quad (9.15)$$

unter $\partial E / \partial \mathfrak{k}$ den Gradienten der Energie im \mathfrak{k} -Raum verstanden. Die Beziehung (9.15) ist die berühmte DE BROGLIESCHE Beziehung zwischen Gruppengeschwindigkeit $\mathfrak{v} = \mathfrak{p}/m$ und Phasengeschwindigkeit: Wir hätten sie unmittelbar aus der zeitabhängigen Form der Wellenfunktion

$$\psi = e^{i\left(\mathfrak{k}\mathfrak{r} - \frac{E}{\hbar}t\right)}$$

ableiten können, indem wir davon Gebrauch gemacht hätten, daß die Partikelgeschwindigkeit \mathfrak{v} der Elektronen gleich der Geschwindigkeit einer Wellengruppe ist.

b) Nichtdiagonalelemente². Wir haben bisher den Strom behandelt, der zu einem *Zustand* des Elektrons gehört, also die Diagonalelemente der Strommatrix. Nunmehr wollen wir zusehen, ob die Strommatrix nicht auch Elemente außerhalb der Diagonalen hat und wie diese beschaffen sind.

¹ Nach R. PEIERLS, I. c.

² Für Spezialfall s. R. DE L. KRONIG u. W. G. PENNEY, Proc. Roy. Soc. London Bd. 130, S. 499. 1931; vgl. auch Ziff. 10d, 22, 23.

Zunächst kann man leicht einsehen, daß das Nichtdiagonalelement

$$\mathfrak{S}_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}'} = -\frac{ie\hbar}{2m} \int (\psi_{\mathfrak{f}}^* \text{grad } \psi_{\mathfrak{f}'} - \psi_{\mathfrak{f}'} \text{grad } \psi_{\mathfrak{f}}^*) d\tau \quad (9.16)$$

nur dann von Null verschieden ist, wenn sich \mathfrak{f} und \mathfrak{f}' gerade um $2\pi\mathfrak{g}$ unterscheiden, wobei \mathfrak{g} ein Vektor im reziproken Gitter ist, wenn also die „reduzierten“ Wellenzahlen \mathfrak{f} und \mathfrak{f}' identisch sind.

Setzen wir nämlich den Ausdruck (8.19) für die Wellenfunktion ein, so erhalten wir, wie in (9.1), (9.12)

$$\mathfrak{S}_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}'} = -\frac{ie\hbar}{2m} G^{-3} \int e^{i(\mathfrak{f}-\mathfrak{f}',\mathfrak{r})} (u_{\mathfrak{f}}^* \text{grad } u_{\mathfrak{f}'} - u_{\mathfrak{f}'} \text{grad } u_{\mathfrak{f}}^* + i(\mathfrak{f} - \mathfrak{f}') u_{\mathfrak{f}} u_{\mathfrak{f}'}^*) d\tau. \quad (9.17)$$

Das Integral rechts, welches über das ganze Grundgebiet geht, können wir vorteilhaft in die Beiträge der einzelnen Elementarzellen zerlegen. Es sei \mathfrak{n} [vgl. (8.1)] der Ortsvektor des dem Punkt \mathfrak{r} nächstgelegenen Gitterpunkts, $\mathfrak{r}' = \mathfrak{r} - \mathfrak{n}$ der Vektor von diesem Gitterpunkt zum Punkt \mathfrak{r} , dann ist

$$\mathfrak{S}_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}'} = -\frac{ie\hbar}{2m} G^{-3} \sum_{n_1 n_2 n_3 = 1}^G e^{i(\mathfrak{f}-\mathfrak{f}',\mathfrak{n})} \int e^{i(\mathfrak{f}-\mathfrak{f}',\mathfrak{r}')}(u_{\mathfrak{f}}^* \text{grad } u_{\mathfrak{f}'} - u_{\mathfrak{f}'} \text{grad } u_{\mathfrak{f}}^* + i(\mathfrak{f} - \mathfrak{f}') u_{\mathfrak{f}} u_{\mathfrak{f}'}^*) d\tau_0, \quad (9.18)$$

wo nunmehr das Integral nur noch über eine Elementarzelle zu erstrecken und von der Nummer n der Zelle unabhängig ist. Schreibt man dann \mathfrak{f} und \mathfrak{f}' in der Form (8.18), so sieht man, daß die Summe über $n_1 n_2 n_3$ stets Null gibt, außer wenn $\kappa_1 - \kappa'_1$, $\kappa_2 - \kappa'_2$ und $\kappa_3 - \kappa'_3$ Vielfache von G sind, d. h. wenn

$$\mathfrak{f} - \mathfrak{f}' = 2\pi\mathfrak{g}, \quad \mathfrak{g} = g_1 \mathfrak{b}_1 + g_2 \mathfrak{b}_2 + g_3 \mathfrak{b}_3, \quad g_1 g_2 g_3 \text{ ganz} \quad (9.19)$$

ist. In diesem letzteren Fall ist $e^{i(\mathfrak{f}-\mathfrak{f}',\mathfrak{n})}$ gleich Eins, also gibt die Summe G^3 , und wir bekommen

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}'} &= -\frac{ie\hbar G^3}{2m} \int (\psi_{\mathfrak{f}}^* \text{grad } \psi_{\mathfrak{f}'} - \psi_{\mathfrak{f}'} \text{grad } \psi_{\mathfrak{f}}^*) d\tau_0, \\ &= -\frac{ie\hbar}{2m} \int (u_{\mathfrak{f}}^* \text{grad } u_{\mathfrak{f}'} - u_{\mathfrak{f}'} \text{grad } u_{\mathfrak{f}}^*) d\tau_0, \end{aligned} \quad (9.20)$$

wobei das Integral über eine Elementarzelle zu erstrecken ist. u und u' sollen die den beiden Zuständen entsprechenden periodischen Funktionen sein; der reduzierte Ausbreitungsvektor \mathfrak{f} ist in beiden Zuständen gleich, wie wir soeben gezeigt haben: Wir schreiben daher $u_{\mathfrak{f}}$ und nicht $u_{\mathfrak{f}'}$.

$\mathfrak{S}_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}'}$ ist dann im allgemeinen von Null verschieden, seine Berechnung erfordert aber, im Gegensatz zu den Diagonalelementen der Strommatrix, die genaue Kenntnis der Elektroneneigenfunktion im Gitter. Die Nichtdiagonalelemente des Stroms spielen bei der Theorie des Absorptionskoeffizienten des Metalls eine ausschlaggebende Rolle, während in das Leitfähigkeitsproblem nur die Diagonalelemente eingehen.

c) Die Oszillatorstärke. Die Oszillatorstärke f_{mn} ist bekanntlich ein sehr bequemes Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand n zum Zustand m , sie steht zum Matricelement des Impulses in der einfachen Beziehung

$$f_{mn}^{(x)} = \frac{2}{m(E_m - E_n)} |\hat{p}_{mn}^x|^2 \quad (9.21)$$

(Oszillatorstärke für Polarisation in der Richtung x);

$$f_{mn} = \frac{1}{3} (f_{mn}^{(x)} + f_{mn}^{(y)} + f_{mn}^{(z)}) \quad (9.22)$$

nennen wir die *mittlere* Oszillatorstärke. Der Hauptgrund für die Einführung von f ist, daß für die Oszillatorstärken der überaus einfache Summensatz von THOMAS-KUHN-REICHE gilt:

$$\sum_m f_{mn}^{(x)} = \sum_m f_{mn}^{(y)} = \sum_m f_{mn}^{(z)} = 1. \quad (9.23)$$

Die Summe der Oszillatorstärken aller Übergänge eines Elektrons von einem bestimmten Zustand n zu allen möglichen Zuständen m ist Eins. Infolgedessen sind auch die Oszillatorstärken der starken Übergänge selbst von der Größen-

ordnung Eins. Diese Tatsache, die ganz unabhängig ist von der speziellen Eigenfunktion, wird uns später (Ziff. 13 b) wichtige Rückschlüsse auf das Energiespektrum der Metallelektronen ermöglichen.

Betrachten wir nun speziell den Fall der Metallelektronen: Von einem bestimmten Zustand n aus können Übergänge nach sämtlichen Zuständen m erfolgen, deren reduzierter Ausbreitungsvektor mit demjenigen von n übereinstimmt¹, d. h. für alle diese Übergänge ist p_{mn} und daher auch f_{mn} von Null verschieden (vgl. Abschn. b dieser Ziffer). Die Besonderheit der Metallelektronen ist es nun, daß die Impulsmatrix *auch Diagonalelemente* enthält, daß sich also unter den Zuständen m , die mit n optisch kombinieren, auch der Zustand n selbst befindet. Das Absorptionsspektrum, das durch die Übergänge des Metallelektrons vom Zustand n aus nach Zuständen m entsteht, enthält also unter anderem eine Linie der Frequenz Null. Während nun die Oszillatorstärken aller übrigen Absorptionslinien ohne weiteres aus (9.21) berechnet werden können, ergibt diese Formel für die Oszillatorenstärke $f_{nn} = f_0$, die zur Absorptionslinie der Frequenz Null gehört, das sinnlose Resultat $\pm \infty$.

Wir müssen daher f_0 auf andere Weise berechnen. Wir gehen zu der ursprünglichen Definition der Oszillatorstärke

$$f_{mn}^{(x)} = \frac{i}{\hbar} (p_{mn}^* x_{mn} - p_{mn} x_{mn}^*) = \frac{i}{\hbar} (p_{nm}^x x_{mn} - x_{nm} p_{mn}^x), \quad (9.24)$$

die wegen

$$p_{mn}^x = 2\pi i m v_{mn} x_{mn} \quad (\hbar v_{mn} = E_m - E_n) \quad (9.25)$$

mit (9.21) identisch ist. Die Definition (9.24) läßt unmittelbar den Summensatz (9.23) erkennen: Es ist nach der Vertauschungsrelation

$$\sum_m f_{mn}^x = \frac{i}{\hbar} (p_x x - x p_x)_{nn} = 1. \quad (9.26)$$

Auch Formel (9.24) läßt sich noch nicht ohne weiteres auf unseren Fall anwenden: Denn setzen wir etwa für die Eigenfunktion des Zustands n

$$\psi_{\mathfrak{r}} = e^{i(\mathfrak{t}\tau)} u_{\mathfrak{r}}(\tau),$$

so wird

$$x_{nn} = \int x |\psi_n|^2 d\tau$$

unbestimmt, da das Integral, über das ganze unendliche Metall erstreckt, nicht konvergiert. Um das Integral konvergent zu machen, müssen wir als Wellenfunktion ein *Wellenpaket* nehmen, welches auf ein gewisses Raumgebiet in der Umgebung eines Punktes r_0 konzentriert ist. Wir setzen also

$$\psi_n = \sum_{\mathfrak{r}} c_{\mathfrak{r}} \psi_{\mathfrak{r}}. \quad (9.27)$$

Enthält das Gebiet, in dem ψ_n beträchtlich ist, viele Atome, so kann man erreichen, daß die Koeffizienten $c_{\mathfrak{r}}$ nur für Werte von \mathfrak{r} in der Umgebung eines bestimmten \mathfrak{r}_0 beträchtlich sind. Im Zustand n sind dann Ort und Impuls *annähernd* festgelegt (soweit es die Ungenauigkeitsrelation erlaubt).

Es läge nun nahe, aus der Eigenfunktion (9.27) in üblicher Weise die Matrixelemente p_{nn}^x und x_{nn} zu berechnen und daraus f_0 . Das ist jedoch *nicht* erlaubt. Denn die Relation

$$\sum_m p_{nm}^x x_{mn} = (p^x x)_{nn},$$

welche wir zum Beweise des Summensatzes (9.26) benötigen, gilt nur, wenn die Eigenfunktionen ψ_m ein vollständiges System orthogonaler Funktionen bilden.

¹ Es gibt also Übergänge nach je einem Zustand jedes Energiebandes.

(Über die Funktion ψ_n braucht nichts vorausgesetzt zu werden.) Wir dürfen daher als Eigenfunktionen der Zustände m nicht Wellenpakete der Form (9.27) nehmen¹, sondern müssen hierfür die Eigenfunktionen $\psi_{\mathfrak{f}}$ selbst wählen. Dabei interessiert uns dann aber nicht die Oszillatorstärke f_{mn} , die dem Übergang vom Zustand n zu einem Zustand m mit bestimmtem Ausbreitungsvektor \mathfrak{f} zugeordnet ist. f_0 wird vielmehr gegeben durch die Summe aller Oszillatorstärken, welche den Übergängen von n nach allen den dicht benachbarten Zuständen m entsprechen, deren Eigenfunktionen in ψ_n enthalten sind.

Greifen wir einen bestimmten dieser Zustände mit der Eigenfunktion $\psi_{\mathfrak{f}}$ heraus, so ist zunächst offensichtlich

$$p_{nm}^x = \int \psi_n^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi_{\mathfrak{f}} d\tau = c_{\mathfrak{f}}^* p_x(\mathfrak{f}), \quad (9.28)$$

wobei $p_x(\mathfrak{f})$ der Wert des Impulses p_x für den Zustand \mathfrak{f} ist. Auch die Auswertung des Matrixelements

$$x_{mn} = \int \psi_{\mathfrak{f}}^* x \psi_n d\tau$$

ist jetzt möglich, da der Faktor ψ_n Konvergenz erzeugt. Nach Ziff. 33 hat x_{mn} den Wert

$$x_{mn} = i \left(\frac{\partial c_{\mathfrak{f}}}{\partial k'_x} \right)_{\mathfrak{f}=\mathfrak{f}} + i c_{\mathfrak{f}} \int u_{\mathfrak{f}}^* \left(\frac{\partial u_{\mathfrak{f}}}{\partial k'_x} \right)_{\mathfrak{f}=\mathfrak{f}} d\tau, \quad (9.29)$$

wobei das letzte Integral über eine Elementarzelle geht. Wir finden daher

$$\left. \begin{aligned} f_0 &= \frac{i}{\hbar} \sum_m p_{nm}^x x_{mn} - x_{mn}^* (p_{nm}^x)^* \\ &= -\frac{1}{\hbar} \sum_{\mathfrak{f}} c_{\mathfrak{f}}^* p_x(\mathfrak{f}) \left[\left(\frac{\partial c_{\mathfrak{f}}}{\partial k'_x} \right)_{\mathfrak{f}=\mathfrak{f}} + c_{\mathfrak{f}} \int u_{\mathfrak{f}}^* \left(\frac{\partial u_{\mathfrak{f}}}{\partial k'_x} \right)_{\mathfrak{f}=\mathfrak{f}} d\tau_0 \right] + \text{konj.} \\ &= -\frac{1}{\hbar} \sum_{\mathfrak{f}} p_x(\mathfrak{f}) \left[\frac{\partial |c_{\mathfrak{f}}|^2}{\partial k'_x} + |c_{\mathfrak{f}}|^2 \frac{\partial}{\partial k'_x} \int |u_{\mathfrak{f}}|^2 d\tau_0 \right]_{\mathfrak{f}=\mathfrak{f}}. \end{aligned} \right\} \quad (9.30)$$

Das letzte Integral ist das Normierungsintegral, es hat unabhängig von \mathfrak{f}' den Wert 1, fällt also bei Differentiation nach k'_x fort. Das übrigbleibende Glied von (9.30) formen wir durch „partielle Summation“ um² und erhalten

$$f_0 = -\frac{1}{\hbar} \sum_{\mathfrak{f}} p_x(\mathfrak{f}) \frac{\partial |c_{\mathfrak{f}}|^2}{\partial k_x} = \frac{1}{\hbar} \sum_{\mathfrak{f}} |c_{\mathfrak{f}}|^2 \frac{\partial p_x}{\partial k_x}. \quad (9.31)$$

Nun ist $|c_{\mathfrak{f}}|^2$ nur für \mathfrak{f} 's in der Umgebung eines bestimmten \mathfrak{f}_0 beträchtlich, in dieser Umgebung ändert sich p_x nur sehr wenig, so daß wir es vor die Summe ziehen können. Wegen der Normierung von ψ_n haben wir außerdem

$$\sum |c_{\mathfrak{f}}|^2 = 1.$$

Daraus folgt

$$f_0^{(x)} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial p_x}{\partial k_x} \quad (9.32)$$

oder auch mit Rücksicht auf (9.15)

$$f_0^{(x)} = \frac{m}{\hbar} \frac{\partial v_x}{\partial k_x} = \frac{m}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}. \quad (9.33)$$

Die Oszillatorstärke f_0 mißt also die Abhängigkeit der Geschwindigkeit und der Energie von der Wellenzahl des Elektrons. Die bekannten Formeln für völlig freie Elektronen

$$p_x = \hbar k_x, \quad E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

¹ Aus solchen Wellenpaketen ein Orthogonalsystem zu konstruieren, wäre höchst kompliziert und undurchsichtig.

² Über deren Zulässigkeit vgl. Ziff. 33.

sind nach (9.32), (9.33) gleichbedeutend mit $f_0 = 1$. Das bedeutet wegen des f -Sommensatzes, daß für freie Elektronen überhaupt keine optische Übergangswahrscheinlichkeit nach Zuständen mit anderer Energie existiert, was ja eine bekannte Tatsache ist.

10. Das eindimensionale Modell von KRONIG¹. Die allgemeine Berechnung der Eigenwerte aus einer Determinantengleichung vom Typ (8.14) bei beliebig vorgegebenem Potential erscheint ziemlich hoffnungslos. Wir wollen daher zunächst ein sehr einfaches eindimensionales Modell studieren, das sich in Strenge behandeln läßt, und wollen dann später die an diesem Modell gemachten Erfahrungen verallgemeinern.

a) Potentialansatz und Beziehung zwischen Energie und Wellenzahl. Wir wählen ein Potential von der in Abb. 9 dargestellten Form: Gebiete hohen und niedrigen Potentials wechseln in regelmäßiger Folge miteinander ab, das Potential im „Tal“ wählen wir willkürlich gleich Null, die Höhe des Potentialberges sei V_0 , seine Breite b , die Talbreite a . Unser Potentialgitter hat also die Gitterkonstante $a + b$, es soll sich beiderseits ins Unendliche erstrecken.

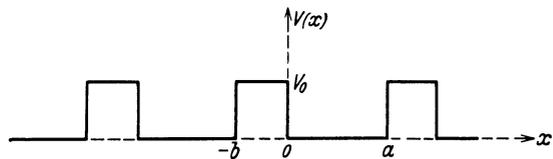


Abb. 9. Der Potentialansatz von KRONIG.

Wählen wir den Nullpunkt, wie in Abb. 9 angegeben, so ist in dem Tal zwischen $x = 0$ und $x = a$ die allgemeinste Lösung der Schrödingergleichung

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E = 0 \quad (V = 0!) \quad (10.1)$$

gegeben durch

$$\psi = \alpha e^{i\kappa x} + \beta e^{-i\kappa x} \quad (10.2)$$

mit

$$\hbar \kappa = \sqrt{2mE}. \quad (10.3)$$

Das Potential des Berges, V_0 , soll höher sein als die Energie E des Elektrons, dann wird im Gebiet des Berges zwischen $-b$ und 0

$$\psi = \gamma e^{\lambda x} + \delta e^{-\lambda x} \quad (10.4)$$

mit

$$\hbar \lambda = \sqrt{2m(V_0 - E)} \quad (10.5)$$

und ebenso für $a < x < a + b$

$$\psi = \gamma' e^{\lambda(x - (a+b))} + \delta' e^{-\lambda(x - (a+b))}, \quad (10.6)$$

Die Koeffizienten γ' , δ' werden von γ , δ im allgemeinen verschieden sein. Entsprechend unserem allgemeinen Ansatz (8.5) müssen wir aber auch in unserem eindimensionalen Spezialfall fordern, daß sich die Eigenfunktion beim Fortschreiten um die Gitterkonstante $c = a + b$ einfach mit einer Einheitswurzel e^{ikc} multipliziert. Dann muß

$$\gamma' = e^{ikc} \gamma, \quad \delta' = e^{ikc} \delta \quad (10.7)$$

sein. Die Energie E und die Koeffizienten $\alpha\beta\gamma\delta$ lassen sich nun leicht als Funktionen der Wellenzahl k bestimmen, wenn man beachtet, daß an den Sprungstellen des Potentials, $x = 0$ und $x = a$, die Eigenfunktion ψ und ihre erste Ableitung $d\psi/dx$ stetig sein müssen. Die elementare Rechnung liefert

$$\cos \lambda b \cos \kappa a + \frac{\lambda^2 - \kappa^2}{2\lambda \kappa} \sin \lambda b \sin \kappa a = \cos k c. \quad (10.8)$$

¹ R. DE L. KRONIG u. W. G. PENNEY, Proc. Roy. Soc. London Bd. 130, S. 499. 1931.

Im Verein mit den Definitionen (10.3), (10.5) von λ und \varkappa ergibt sich daraus die Energie E als Funktion von k (sowie der Konstanten, die das Potential beschreiben: a, b, V_0).

Um die Diskussion zu vereinfachen, wollen wir das Potential noch etwas mehr idealisieren, als dies bisher schon der Fall ist: Wir wollen die Breite der Potentialberge b gegen Null und dafür ihre Höhe V_0 gegen Unendlich gehen lassen, so zwar, daß wir das Produkt $V_0 b$ konstant halten, und die neue Bezeichnung

$$\frac{mV_0}{\hbar^2} ab = \frac{1}{2} \lambda^2 ab = P \tag{10.9}$$

eingeführen. λb geht dann wie \sqrt{b} zu Null, \varkappa ist gegen λ zu vernachlässigen, die Gitterkonstante c wird gleich a und aus (10.8) wird:

$$P \frac{\sin \varkappa a}{\varkappa a} + \cos \varkappa a = \cos ka. \tag{10.10}$$

b) Diskussion des Eigenwertspektrums. Energiebänder. (10.10) ist die gesuchte Beziehung zwischen der Energie E , welche durch \varkappa

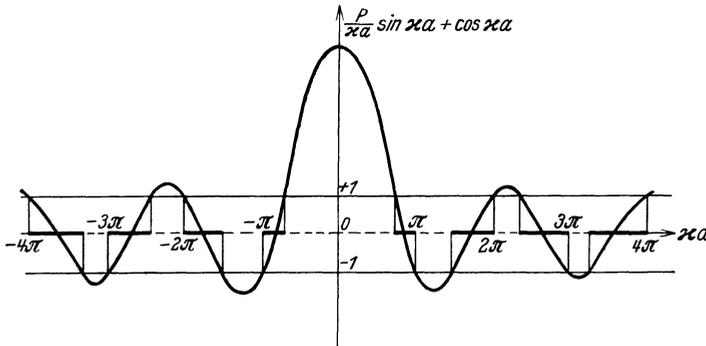


Abb. 10. $f(\varkappa a) = P \frac{\sin \varkappa a}{\varkappa a} + \cos \varkappa a$ als Funktion von $\varkappa a$ für $P = \frac{3\pi}{2}$ nach KRONIG. \varkappa ist gleich $\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$, wo E die Energie ist. Die erlaubten Energiebänder ($|f(\varkappa a)| < 1$) sind auf der $\varkappa a$ -Achse durch Verstärkung hervorgehoben. Man sieht, daß die Unterbrechungen (verbotene Energiebänder) nach wachsenden Energien hin schmaler werden. (Nach R. DE L. KRONIG und W. G. PENNEY.)

repräsentiert wird, und der Wellenzahl k . P ist definitionsgemäß stets positiv und mißt die Höhe der Potentialwand, welche die „Täler“ trennt. a ist die Gitterkonstante.

In Abb. 10 ist nach KRONIG der Verlauf der linken Seite von (10.10), $f(\varkappa a)$ als Funktion von $\varkappa a$ dargestellt. Für P ist dabei ein mittlerer Wert, $P = \frac{3}{2}\pi$, gewählt. Damit nun überhaupt eine Lösung von (10.10) mit reellem k existiert, muß offenbar der Wert der linken Seite der Gleichung zwischen -1 und $+1$ liegen. Die Abbildung zeigt aber sofort, daß dies nur für gewisse Wertebereiche von $\varkappa a$ der Fall ist, während für andere, dazwischenliegende Wertebereiche von $\varkappa a$ die linke Seite größer als 1 oder kleiner als -1 wird. Liegt \varkappa in einem der letztgenannten Gebiete, so gibt es keine Wellenfunktion, welche im ganzen Kristall endlich ist. Da nun \varkappa im wesentlichen die Energie darstellt, folgt daraus, daß die Energie eines Elektrons im Kristallgitter nicht wie beim freien Elektron jeden beliebigen Wert annehmen kann, sondern auf eine Reihe mehr oder weniger breiter voneinander getrennter Energiebänder beschränkt ist. Das Energiespektrum hat die in Abb. 11 gezeichnete Form, die schraffierten Gebiete sind die erlaubten Energiebänder, die weißen Gebiete enthalten die für das Elektron verbotenen Werte der Energie.

Die Lage der verbotenen Energiebänder läßt sich leicht genauer bestimmen: Wenn $\kappa a = n\pi$ ist (n ganz und positiv), erreicht die linke Seite von (10.10) jedesmal den Wert ± 1 , genauer $(-1)^n$. Für etwas kleinere Werte von κ haben $\sin \kappa a$ und $\cos \kappa a$ entgegengesetztes Vorzeichen, der Absolutbetrag der linken Seite von (10.10) wird daher kleiner als 1, die Energiewerte unmittelbar unterhalb $\kappa a = n\pi$ sind erlaubt. Für $\kappa a > n\pi$ dagegen wird das Vorzeichen von $\sin \kappa a$ und $\cos \kappa a$ gleich, der Absolutwert der linken Seite von (10.10) wird größer als 1: An jeder Stelle $\kappa a = n\pi$ schließt sich also nach rechts hin ein Gebiet verbotener Energie an. Nun ist κ definiert als die Wellenzahl eines freien Elektrons mit der Energie E , und $\kappa = n\pi/a$ ist einfach die BRAGGSche Bedingung für die Reflexion einer Welle mit der Wellenzahl κ am Gitter mit der Gitterkonstante a^* . Ein verbotenes Energieband tritt also immer dann auf, wenn die betreffende Elektronenwelle BRAGGSche Reflexion am Metallgitter erleidet. Die BRAGGSche Reflexion verhindert die Ausbildung eines Elektronenstroms durch das Gitter.

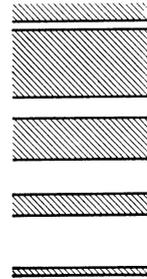


Abb.11. Das Energiespektrum eines Elektrons im Metall. Schraffiert erlaubte, weiß verbotene Energiebänder.

Die Breite der verbotenen Bänder ergibt sich ebenfalls leicht aus Gleichung (10.10). Setzen wir

$$\text{tg } \varphi = P/\kappa a, \tag{10.11}$$

so erreicht die linke Seite von (10.10) den Wert $(-1)^n$, sobald

$$\cos(\kappa a - \varphi) = (-1)^n \cos \varphi, \tag{10.12}$$

d. h. außer für $\kappa a = n\pi$ noch für $\kappa a = n\pi + 2\varphi$. Die Breite der verbotenen Energiebänder beträgt also 2φ . Für große n kann man in (10.11) κa durch $n\pi$ ersetzen, so daß

$$\varphi = \arctg \frac{P}{n\pi} \approx \frac{P}{n\pi}. \tag{10.13}$$

Die Breite der verbotenen Energiebänder nimmt also mit wachsender Energie mehr und mehr ab, sie ist bei unserem Modell etwa umgekehrt proportional der Nummer n des verbotenen Bandes, d. h. der Wurzel aus der zugehörigen Energie. Je höher die Energie der Elektronen, um so mehr verhalten sie sich wie „freie“ Elektronen, um so weniger spürbar ist der Effekt des Gitters. Im übrigen wächst die Breite der verbotenen Energiebänder mit P : Für $P = 0$ kann das Elektron jede beliebige Energie haben, es ist vollkommen frei, entsprechend der Tatsache, daß die Potentialwände zwischen den „Tälern“ verschwunden sind. Im anderen Extremfall, $P = \infty$, hat (10.10) überhaupt nur Lösungen für $\kappa a = n\pi$, das Energiespektrum wird diskret, das Elektron ist nunmehr fest in der einzelnen Potentialmulde gebunden und kann nicht mehr durch das Gitter wandern. Die endlichen Werte von P stellen den Übergang von den völlig freien Elektronen zu den völlig gebundenen her: Abb. 12 (nach KRONIG) zeigt, wie bei diesem Übergang die Breite der erlaubten Energiebänder abnimmt (von links nach rechts)¹.

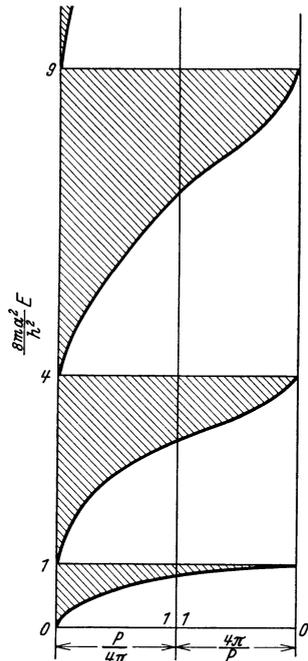


Abb. 12. Die verbotenen und erlaubten Energiebänder eines Elektrons im KRONIGschen Potentialfeld als Funktion der Stärke der Bindung. Man erkennt die Abnahme der Breite der erlaubten Energiebänder (schraffiert) mit wachsender Bindungsstärke P . (Nach KRONIG.)

Innerhalb eines jeden Energiebandes durchläuft $\cos \kappa a$ alle Werte von -1 bis $+1$. Die reduzierte Wellenzahl k , die wir früher in der allgemeinen Diskussion (Ziff. 8c) durch die Festsetzung $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$ definiert haben, läuft mit wachsender Energie im

* Man kann die Bedingung unter Benutzung der Beziehung $\kappa = 2\pi/\lambda$ zwischen Wellenzahl und Wellenlänge in die geläufigere Form $n\lambda = 2a$ umschreiben: Der Glanzwinkel θ ist bei uns (eindimensionales Gitter!) gleich $\pi/2$.

¹ Daß die obere Grenze jedes Energiebandes von P unabhängig ist, liegt an unserem speziellen Potentialfeld.

ersten, dritten, fünften . . . Energieband von 0 bis π/a , in den Energiebändern mit gerader Nummer dagegen von π/a bis 0. (Zur Wellenzahl $-\bar{k}$ gehört die gleiche Energie wie zu $+\bar{k}$.) Trägt man die Energie als Funktion von k auf (Abb. 13), so erhält man eine Reihe voneinander getrennter Kurven, welche den verschiedenen Energiebändern entsprechen. An der Stelle $k=0$ haben die Kurven abwechselnd¹ ein Minimum und ein Maximum. In der Nähe von $k=0$ und $\pm \frac{\pi}{a}$ hängt die Energie (wie wir es auch gezeichnet haben), *quadratisch* von k ab. Das folgt daraus, daß die rechte Seite von (10.10) dann eine quadratische Funktion von k bzw. $\pi - ka$ ist, während die linke linear von $\kappa - \kappa_0$ abhängt (κ_0 soll $k=0$ bzw. $\pm \frac{\pi}{a}$ entsprechen). Ein Zustand wird durch die reduzierte Wellenzahl k und die Nummer des Energiebandes gekennzeichnet.

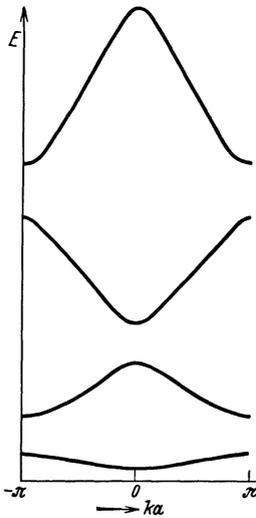


Abb. 13. Die Energie als Funktion der reduzierten Wellenzahl k im Kronigsschen Potentialfeld. Bindungskonstante $P = \frac{3\pi}{2}$.

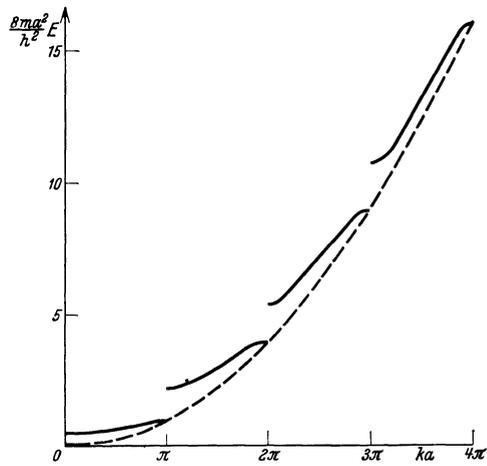


Abb. 14. Die Energie als Funktion der „freien“ Wellenzahl \bar{k} im Kronigsschen Potentialfeld ($P = \frac{3\pi}{2}$).

Es hat natürlich auch etwas für sich, die Normierung der Wellenzahl im Anschluß an die Wellenzahl der freien Elektronen zu wählen: Dem ersten Energieband kommen dann die Wellenzahlen \bar{k} von $-\frac{\pi}{a}$ bis $\frac{\pi}{a}$ zu, im zweiten läuft \bar{k} von $\pm \frac{\pi}{a}$ bis $\pm \frac{2\pi}{a}$, im n ten von $(n-1)\pi/a$ bis $n\pi/a$ usw., so daß für große Energien die Wellenzahl \bar{k} nahezu übereinstimmt mit der Größe κ , die die Wellenzahl eines freien Elektrons gleicher Energie angeben würde². Wir nennen die so normierte Wellenzahl \bar{k} daher die „freie Wellenzahl“. Zu jedem Wert der „freien“ Wellenzahl gehört ein und nur ein Zustand, die Energie wächst dauernd mit zunehmendem \bar{k} und macht lediglich an den kritischen Stellen $\bar{k} = n\pi/a$ Sprünge. Abb. 14 gibt die Energie als Funktion der freien Wellenzahl \bar{k} , die gestrichelte Kurve zeigt $E(\bar{k})$ für freie Elektronen:

$$E(\bar{k}) = \frac{\hbar^2 \bar{k}^2}{2m}. \tag{10.14}$$

Abb. 13 erhält man aus Abb. 14, indem man die einzelnen Stücke der Energiekurve durch Verschiebung um ein Vielfaches von 2π längs der k -Achse auf den Streifen $-\pi < k < \pi$ überträgt.

¹ D. h. die unterste, dritte, fünfte . . . ein Minimum, die zweitunterste, vierte, sechste usw. ein Maximum.

² Für kleine Energien ist dies (außer zufällig bei $\kappa = \frac{n\pi}{a}$) nicht der Fall.

c) Die Eigenfunktionen. Die *Eigenfunktionen* lassen sich auf Grund der Gleichungen (10.1) bis (10.10) bestimmen. Man erhält

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= c(e^{ik a} - e^{-i\kappa a}), \\ \beta &= -c(e^{ik a} - e^{i\kappa a}), \\ \gamma &= ic \sin \kappa a + i \frac{\kappa}{\lambda} c(e^{ik a} - \cos \kappa a), \\ \delta &= ic \sin \kappa a - i \frac{\kappa}{\lambda} c(e^{ik a} - \cos \kappa a). \end{aligned} \right\} \quad (10.15)$$

c ist durch die Normierungsvorschrift

$$\int_0^{Ga} |\psi|^2 dx = 1 = 4c^2 G a \sin \kappa a \left(\sin \kappa a - P \frac{\cos \kappa a}{\kappa a} + P \frac{\sin \kappa a}{(\kappa a)^2} \right) \quad (10.16)$$

zu bestimmen. Je mehr sich $e^{ik a}$ und $e^{i\kappa a}$ einander nähern, um so mehr überwiegt α gegen β oder anders gesagt: Je mehr das Elektron als frei anzusehen ist, um so mehr nähert sich seine Wellenfunktion einer einfachen, nach rechts fortschreitenden Welle $e^{i\kappa x}$. Ausgenommen sind nur die Zustände, deren Energie nahe an der Grenze eines Energiebandes liegt. Dort wird nämlich $e^{ik a} = \pm 1$ und (vorausgesetzt, daß κa nicht gleich einem Vielfachen von π ist):

$$\frac{\alpha}{\beta} = - \frac{\pm 1 - \cos \kappa a + i \sin \kappa a}{\pm 1 - \cos \kappa a - i \sin \kappa a} = \pm e^{-i\kappa a}, \quad (10.17)$$

so daß

$$\psi = \begin{cases} c' \cos \kappa (\frac{1}{2} a - x), & \text{wenn } k = 2n\pi, \\ c' \sin \kappa (\frac{1}{2} a - x), & \text{wenn } k = (2n + 1)\pi \end{cases} \quad (10.18)$$

wird (c' eine Konstante vom Absolutwert $2c$). An den Grenzen des Energiebandes wird also aus ψ eine stehende statt einer fortschreitenden Welle. Das gleiche geschieht, wenn P sehr groß, also die Elektronen sehr fest gebunden sind.

Wir wollen noch die Koeffizienten der Fourierentwicklung unserer Eigenfunktion berechnen. Schreiben wir analog zu (8.20)

$$\psi = G^{-1/2} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} a_h e^{i(k + \frac{2\pi}{a} h)x}, \quad (10.19)$$

wobei die Summe über alle ganzzahligen h geht, so ist

$$a_h = G^{1/2} \int_0^a e^{-i(k + \frac{2\pi}{a} h)x} \psi \frac{dx}{a} = iG^{1/2} \alpha \frac{e^{-i(k-\kappa)a} - 1}{k a + 2\pi h - \kappa a} + iG^{1/2} \beta \frac{e^{-i(k+\kappa)a} - 1}{k a + 2\pi h + \kappa a} \left. \begin{aligned} & \\ & = - \frac{4icG^{1/2}P \sin \kappa a}{(k a + 2\pi h)^2 - (\kappa a)^2} \end{aligned} \right\} \quad (10.20)$$

c ist der in (10.16) definierte Normierungsfaktor. Die Koeffizienten a_h sind danach um so größer, je näher $|k a + 2\pi h|$ mit $|\kappa a|$ übereinstimmt. Führen wir in (10.19) statt h die „freie Wellenzahl“ \bar{h} ein [vgl. Abb. 14, \bar{h} liegt zwischen $(n-1)\frac{\pi}{a}$ und $n\frac{\pi}{a}$, falls κ zwischen diesen Grenzen liegt], so wird im allgemeinen a_0 der größte Koeffizient. Und zwar wird a_0 die übrigen Koeffizienten um so stärker überwiegen, je größer die Energie und je schwächer die Bindung (je kleiner P) ist: Unter diesen Voraussetzungen wird also unsere Eigenfunktion im wesentlichen durch eine ebene Welle dargestellt, deren Wellenzahl nahezu gleich der „freien Wellenzahl“ ist. Für kleine Energie sowie stets am Rande eines Energiebandes treten dagegen eine Reihe nahezu gleich großer Fourierkoeffizienten auf.

d) Die Strommatrix. Die Diagonalelemente des Stroms lassen sich, wie in Ziff. 9 auseinandergesetzt, aus der Abhängigkeit der Energie von der Wellenzahl gewinnen:

$$S = \frac{e}{m} \dot{p} = \frac{e}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \quad (10.21)$$

[vgl. (9.15)]. An den Rändern jedes Energiebandes hängt nun, wie wir oben gesehen haben (Abb. 13), E quadratisch von k ab; dort *verschwindet* also der

Strom. Das stimmt mit unserer früheren Bemerkung (Abschnitt c) überein, daß die Eigenfunktionen der Zustände am Rande eines Energiebandes stehende und keine fortschreitende Wellen sind. Die BRAGGSche Reflexion der Wellen am Gitter verhindert das Zustandekommen eines stärkeren Stroms. Quantitativ gesprochen verschwindet der Strom proportional dem Abstand der Wellenzahl vom Rande des Energiebandes, d. h. proportional mit λ , wenn $\bar{k} = \frac{\pi n}{a} \pm \lambda$.

Vergleicht man Zustände in verschiedenen Energiebändern, so ist der Strom *et. par.* für die höheren Energiebänder größer: Da die Energie (von den Rändern jedes Bandes abgesehen) angenähert den gleichen Wert (10.14) hat wie für freie Elektronen, ergibt sich

$$\frac{\partial E}{\partial \bar{k}} \approx \frac{\hbar^2 \cdot \bar{k}}{m}$$

(\bar{k} = freie Wellenzahl). Abb. 15 gibt die Abhängigkeit des Stroms von der Energie für $P = \frac{2}{3}\pi$ wieder, man sieht das starke Anwachsen von Energieband zu Energieband und die Abnahme des Stroms an den Rändern jedes Bandes. Am Orte des Maximums erreicht der Strom beinahe den Wert, den er für freie Elektronen gleicher Energie haben würde.

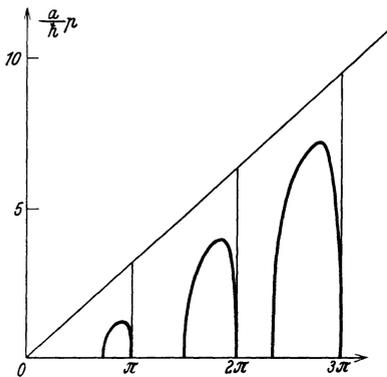


Abb. 15. Der Impuls der Metallelektronen als Funktion der Energie im KRONIGSchen Potentialfeld. Abszisse $\kappa a = \frac{\sqrt{2m \cdot a}}{\hbar} \cdot \sqrt{E}$, Ordinate Impuls. Die gerade Linie gibt den Impuls freier Elektronen. Der Impuls gebundener Elektronen wird jeweils am Rande eines Energiebandes Null und wächst im übrigen von Band zu Band. (Nach KRONIG und PENNEY.)

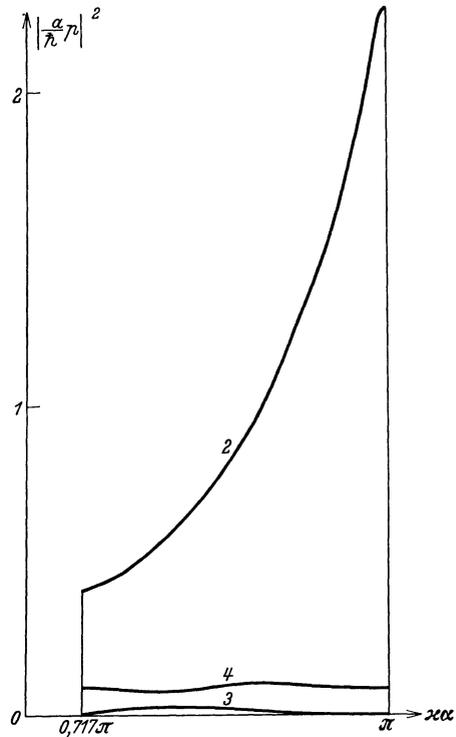


Abb. 16. Nicht-Diagonalelemente des Impulses der Metallelektronen im KRONIGSchen Potentialfeld. Übergang vom ersten Energieband zum zweiten, dritten und vierten (Kurven 2, 3, 4). Abszisse $\kappa a = \frac{\sqrt{8m \cdot a}}{\hbar} \sqrt{E}$, Ordinate Quadrat der Matrixelemente des Impulses (Übergangswahrscheinlichkeit). (Nach KRONIG und PENNEY.)

Wählen wir für \hbar die „reduzierte“ Wellenzahl (Ziff. 8) statt der „freien“, so wird für die Energiebänder mit gerader Nummer die Geschwindigkeit *negativ* für positive \hbar . Eine physikalische Bedeutung kommt dieser Tatsache natürlich nicht zu.

Die Nichtdiagonalelemente sind in Abb. 16 dargestellt, und zwar für die Übergänge vom ersten Energieband zum zweiten, dritten und vierten (Kurven 2, 3, 4) als Funktion der Energie des Ausgangszustands bzw. der zugehörigen Größe κa . Wie man sieht, ist die Wahrscheinlichkeit des Übergangs zum zweiten Energieband weitaus überwiegend, und allgemein die zu „geraden“ Bändern. Das Übergangselement für Übergänge zum zweiten Band ist vergleichbar mit dem Diagonalelement des Stroms für das erste Energieband, jedoch wesentlich kleiner als das Diagonalelement für das zweite Band. Die Abhängigkeit von der Wellenzahl ist *schwächer* als bei den Diagonalelementen der Strommatrix.

e) Allgemeines lineares Modell. Die von uns für ein spezielles Modell abgeleiteten Ergebnisse bleiben im wesentlichen auch für ein beliebiges kompli-

zierteres periodisches Potential erhalten. Besonders gut diskutiert¹ ist das rein sinusförmige Potential $V = c \sin \frac{2\pi x}{a}$. In diesem Fall geht die Schrödingergleichung in die MATHIEUSche Differentialgleichung über. — Auch kann man natürlich das Potential von Abb. 9 diskutieren, *ohne* zur Grenze $V = \infty$, $b = 0$ überzugehen: In allen Fällen bekommt man ein Energiespektrum, in dem Bereiche erlaubter Energien mit verbotenen Bereichen abwechseln. *Und zwar treten die verbotenen Gebiete auch noch bei Energien auf, welche das Maximum des Potentials weit übersteigen.* Während also die Wellenmechanik den Elektronen, deren Energie kleiner ist als dieses Maximum, unter Umständen das Durchdringen des Potentialbergs ermöglicht, verhindert sie die Bewegung gewisser schnellerer Elektronen, obwohl diese klassisch ohne Schwierigkeit durch das Gitter hindurchgehen könnten.

Die verbotenen Energiebänder treten stets auf, wenn die Wellenzahl die BRAGGSche Reflexionsbedingung erfüllt, also in der Umgebung der Werte $\pi n/a$ liegt, unabhängig davon, wie das Gitterpotential im einzelnen beschaffen ist; daß jedoch die Energien $E_n = (\hbar^2/2m) \cdot (\pi n/a)^2$ gerade die untere Grenze eines verbotenen Energiebandes bilden, ist eine Spezialität des KRONIGSchen Modells. Das Verschwinden des Stromes für die Zustände am Rande eines Energiebandes dagegen ist wieder eine allgemeine Eigenschaft für beliebige periodische Potentiale. Auch bei dreidimensionalen Gittern bleiben diese allgemeinen Eigenschaften erhalten, wie wir in den nächsten beiden Ziffern zeigen wollen.

Wir möchten noch darauf hinweisen, daß das rein sinusförmige Potential in gewisser Beziehung eine schlechtere Näherung ist als das von uns behandelte KRONIGSche Potential: Die Breite der verbotenen Energiebänder nimmt beim Sinuspotential exponentiell (wie $e^{-\alpha n}$), beim KRONIGSchen wie $1/n$ mit wachsender Nummer n des Bandes ab; letzteres kommt der Wahrheit ($1/n^2$) wesentlich näher.

11. Näherung von freien Elektronen her². a) SCHRÖDINGERSche Störungstheorie. Um die Eigenfunktionen von Elektronen in dreidimensionalen Gittern näher zu studieren, wollen wir zunächst annehmen, daß das Gitterpotential *klein* ist gegenüber der Energie des Elektrons. Wir können dann in der Schrödingergleichung (8.2) das Gitterpotential V als Störung betrachten und die Differentialgleichung

$$\Delta \psi_0 + \frac{2m}{\hbar^2} E_0 \psi_0 = 0 \quad (11.1)$$

als ungestörtes Problem. Die Eigenfunktionen nullter Näherung sind also einfache ebene Wellen

$$\psi_0 = e^{i(\vec{k}\vec{r})}, \quad E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2. \quad (11.2)$$

Wir wollen, von diesen Eigenfunktionen ausgehend, die SCHRÖDINGERSche Störungstheorie durchführen. Dabei legen wir der Bequemlichkeit halber den Eigenfunktionen die Periodizitätsbedingung (8.17) auf [\vec{k} muß die Form (8.18) haben!]. ψ_0 normieren wir im „Grundgebiet“, dann ist

$$\psi_0 = \Omega^{-1/2} e^{i(\vec{k}\vec{r})}, \quad (11.3)$$

wo Ω das Volum des Grundgebiets ist.

¹ P. M. MORSE, Phys. Rev. Bd. 35, S. 1310. 1930; M. J. O. STRUTT, LAMÉSche, MATHIEUSche und verwandte Funktionen in Physik und Technik. Ergebnisse der Mathematik und ihrer Grenzgebiete, 1. Band, 3. Heft. Berlin: Julius Springer 1932.

² R. PEIERLS, Ann. d. Phys. Bd. 4, S. 121. 1930; H. BETHE, ebenda Bd. 87, S. 55. 1928.

Die Störungsenergie erster Näherung ist nach der SCHRÖDINGERSchen Theorie

$$E_1 = \int V |\psi_0|^2 d\tau = \frac{1}{\Omega} \int V d\tau = V_{000}, \quad (11.4)$$

also gleich dem räumlichen Mittelwert des Potentials¹. Die Störungsenergie zweiter Näherung ist

$$E_2 = \sum_n \frac{|\int \psi_0 \psi_n^* V d\tau|^2}{E_0 - E_n} = \sum_{k'_1 k'_2 k'_3} \frac{|\int e^{i(\bar{k}\tau)} e^{-i(\bar{k}'\tau)} V d\tau \Omega^{-1}|^2}{E_{\bar{k}} - E_{\bar{k}'}}. \quad (11.5)$$

Da V die Periode des Gitters hat, ist das Matricelement

$$V_{\bar{k}\bar{k}'} = \Omega^{-1} \int V e^{i(\bar{k}-\bar{k}',\tau)} d\tau \quad (11.6)$$

nur dann von Null verschieden, wenn die Exponentialfunktion die gleiche Periodizität besitzt, d. h. wenn

$$\frac{1}{2\pi} (\bar{k}' - \bar{k}) = \mathfrak{g} \quad (11.7)$$

ein Vektor im reziproken Gitter ist [vgl. \mathfrak{h} in (8.7a)]. In diesem Fall wird

$$V_{\bar{k}\bar{k}'} = V_{\mathfrak{g}}, \quad (11.8)$$

d. h. gleich einem Koeffizienten in der Fourierreiheentwicklung (8.7) des Gitterpotentials. Es wird also [vgl. (11.2), (11.5), (11.8)]

$$E_2 = \sum_{\mathfrak{g}} \frac{|V_{\mathfrak{g}}|^2}{E_{\bar{k}} - E_{\bar{k} + 2\pi\mathfrak{g}}} = \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{\mathfrak{g}} \frac{|V_{\mathfrak{g}}|^2}{\bar{k}^2 - (\bar{k} + 2\pi\mathfrak{g})^2}, \quad (11.9)$$

$$= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_{\mathfrak{g}} \frac{|V_{\mathfrak{g}}|^2}{(\mathfrak{g}, \bar{k} + \pi\mathfrak{g})}. \quad (11.10)$$

Nach unserer Voraussetzung, daß das Gitterpotential klein sein soll, wird E_2 im allgemeinen nur eine kleine Korrektur der Energie darstellen. Ausgenommen ist davon aber der Fall, daß ein Nenner in (11.9) verschwindet oder sehr klein wird, d. h. daß für irgendeinen Gittervektor \mathfrak{g} die Bedingung

$$\bar{k}^2 = (\bar{k} + 2\pi\mathfrak{g})^2 \quad (11.11)$$

nahezu erfüllt ist. Für alle \bar{k} , bei denen dies der Fall ist, wird die Störung durch das Gitter groß sein und die Eigenfunktion erheblich von der ebenen Welle abweichen. Die Bedingung (11.11) ist identisch mit der LAUE-BRAGGSchen Reflexionsbedingung: $\bar{k} + 2\pi\mathfrak{g}$ ist nämlich der Ausbreitungsvektor einer Welle, die durch Reflexion der primären Welle $e^{i(\bar{k}\tau)}$ an der Netzebene \mathfrak{g} des Gitters entsteht. (11.11) bedeutet also, daß die Wellenlänge der reflektierten und der einfallenden Welle nahezu gleich sein sollen.

b) BRAGGSche Reflexionen und reziprokes Gitter. Um auf anschaulichem Wege festzustellen, ob bei gegebener Fortpflanzungsrichtung und Wellenzahl \bar{k} der einfallenden Elektronenwelle eine BRAGGSche Reflexion möglich ist, bedient man sich mit Vorteil der EWALDSchen² Konstruktion der Ausbreitungskugel: Man zeichnet sich das reziproke Gitter des gerade in Frage stehenden Metalls auf (Abb. 17) und trägt vom Nullpunkt aus den Vektor $-\bar{k}/2\pi$ ein. Den Endpunkt

¹ Wir hätten auch V so normieren können, daß sein Mittelwert verschwindet, also V_{000} in das ungestörte Problem hineinnehmen können.

² P. P. EWALD, Ann. d. Phys. Bd. 54, S. 519 u. 557. 1917.

nennen wir den „Ausbreitungspunkt“ A . Der Vektor von A nach dem Gitterpunkt g des reziproken Gitters ist dann gleich $\frac{\bar{f}}{2\pi} + g$, also im wesentlichen der Ausbreitungsvektor der reflektierten Welle. Zeichnet man nun um A die Kugel mit dem Radius $\bar{k}/2\pi$ (Ausbreitungskugel, sie geht durch den Nullpunkt des reziproken Gitters), so ist die Bedingung (11.11) für alle diejenigen Gitterpunkte g erfüllt, die auf oder nahe der Ausbreitungskugel liegen. Demnach wird die Elektronenwelle $e^{i(\bar{f}r)}$ also *nicht* wesentlich gestört, wenn kein Gitterpunkt nahe der Ausbreitungskugel liegt.

Einen Überblick darüber, *welche* Elektronenwellen \bar{f} stark an einer *bestimmten* Netzebene g reflektiert werden, gewinnt man nach BRILLOUIN¹ am einfachsten aus der Form (11.10) für die Störungsenergie: Der Nenner in (11.10) verschwindet, falls $\bar{f} + \pi g$ senkrecht zu g steht. Um diese Bedingung geometrisch darzustellen, zeichnen wir (Abb. 18) eine Ebene senkrecht zum reziproken Gittervektor g im Abstand $-g/2$ vom Nullpunkt des reziproken Gitters. Sodann

tragen wir vom Nullpunkt aus den Ausbreitungsvektor $\bar{f}/2\pi$ ein. Falls dessen Endpunkt in der gezeichneten Ebene liegt, so liegt der Vektor $\bar{f}/2\pi + \frac{1}{2}g$ senkrecht zu g . Wir machen nun die entsprechende Konstruktion für alle g , zeichnen also ein reziprokes Gitter mit der *Halft*e der normalen Gitterkonstanten und legen durch jeden Gitterpunkt die Ebene senkrecht zur Verbindungslinie des Gitterpunkts mit dem Nullpunkt. Dann sind BRAGGSche Reflexionen für alle diejenigen Elektronenwellen zu erwarten, für welche der Endpunkt des Ausbreitungsvektors $\bar{f}/2\pi$ in eine der soeben konstruierten Ebenen oder in deren Nähe fällt. Abb. 19 gibt die kritischen Ebenen (hier Linien) für ein quadratisches Flächen-gitter wieder (nach BRILLOUIN). Auf die genauere Diskussion der Abbildung kommen wir in Abschnitt f noch einmal zu sprechen.

Liegt der Ausbreitungsvektor nahe einem kritischen Wert, ist also (11.11) für irgendein g nahezu erfüllt, so gilt natürlich die Störungstheorie in der bisher verwendeten Form nicht mehr, weil die Störung V_g nicht mehr klein gegenüber der Energiedifferenz der ungestörten Niveaus $E_{\bar{f}}$ und $E_{\bar{f}+2\pi g}$ ist.

c) Berechnung der Energie im Falle der BRAGGSchen Reflexion. Wir wollen annehmen, daß bei einem vorgegebenen Wert von \bar{f} nur für *ein* g die LAUESche Bedingung (11.11) ungefähr erfüllt ist: Die beiden Energieniveaus $E_{\bar{f}}$ und $E_{\bar{f}+2\pi g}$ des freien Elektrons sollen also nahezu entartet sein, während alle anderen Energieniveaus $E_{\bar{f}+2\pi h}$ ($h \neq g$) weit entfernt vom Niveau $E_{\bar{f}}$ liegen sollen. Dann muß man als Eigenfunktion nullter Näherung im Sinne der SCHRÖDINGERSchen Störungstheorie eine Linearkombination der beiden zu den fast entarteten Niveaus gehörigen Eigenfunktionen wählen:

$$\psi_0 = \alpha e^{i(\bar{f}r)} + \beta e^{i(\bar{f}+2\pi g, r)}. \tag{11.12}$$

¹ L. BRILLOUIN, Quantenstatistik, S. 281 ff. Berlin 1934.

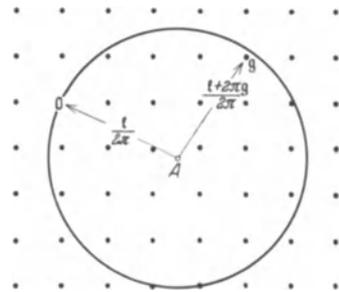


Abb. 17. Reziprokes Gitter. 0 = Nullpunkt, A = Ausbreitungspunkt. Der Ausbreitungsvektor des einfallenden Strahls \bar{f} und des reflektierten, $\bar{f} + 2\pi g$, und die Ausbreitungskugel sind eingezeichnet.

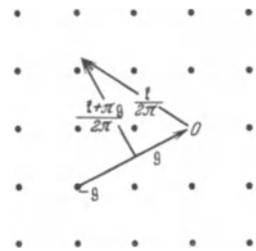


Abb. 18. BRILLOUINSche Konstruktion zur Bestimmung der Elektronenwellen, die BRAGGSche Reflexion an einer bestimmten Netzebene g erleiden (vgl. Text).

Die Energie berechnet sich nach üblichen Methoden zu

$$\left. \begin{aligned} E &= \frac{1}{2}(E_{\bar{f}} + E_{\bar{f}+2\pi g}) + V_{000} \pm \sqrt{\frac{1}{4}(E_{\bar{f}+2\pi g} - E_{\bar{f}})^2 + |V_g|^2} \\ &= \frac{\hbar^2}{4m}(\bar{k}^2 + (\bar{f} + 2\pi g)^2) + V_{000} \pm \sqrt{|V_g|^2 + \frac{\hbar^4}{m^2}(\pi g, \bar{f} + \pi g)^2}, \end{aligned} \right\} (11.13)$$

und die Koeffizienten α und β werden, falls V_g negativ ist,

$$\left. \begin{aligned} \alpha_2 &= -\sqrt{\frac{1-\gamma}{2\Omega}}, & \beta_2 &= \sqrt{\frac{1+\gamma}{2\Omega}} & \text{für den höheren Eigenwert,} \\ \alpha_1 &= \sqrt{\frac{1+\gamma}{2\Omega}}, & \beta_1 &= \sqrt{\frac{1-\gamma}{2\Omega}} & \text{für den tieferen Eigenwert,} \end{aligned} \right\} (11.14)$$

mit der Abkürzung

$$\gamma = \frac{E_{\bar{f}+2\pi g} - E_{\bar{f}}}{\sqrt{(E_{\bar{f}+2\pi g} - E_{\bar{f}})^2 + 4|V_g|^2}}. \quad (11.14a)$$

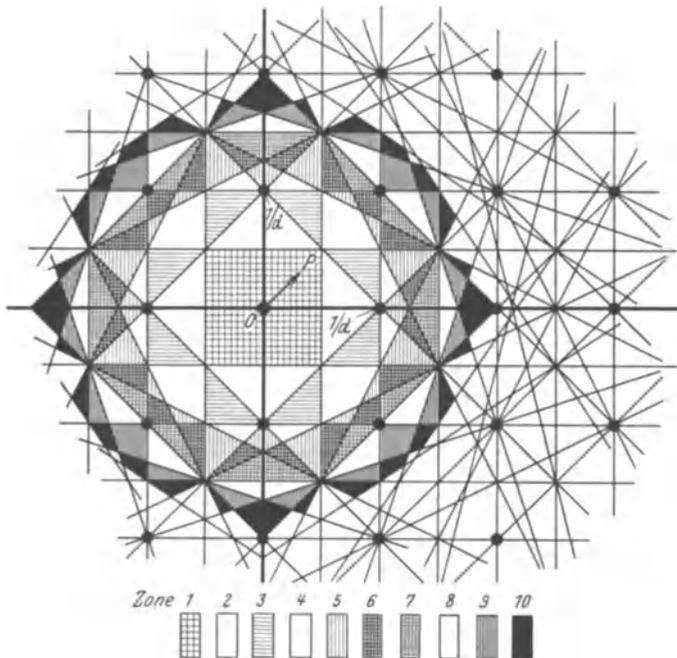


Abb. 19. Kritische BRILLOUINSche Linien und BRILLOUINSche Zonen beim quadratischen Flächengitter. Liegt der Endpunkt des Ausbreitungsvektors in der Nähe einer der ausgezogenen Linien, so tritt starke BRAGGSche Reflexion ein. (Nach L. BRILLOUIN, Quantenstatistik. Berlin: Julius Springer 1931.)

Energie und Eigenfunktion hängen nach (11.13), (11.14) im wesentlichen von dem Verhältnis

$$\frac{E_{\bar{f}+2\pi g} - E_{\bar{f}}}{V_g}$$

ab. Die Energiedifferenz $E_{\bar{f}+2\pi g} - E_{\bar{f}}$ ihrerseits wird ausschließlich durch die Komponente des Ausbreitungsvektors *in* der Richtung von g , also senkrecht zur reflektierenden Netzebene, bestimmt: Nennen wir diese Komponente $-k'$, so ist

$$E_{\bar{f}+2\pi g} - E_{\bar{f}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[4\pi(\bar{f}g) + 4\pi^2 g^2 \right] = 2 \frac{\hbar^2}{m} \pi g(\pi g - k'). \quad (11.15)$$

BRAGGSche Reflexion tritt ein, wenn $k' = \pi g$ ist; die Differenz

$$\eta = \pi g - k' \quad (11.16)$$

mißt die Abweichung von der BRAGGSchen Bedingung und wird *Resonanzfehler* genannt. Die Komponente von \bar{f} senkrecht zu g , also die Projektion des Ausbreitungsvektors auf die

reflektierende Ebene, ist nur für den Absolutwert der Energie E wesentlich, wir nennen sie $\bar{\epsilon}'$, definieren also k' und $\bar{\epsilon}'$ durch

$$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}' - \frac{\hbar^2 k'}{m} g; \quad (\bar{\epsilon}' g) = 0; \quad \bar{k}^2 = k'^2 + k''^2. \quad (11.17)$$

Damit geht (11.13) über in

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k''^2 + E_g + V_{000} + \frac{\hbar^2}{2m} \eta^2 \pm \sqrt{V_g^2 + 2E_g \frac{\hbar^2}{m} \eta^2}, \quad (11.18)$$

wobei

$$E_g = \frac{\hbar^2}{2m} \pi^2 g^2 \quad (11.19)$$

die kinetische Energie eines Elektrons ist, welches sich senkrecht zur reflektierenden Netzebene bewegt und gerade BRAGGSche Reflexion erleidet.

Wir haben nun zwei Grenzfälle zu unterscheiden:

1. Die BRAGGSche Bedingung ist nicht erfüllt, der Resonanzfehler η [vgl. (11.16)] ist groß, in Formeln

$$|E_{\bar{\epsilon}+2\pi g} - E_{\bar{\epsilon}}| \gg 2V_g \quad (11.20)$$

bzw.

$$\eta = \pi g - k' \gg \frac{m V_g}{\pi \hbar^2 g} = \pi g \frac{V_g}{2E_g}. \quad (11.20a)$$

Dann erhält man durch Entwicklung von (11.18) nach fallenden Potenzen des Resonanzfehlers:

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= E_{\bar{\epsilon}+2\pi g} + V_{000} + \frac{|V_g|^2}{E_{\bar{\epsilon}+2\pi g} - E_{\bar{\epsilon}}} \\ &= E_g + \frac{\hbar^2}{2m} (k''^2 + \eta^2) + V_{000} + \frac{\hbar^2}{m} \pi g \eta + \frac{m}{2\hbar^2} \frac{|V_g|^2}{\pi g \eta} + O\left(\frac{1}{\eta^2}\right) + \dots \end{aligned} \right\} (11.21)$$

für den oberen und

$$\left. \begin{aligned} E_2 &= E_{\bar{\epsilon}} + V_{000} - \frac{|V_g|^2}{E_{\bar{\epsilon}+2\pi g} - E_{\bar{\epsilon}}} \\ &= E_g + \frac{\hbar^2}{2m} (k''^2 + \eta^2) + V_{000} - \frac{\hbar^2}{m} \pi g \eta - \frac{m}{2\hbar^2} \frac{|V_g|^2}{\pi g \eta} + O\left(\frac{1}{\eta^2}\right) + \dots \end{aligned} \right\} (11.21a)$$

für den tieferen Eigenwert, das sind im wesentlichen unsere früheren Formeln (11.2), (11.4), (11.10).

Der Abstand der beiden Terme ist, wie man sieht, stets größer als für freie Elektronen. Die Eigenfunktion (z. B. des oberen Niveaus) enthält neben der Wellenfunktion $e^{i(\bar{\epsilon}+2\pi g, \nu)}$ auch die Funktion $e^{i(\bar{\epsilon}, \nu)}$ mit dem kleinen Koeffizienten $\alpha = \frac{V_g}{E_{\bar{\epsilon}} - E_{\bar{\epsilon}+2\pi g}}$.

2. Die BRAGGSche Bedingung $\pi g = k'$ sei nahezu erfüllt, explizit sei:

$$\eta = \pi g - k' \ll \pi g \frac{V_g}{2E_g}. \quad (11.22)$$

Dann müssen wir, umgekehrt wie vorher, nach steigenden Potenzen des Resonanzfehlers $\eta = \pi g - k'$ entwickeln und erhalten

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2} (E_{\bar{\epsilon}} + E_{\bar{\epsilon}+2\pi g}) + V_{000} + |V_g| + \frac{(E_{\bar{\epsilon}+2\pi g} - E_{\bar{\epsilon}})^2}{8|V_g|} + \dots \\ &= E_g + \frac{\hbar^2}{2m} k''^2 + V_{000} + |V_g| + \frac{\hbar^2}{2m} \eta^2 \left(\frac{2E_g}{|V_g|} + 1 \right) + \dots \end{aligned} \right\} (11.23)$$

für den oberen und

$$E_2 = E_g + \frac{\hbar^2}{2m} k''^2 + V_{000} - |V_g| - \frac{\hbar^2}{2m} \eta^2 \left(\frac{2E_g}{|V_g|} - 1 \right) + \dots \quad (11.23a)$$

für den unteren Eigenwert

Wenn die BRAGGSche Bedingung *exakt* erfüllt ist, bekommen wir also zwei Eigenwerte, deren Abstand gleich dem doppelten Reflexionskoeffizienten V_g der reflektierenden Netzebene ist,

$$\text{und} \quad \left. \begin{aligned} E_{\max} &= E_g + V_{000} + \frac{\hbar^2}{2m} k''^2 + |V_g| \\ E_{\min} &= E_g + V_{000} + \frac{\hbar^2}{2m} k''^2 - |V_g| \end{aligned} \right\} \quad (11.24)$$

Bei nicht exakter Erfüllung der Reflexionsbedingung ist der obere Eigenwert höher als E_{\max} , der untere tiefer als E_{\min} : *Zwischen E_{\min} und E_{\max} liegt also (bei festgehaltenem k'') kein Eigenwert des Elektrons, das Gebiet E_{\min} bis E_{\max} ist ein verbotenes Energieband.* Obwohl wir von der Annahme freier Elektronen ausgegangen sind, finden wir also, daß bestimmte Energien für das Elektron im Kristall verboten sind, weil die Elektronenwelle bei diesen kritischen Werten der Energie BRAGGSche Reflexion an den Netzebenen des Kristalls erleidet. Allerdings sind die verbotenen Energiegebiete abhängig von der Bewegungsrichtung des Elektrons.

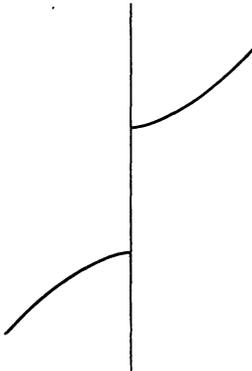


Abb. 20. Verlauf der Energie als Funktion der Wellenzahl in der Nähe einer BRAGGSchen Reflexion. Die senkrechte Linie entspricht exakter Erfüllung der Reflexionsbedingung.

In der Nähe des verbotenen Energiebandes ändert sich die Energie wie das Quadrat des Resonanzfehlers η [vgl. (11.23)], und zwar ist die Abhängigkeit der Energie von der Wellenzahl um so stärker, je kleiner der Reflexionskoeffizient V_g der reflektierenden Netzebene und je größer die kinetische Energie E_g des Elektrons senkrecht zur reflektierenden Ebene ist. Ist man etwa um die halbe Breite des verbotenen Energiebandes, V_g , von dessen Rand entfernt, so geht die quadratische Abhängigkeit (11.23) vom Resonanzfehler in die lineare (11.21) über. Abb. 20 stellt die Abhängigkeit der Energie von der Wellenzahl k' in der Nähe von $k' = \pi g$ dar. Dem oberen Eigenwert ist dabei

die Wellenzahl $2\pi g - k'$ zugeordnet.

d) *Eigenfunktionen.* Wenn die BRAGGSche Bedingung schlecht erfüllt ist, sind die Eigenfunktionen einfache ebene Wellen:

$$\text{und} \quad \left. \begin{aligned} \psi_1 &= e^{i(\bar{x})} = e^{i(l''x) - ik'x} \\ \psi_2 &= e^{i(2\pi g + \bar{x})} = e^{i(l''x) + i(2\pi g - k')x} \end{aligned} \right\} \quad (11.25)$$

Dabei ist die Richtung des Vektors g als x -Achse gewählt. Wir wollen festsetzen, daß

$$k' < \pi g$$

ist¹, dann gehört ψ_1 zum niedrigeren Eigenwert

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{2m} (k''^2 + k'^2) + V_{000} = E_{\bar{1}},$$

ψ_2 zum höheren Eigenwert

$$E_2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k''^2 + (2\pi g - k')^2) + V_{000} = E_{\bar{1} + 2\pi g}.$$

Die Welle ψ_1 schreitet nach *negativen* x hin, also entgegen der Richtung des Vektors g , fort, die Welle ψ_2 *in* der Richtung g .

Ist die BRAGGSche Bedingung *exakt* erfüllt ($k' = \pi g$), so ergibt sich aus (11.14a) $\gamma = 0$, also nach (11.12), (11.14)

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{2}} (e^{i(\bar{x})} + e^{i(\bar{x} + 2\pi g, x)}) = \sqrt{2} e^{i(l''x)} \cos k'x \quad (11.26)$$

für den tieferen Eigenwert und

$$\psi_2 = \sqrt{2} i e^{i(l''x)} \sin k'x \quad (11.26a)$$

¹ Diese Festsetzung haben wir bereits in (11.21) benutzt, indem wir $E_{\bar{1} + 2\pi g} + V_{000}$ als „oberen“ Eigenwert bezeichneten.

für den höheren. Aus den fortschreitenden Wellen (11.25) werden also stehende. Und zwar hat die zum höheren Eigenwert gehörige Wellenfunktion ψ_2 einen Knoten in der Netzebene $x = 0$, die zum tieferen Eigenwert gehörige einen Bauch. Dies ist andersibel: Bei der Ableitung von (11.14) ist nämlich vorausgesetzt, daß V_g negativ ist (andernfalls vertauschen sich die Vorzeichen bei α_1 und α_2), daß also die potentielle Energie

$$V = 2V_g \cos 2\pi g x + \sum_{\substack{\mathfrak{h} \\ \mathfrak{h} \neq \mathfrak{g}}} \dots$$

in der Netzebene $x = 0$ ein Minimum hat: Wenn also die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi|^2$ in der Netzebene möglichst groß wird (ψ_1), wird die Energie des Elektrons am kleinsten.

e) Die Strommatrix. Den vom Elektron mitgeführten Strom (Impuls) erhält man nach (9.15), indem man einfach die Energie nach der Wellenzahl differenziert; es ist z. B. der Impuls in der x -Richtung

$$\dot{p}_x = \frac{m}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x}. \quad (11.27)$$

Aus der Energieformel (11.18) erhält man daraus unmittelbar für die Impulskomponente parallel zur reflektierenden Netzebene

$$\dot{p}_{\perp g} = \frac{m}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mathfrak{k}'} = \hbar \mathfrak{k}'', \quad (11.28)$$

d. h. genau den gleichen Wert wie für ein freies Elektron. Der Impuls senkrecht zur reflektierenden Netzebene (parallel zum Vektor g) ist wesentlich komplizierter:

$$\dot{p}_x = \dot{p}_{\parallel g} = -\frac{m}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k'} = \hbar \eta \left(\pm \frac{2E_g}{\sqrt{V_g^2 + 2E_g \frac{\hbar^2}{m} \eta^2}} + 1 \right), \quad (11.29)$$

wo η der Resonanzfehler (11.16) ist.

Zunächst fällt an (11.29) auf, daß der Impuls in der Richtung x nur für den höheren Eigenwert einen positiven Wert hat, für den niedrigeren dagegen negativ ist. Das wird verständlich, wenn man sich die Wellenfunktion (11.25) ansieht: Die Elektronenwelle des tieferen Eigenwerts schreitet nach negativen x (entgegen g) fort.

Der Betrag des Impulses ergibt sich bei *schlechter Erfüllung der BRAGGSchen Bedingung* in erster Näherung natürlich genau so groß wie für das freie Elektron, in zweiter Näherung (mit Bezug auf eine Entwicklung nach fallenden Potenzen von η) ergibt sich eine kleine Verminderung des Impulses: Die „Freiheit“ des Elektrons wird beeinträchtigt.

Im Falle der BRAGGSchen Reflexion [Erfüllung der Bedingung (11.22)] erhält man dagegen

$$\dot{p}_x = \pm \hbar \eta \frac{2E_g}{V_g}, \quad (11.30)$$

die Geschwindigkeit des Elektrons wird also proportional mit dem Resonanzfehler klein. Bei exakter Erfüllung der BRAGGSchen Reflexionsbedingung verschwindet der Strom senkrecht zur Reflexionsebene völlig, im Einklang damit, daß die Eigenfunktion den Charakter einer stehenden Welle besitzt.

Der Impuls des Elektrons ist im Falle angenäherter Erfüllung der BRAGGSchen Bedingung im wesentlichen parallel zur reflektierenden Netzebene gerichtet und keineswegs parallel zum Ausbreitungsvektor \mathfrak{k} , wie für völlig freie Elektronen.

f) Die BRILLOUINSche Zonenkonstruktion¹. Wir haben schon im Abschnitt b gezeigt, daß eine Elektronenwelle *dann* besonders stark durch BRAGGSche Reflexion beeinflusst wird, wenn der Endpunkt ihres Ausbreitungsvektors in der Nähe von einer der BRILLOUINSchen Ebenen liegt (Abb. 19). In diesem Fall ist die Eigenfunktion des Elektrons eine Linearkombination *zweier* ebener Wellen mit verschiedenem Ausbreitungsvektor (vgl. Abschnitt d), die Zuordnung von Eigenwerten zu den „freien“ Ausbreitungsvektoren ist daher etwas will-

¹ L. BRILLOUIN, l. c.

kürlich. Sie wird sofort eindeutig, wenn man die naturgemäße Festsetzung trifft, daß *zwischen* zwei BRILLOUINSchen Ebenen die Energie eine stetige Funktion der Wellenzahl sein und nur beim Überschreiten einer kritischen Ebene einen Sprung erleiden soll. Man braucht dann nur hinzuzunehmen, daß in genügend großer Entfernung von den BRILLOUINSchen Ebenen die Energie wie bei freien Elektronen proportional \hbar^2 ist. Daraus folgt sofort, daß auf der dem Nullpunkt des reziproken Gitters zugewandten Seite einer BRILLOUINSchen Netzebene jeweils die niedrigeren, auf der abgewandten Seite die höheren Eigenwerte zu suchen sind. Zu dem Eigenwert E_{\min} in (11.24) gehört also ein Ausbreitungsvektor \vec{k}_{\min} , der gerade noch diesseits, zu E_{\max} ein Vektor \vec{k}_{\max} , der gerade schon jenseits der BRILLOUINSchen Ebene g endet.

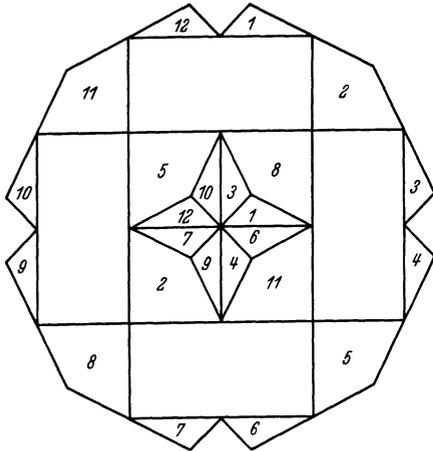


Abb. 21. Reduktion der vierten BRILLOUINSchen Zone (vgl. Abb. 19) auf die Grundzone. Entsprechende Flächenstücke sind mit gleichen Nummern bezeichnet.

Ausbreitungsvektoren 2π mal einem passenden reziproken Gittervektor \mathfrak{h} zu addieren: Eine solche Reduktion der vierten Zone auf die Grundzone für den Fall eines quadratischen Flächengitters zeigt Abb. 21.

Innerhalb jeder Zone nimmt die Energie mit wachsender Entfernung vom Nullpunkt des reziproken Gitters, also mit wachsender Länge des Ausbreitungs-

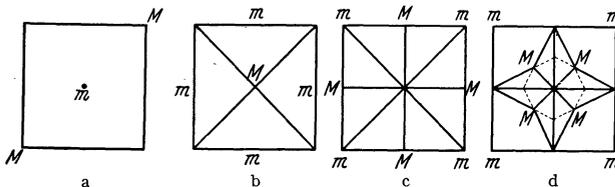


Abb. 22. Maxima und Minima der Energie nahezu freier Elektronen als Funktion des reduzierten Ausbreitungsvektors beim quadratischen Flächengitter nach BRILLOUIN. M = Maximum, m = Minimum der Energie. a) Erste BRILLOUINSche Zone; b) zweite BRILLOUINSche Zone; c) dritte BRILLOUINSche Zone; d) vierte BRILLOUINSche Zone. (Nach L. BRILLOUIN, Quantenstatistik. Berlin: Julius Springer 1931.)

vektors, zu. Projiziert man die Zone auf die Grundzone, so ergeben sich recht komplizierte Verhältnisse, die in der Abb. 22 für den Fall des quadratischen Flächengitters dargestellt sind. Die Punkte M bedeuten Maxima, m Minima der Energie. Die Entstehung dieser Punkte ergibt sich ohne weiteres

aus der Abbildung. Die Linien geben an, wo zwei Teile der Zone aneinandergefügt sind, stellen also die Projektionen BRILLOUINScher Ebenen auf die Grundzone dar. Der Strom in Richtung senkrecht zur Linie verschwindet jeweils.

Die *quantitativen* Resultate (Lage der Maxima und Minima der Energie) gelten aber *nur* für den Grenzfall, daß die Elektronen als nahezu frei zu be-

¹ Zwar kann man natürlich nicht erreichen, daß etwa der tiefste Eigenwert der 5. Zone höher liegt als der höchste der vierten; wohl aber, daß an den Berührungsstellen der Zonen dem in die 5. Zone hineinreichenden Ausbreitungsvektor eine höhere Energie entspricht als dem in der 4. Zone endenden. Die Zone mit höherer Nummer liegt also stets auf der dem Nullpunkt zugewandten Seite der trennenden BRILLOUINSchen Ebene.

trachten sind. Wir zeigen im nächsten Abschnitt, daß dies bei den in Metallen vorliegenden quantitativen Verhältnissen *nicht* erfüllt ist. Daher entsprechen in realen Metallen die am weitesten vom Nullpunkt des reziproken Gitters entfernten Punkte einer BRILLOUINSchen Zone im allgemeinen *nicht* der höchsten Energie (vgl. Ziff. 12). Die von BRILLOUIN aus seiner Konstruktion gezogenen Schlüsse auf die Leitfähigkeit¹ werden dadurch hinfällig.

Die BRILLOUINSchen Zonen als solche behalten aber auch für reale Metalle ihren guten Sinn als Hilfsmittel für die Anschauung, weil es mit ihrer Hilfe möglich ist — trotz des *quantitativen* Versagens der Näherung der freien Elektronen, — stets eine eindeutige Zuordnung von Eigenwerten und Ausbreitungsvektoren — also Punkten im reziproken Gitter — vorzunehmen². Nehmen wir an, wir hätten durch Lösung der Determinantengleichung (8.14) alle Eigenwerte bestimmt, die dem reduzierten Ausbreitungsvektor (vgl. Ziff. 8c) \mathfrak{k}_0 entsprechen. Wir ordnen diese Eigenwerte, mit dem kleinsten beginnend, in eine Reihe E_1, E_2, E_3, \dots . Ebenso ordnen wir die Ausbreitungsvektoren $\mathfrak{k}_g = \mathfrak{k}_0 + 2\pi g$, die aus \mathfrak{k}_0 durch Hinzufügen des 2π -fachen eines beliebigen Vektors im reziproken Gitter g entstehen, ihrer Größe nach. (Der erste Vektor \mathfrak{k}_1 wird im allgemeinen \mathfrak{k}_0 selbst sein.) Wir ordnen nun dem n ten Eigenwert E_n den n ten Ausbreitungsvektor \mathfrak{k}_n zu. Dieser liegt nach Definition der BRILLOUINSchen Zonen in der n ten Zone. Wir erreichen dadurch unabhängig von der Güte der Annäherung durch „freie Elektronen“ folgendes:

1. Innerhalb jeder Zone ist die Energie eine stetige Funktion des Ausbreitungsvektors.

2. Der niedrigste, zu einem gegebenen *reduzierten* Ausbreitungsvektor \mathfrak{k}_0 gehörige Eigenwert entspricht der ersten, der n te Eigenwert der n ten BRILLOUINSchen Zone. Wachsende Zonennummer entspricht also wachsender Energie. Solange das Energiespektrum der Elektronen im Metall aus einzelnen, voneinander getrennten Bändern besteht, ist die Nummer des Bandes gleich der Nummer der BRILLOUINSchen Zone.

3. Bei sehr hoher Energie haben wir den Eigenwerten automatisch den *richtigen* Ausbreitungsvektor zugeordnet, d. h. zum Eigenwert $E_n(\mathfrak{k}_0)$ (n groß) gehört wirklich die Eigenfunktion $e^{i(\mathfrak{k}_n \cdot r)}$.

Daß unsere Zuordnung automatisch richtig wird, erkennt man am besten, indem man sich zunächst das Gitterpotential stark, etwa im Verhältnis 1:1000, verkleinert denkt³: Dann sind die Elektronen bei beliebiger Energie als frei zu betrachten, ihre Eigenfunktionen sind, ausgenommen in unmittelbarer Nähe der BRILLOUINSchen Ebenen, ebene Wellen. In diesem Grenzfall ist unsere Zuordnung von Eigenwerten und Ausbreitungsvektoren sicher richtig. Lassen wir nun das Gitterpotential proportional zu sich selbst bis zu seiner wahren Höhe anwachsen, so bleibt die Zuordnung von Ausbreitungsvektoren und Energiewerten für *die* Zustände richtig, für welche sich der Ausbreitungsvektor noch eindeutig definieren läßt; und dies ist für die Zustände hoher Energie der Fall.

g) Gültigkeitsgrenzen der Annahme nahezu freier Elektronen. Wir wollen noch untersuchen, wieweit die in dieser Ziffer zugrunde gelegten Annahmen überhaupt gültig sind: Wann ist bei gegebenem Ausbreitungsvektor \mathfrak{k} die BRAGGSche Bedingung (11.22) entweder überhaupt nicht oder höchstens für *eine* Gitterreflexion g erfüllt?

Wir entnehmen zunächst aus Ziff. 14g, daß für *kleine* g die Fourierkoeffizienten V_g von der Größenordnung 10 bis 20 Volt sind. Wir betrachten dann einen Elektronenzustand, der möglichst *wenig* durch BRAGGSche Reflexion ge-

¹ M. BRILLOUIN, Quantenstatistik, S. 312.

² Dies ist z. B. bei der Theorie der Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten wesentlich. (Ziff. 23.)

³ Nach R. DE L. KRONIG, ZS. f. Phys. Bd. 70, S. 317. 1931.

stört wird, dessen Ausbreitungsvektor also möglichst weit entfernt von allen BRILLOUINSCHEN Ebenen liegt. Das ist am besten für den Ausbreitungsvektor Null erfüllt. Damit ein Elektron mit dem Ausbreitungsvektor Null *keine* BRAGGSche Reflexion an der Netzebene g erleidet, muß nach (11.20)

$$E_{2\pi g} - E_0 \gg V_g \quad (11.31)$$

sein. Nun ist z. B. für einen kubischen Kristall mit der Gitterkonstante a

$$E_{2\pi g} = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi^2 g^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi^2}{a^2} (g_1^2 + g_2^2 + g_3^2); \quad E_0 = 0. \quad (11.32)$$

Wenn das Metall, wie das am häufigsten in der Natur vorkommt, kubisch-flächenzentrierte Struktur besitzt, so ist der kleinstmögliche Wert für g (und damit für $E_{2\pi g}$) gegeben durch $g_1 = g_2 = g_3 = 1$ (Reflexion an der Oktaeder-ebene 111). Für Ag ($a = 4,06 \text{ \AA}$) ist z. B.

$$E_{111} = \frac{\hbar^2}{2m a^2} \cdot 3 = 26 \text{ e-Volt.} \quad (11.32a)$$

Die Bedingung (11.31) ist daher nicht erfüllt; vielmehr sind $E_{2\pi g} - E_0$ und V_g von gleicher Größenordnung. Das Elektron mit dem Ausbreitungsvektor 0 erleidet also schon recht starke BRAGGSche Reflexion an der Netzebene 111; da außerdem noch Reflexion an sieben weiteren symmetrisch gelegenen Netzebenen ($\overline{111}$, $\overline{1\bar{1}1}$, $\overline{11\bar{1}}$, $\overline{1\bar{1}\bar{1}}$, $\overline{\bar{1}11}$, $\overline{\bar{1}\bar{1}1}$, $\overline{\bar{1}1\bar{1}}$) sowie an den sechs Netzebenen 200 usw. hinzutritt, kann nicht die Rede davon sein, daß das Elektron als frei zu betrachten wäre¹. Wir haben aber $\bar{1}$ ausdrücklich so gewählt, daß die Störung durch BRAGGSche Reflexionen möglichst klein wird. Die Approximation dieser Ziffer ist also auf langsame (auch noch Leitungs-) Elektronen sicher nicht anwendbar.

Eine Abschätzung ergibt, daß noch bei sehr hohen Energien (bis etwa 10000 Volt bei Na, 300000 Volt bei Ag) die Eigenfunktion des Metallelektrons im allgemeinen nicht einfach eine ebene Welle ist, sondern durch mindestens einen Nachbarzustand stark gestört wird. Die *Energie* eines Zustandes $\bar{1}$ dürfte dagegen bereits durch Formel (11.2) bis auf wenige Volt genau gegeben werden, wenn sie nur einige hundert Volt beträgt.

12. Annäherung von gebundenen Elektronen her². In der vorigen Ziffer betrachteten wir die Potentialfelder des Metallgitters als *klein* gegen die kinetische Energie der Metallelektronen. Wir sahen am Schluß unserer Betrachtungen, daß diese Voraussetzung im allgemeinen schlecht erfüllt ist. Wir gehen darum jetzt vom umgekehrten Standpunkt aus und nehmen an, daß die Bindungsenergie der Elektronen an die Metallatome weitaus *größer* ist als die kinetische Energie ihrer Bewegung durch das Gitter. Das heißt, jedes Elektron soll den größten Teil der Zeit um irgendeinen einzelnen Atomrumpf „umlaufen“ und nur ab und zu von einem Atom zum anderen „weitergehen“. Wir werden finden, daß dieses Modell qualitativ die gleichen Eigenschaften hat wie das Modell der freien Elektronen, vor allem, daß auch hier Energiebereiche, in denen Eigenwerte kontinuierlich verteilt sind, abwechseln mit solchen, die für das Elektron verboten sind. Quantitativ bestehen natürlich große Unterschiede.

a) Die Eigenfunktion nullter Näherung. Wir betrachten zunächst das Potentialfeld im Inneren des Metalls etwas genauer: Innerhalb der Atomrümpfe wird es sicher sehr angenähert übereinstimmen mit dem Potential, das der be-

¹ In der Tat entspricht der Zustand $\bar{1} = 0$ einem K -Elektron (Ziff. 12, Ende) sein Eigenwert ist also bei Ag etwa -25000 Volt statt 0 bei freien Elektronen.

² F. BLOCH, ZS. f. Phys. Bd. 52, S. 555. 1929.

treffende Atomrumpf allein erzeugen würde, das also etwa im Inneren eines freien Atoms des Metaldampfes herrscht. (In den Zwischenräumen zwischen den Atomen läßt sich der Potentialverlauf nicht so leicht übersehen, jedoch sind diese Zwischenräume auch zunächst weniger wesentlich, da sie Potentialberge für die Elektronen darstellen, so daß die Eigenfunktionen der Metallelektronen in den „Zwischenräumen“ relativ klein sind.) Im Inneren der Atomrümpfe wird daher die Eigenfunktion der Metallelektronen sehr angenähert mit derjenigen irgendeines Quantenzustandes¹ des freien Gasatoms übereinstimmen müssen, da sie ja der gleichen Differentialgleichung genügt. Zur Charakterisierung eines Quantenzustands eines Metallelektrons kann man also in erster Linie die Quantenzahlen des entsprechenden Zustandes des freien Atoms angeben. Es möge nun z. B. die in Frage kommende Eigenfunktion des Elektrons im freien Atom, $\psi_0(r)$, nur vom Abstand r des Elektrons vom Kern abhängen (s -Zustand). Befindet sich dann das Metallelektron etwa in der Nähe des Metallatoms Nummer n , dessen Kern die Koordinate

$$\mathbf{n} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (12.1)$$

haben möge, so ist seine Eigenfunktion fast genau gegeben durch

$$c \psi_0(|\mathbf{r} - \mathbf{n}|) \quad (c \text{ eine Konstante}).$$

Wir wissen nun weiter aus der allgemeinen Theorie, daß die Eigenfunktion sich einfach mit einer Einheitswurzel multipliziert, falls man das Metallelektron um ein Vielfaches des Gitterabstandes verschiebt, genauer gesagt, daß

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{m}) = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{m})} \psi(\mathbf{r})$$

ist, falls \mathbf{m} ein Gittervektor ist². Daher liegt es nahe, für die Eigenfunktion nullter Näherung ψ allgemein den Ansatz zu machen:

$$\psi_{\mathbf{t}}(\mathbf{r}) = c \sum_{\mathbf{n}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{n})} \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{n}), \quad (12.2)$$

wobei die Summe rechts über alle Gitterpunkte \mathbf{n} geht, in denen ein Metallatom liegt, d. h. über alle ganzzahligen Werte der Zahlen $n_1 n_2 n_3$ [vgl. (12.1)].

(12.2) erfüllt alle Bedingungen, die wir an die Eigenfunktion gestellt haben: In der Nähe des n ten Metallatoms ist nur $\psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{n})$ wesentlich, da ja die Eigenfunktionen des freien Atoms exponentiell mit wachsender Entfernung vom Atom abfallen. Ferner ist

$$\psi_{\mathbf{t}}(\mathbf{r} + \mathbf{m}) = c \sum_{\mathbf{n}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{n})} \psi_0(\mathbf{r} + \mathbf{m} - \mathbf{n}) = c e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{m})} \sum_{\mathbf{n}} e^{i(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{m}))} \psi_0(\mathbf{r} - (\mathbf{n} - \mathbf{m})) = \psi_{\mathbf{t}}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{m})}. \quad (12.3)$$

Den Aufbau der Eigenfunktion (12.2) kann man sich auch im Rahmen der SCHRÖDINGERSchen Störungstheorie klarmachen: Wir betrachten einen Metallkristall, welcher G^3 Atome enthält, also das in Ziff. 8d definierte „Grundgebiet“. Nehmen wir die Gitterkonstante des Metalls unendlich groß an, so gibt es G^3 Eigenfunktionen für ein Elektron: Es kann sich bei jedem der G^3 Atome befinden. Seine Eigenfunktion ist z. B. $\psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{n})$, wenn es sich beim Atom Nummer n befindet. Alle G^3 Eigenfunktionen $\psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{n})$, die man erhält, indem man für \mathbf{n} nacheinander die Koordinaten jedes Atomkerns setzt, gehören zum gleichen Eigenwert. Bringen wir nun die Atome näher zusammen, so sind die richtigen Eigenfunktionen nullter Näherung nicht mehr die für getrennte Atome gültigen Eigenfunktionen $\psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{n})$, sondern gewisse Linearkombinationen dieser Funktionen. Denn das Elektron kann bei endlichem (wenn auch noch so großem) Abstand der Atome voneinander niemals in der Nähe einer bestimmten Potentialmulde (eines bestimmten Atoms) festgehalten werden, sondern ist stets fähig, von einem Atom zum anderen zu gehen. Führt man die SCHRÖDINGERSche Störungstheorie durch, so findet man, daß die Funktionen (12.2) die richtigen Linearkombinationen sind³.

¹ Gegebenfalls eines Zustandes des kontinuierlichen Spektrums.

² Vgl. die Definition des Gittervektors im Anschluß an Gleichung (8.1).

³ Das erkennt man am einfachsten daraus, daß das Matrixelement

$$V_{\mathbf{t}\mathbf{t}'} = \int \psi_{\mathbf{t}'}^* V \psi_{\mathbf{t}} d\tau$$

verschwindet, wenn $\mathbf{t} \neq \mathbf{t}'$ ist und V das Gitterpotential.

Indem man die Wellenzahl k in (12.1) alle möglichen Werte durchlaufen läßt, welche mit der Periodizitätsbedingung (8.18) im Einklang sind, erhält man G^3 verschiedene Eigenfunktionen. Aus den G^3 Eigenfunktionen bei unendlich weit getrennten Atomen haben wir also G^3 Linearkombinationen gebildet. Wir sind daher sicher, in (12.2) alle Eigenfunktionen des Metallelektrons erfaßt zu haben, welche dem Zustand ψ_0 des freien Atoms entsprechen.

b) Berechnung der Energie. Wir berechnen die Energie erster Näherung für die Elektronen im Metallgitter, indem wir von den Eigenfunktionen nullter Näherung (12.2) ausgehen. Es gilt nach SCHRÖDINGER

$$E = \frac{\int \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \psi d\tau}{\int |\psi|^2 d\tau}, \quad (12.4)$$

wo $V(\mathbf{r})$ die potentielle Energie des Elektrons am Punkte \mathbf{r} ist und ψ seine Eigenfunktion. Ist andererseits die potentielle Energie im Abstand \mathbf{r} vom Kern des freien Atoms $U(\mathbf{r})$, so genügt ψ_0 der Differentialgleichung

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E_0 - U(\mathbf{r}) \right] \psi_0(\mathbf{r}) = 0, \quad (12.5)$$

wobei E_0 die Energie des Elektrons im freien Atom (ungestörte Energie) ist. Setzen wir (12.2) und (12.5) in (12.4) ein, so wird

$$E = E_0 + \frac{\int \sum_{n'} e^{-i(\mathbf{k}n')} \psi_0^*(\mathbf{r} - n') \sum_n e^{i(\mathbf{k}n)} (V(\mathbf{r}) - U(|\mathbf{r} - n|)) \psi_0(\mathbf{r} - n) d\tau}{\int \sum_{n'} \sum_n e^{i(\mathbf{k}n - n')} \psi_0^*(\mathbf{r} - n') \psi_0(\mathbf{r} - n) d\tau}. \quad (12.6)$$

Die Integrale im Zähler und Nenner von (12.6) hängen nur vom Abstand $n - n'$ ab¹, nicht von n und n' einzeln. Die Summation über n' kann daher unmittelbar ausgeführt werden: Sie liefert im Zähler und Nenner den Faktor G^3 , der natürlich weggekürzt werden kann. Die Energie des Elektrons im Gitter wird daher, wenn wir statt $n - n'$ einfach n schreiben und die Integrationsvariable $\mathbf{r} - n$ durch \mathbf{r} bezeichnen:

$$E = E_0 + \frac{\sum_n \int \psi_0^*(\mathbf{r} - n) (V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r})) \psi_0(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}n)} d\tau}{\sum_n \int \psi_0^*(\mathbf{r} - n) \psi_0(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}n)} d\tau}. \quad (12.7)$$

Von den Summen in Zähler und Nenner von (12.7) sind nur ganz wenige Glieder wesentlich: Wenn nämlich $|n|$ groß ist, so überdecken sich die Eigenfunktionen $\psi_0(\mathbf{r})$ und $\psi_0(\mathbf{r} - n)$ praktisch überhaupt nicht, die Integrale verschwinden. Die Summen gehen also praktisch nur über die nächsten Nachbarn des Atoms Null.

In der *Nennersumme* überwiegt sogar der Beitrag des Atoms $n = 0$ selbst im allgemeinen weit den aller übrigen Atome:

$$\int \psi_0^*(\mathbf{r}) \psi_0(\mathbf{r}) d\tau = 1 \quad (12.8)$$

ist das Normierungsintegral, während

$$\int \psi_0^*(\mathbf{r} - n) \psi_0(\mathbf{r}) d\tau = S \quad (12.9)$$

ein Maß dafür ist, wie stark die Eigenfunktionen der Atome n und 0 sich überdecken, S ist im allgemeinen schon für die nächstbenachbarten Atome n klein gegen Eins. In der *Zählersumme* sind die Beiträge vom Atom Null und den Nachbaratomen von gleicher Größenordnung: Denn für $\mathbf{r} \approx 0$ wird der Unter-

¹ Wenigstens, wenn das Metallgitter ein BRAVAISSches Gitter ist. Für Gitter mit Basis vgl. Gleichung (12.17).

schied zwischen Gitterpotential $V(\mathbf{r})$ und Potential des Atoms Null, $U(\mathbf{r})$, sehr klein; dadurch wird der Wert des Integrals für $n = 0$

$$C = \int |\psi_0|^2(\mathbf{r})(V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r})) d\tau \quad (12.10)$$

herabgedrückt. In der Nähe des Kerns eines Nachbaratoms, z. B. für $\mathbf{r} \approx \mathbf{n}'$ ($\mathbf{n}' \neq 0$) wird dagegen $V(\mathbf{r})$ sehr groß, während das Atompotential $U(\mathbf{r})$ des nullten Atoms an dieser Stelle schon praktisch Null ist: Die Umgebung des Kerns des Atoms n liefert daher im allgemeinen einen großen Beitrag zum „Austauschintegral“

$$A_n = \int \psi_0^*(\mathbf{r} - \mathbf{n})(V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r})) \psi_0(\mathbf{r}) d\tau. \quad (12.11)$$

Es ist also konsequent, das Nichtorthogonalitätsintegral S gegen 1 zu vernachlässigen, dagegen das Austauschintegral A neben C beizubehalten. Dann wird

$$E = E_0 + C + \sum_{n \neq 0} A_n e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{n})}. \quad (12.12)$$

Die Summe geht über alle Nachbarn n des Atoms Null (nächste und weiter entfernte).

Zur Vereinfachung nehmen wir weiter an, jedes Metallatom besitze eine gewisse Anzahl z nächster Nachbarn, alle in gleicher Entfernung von ihm; die Austauschintegrale, die dem Übergang zu irgendeinem der nächsten Nachbarn entsprechen, sind natürlich alle gleich: Wir nennen sie A . Die Austauschintegrale für Übergänge zu weiter entfernten Atomen sollen praktisch verschwinden. Dann reduziert sich die Energieformel (12.12) auf

$$E = E_0 + C + A \sum_{\mathbf{n}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{n})}, \quad (12.13)$$

wo nunmehr die Summe bloß noch über die *nächsten Nachbarn* des Atoms Null geht.

Wir berechnen als Beispiel die Energie (12.13) als Funktion der Wellenzahl \mathbf{k} für die drei kubischen Gittertypen. Bei einem Metall, das im einfachkubischen Gitter kristallisiert, hat jedes Atom sechs nächste Nachbarn. Diejenigen des Atoms Null haben die Koordinaten [vgl. (12.1)]

$$\begin{aligned} n_1 = 1, \quad n_2 = 0, \quad n_3 = 0, \quad n_1 = 0, \quad n_2 = 1, \quad n_3 = 0, \quad n_1 = 0, \quad n_2 = 0, \quad n_3 = 1, \\ n_1 = -1, \quad n_2 = 0, \quad n_3 = 0, \quad n_1 = 0, \quad n_2 = -1, \quad n_3 = 0, \quad n_1 = 0, \quad n_2 = 0, \quad n_3 = -1. \end{aligned}$$

Setzen wir diese Koordinaten in (12.13) ein, so wird

$$E = E_0 + C + 2A(\cos \xi + \cos \eta + \cos \zeta), \quad (12.14)$$

wobei $\xi = (\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1)$, $\eta = (\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2)$, $\zeta = (\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_3)$ die (dimensionslosen) Komponenten des Ausbreitungsvektors in Richtung der drei Kristallachsen sind. Für das flächenzentriert-kubische Gitter hat man zwölf nächste Nachbarn, die Energie wird

$$\begin{aligned} E = E_0 + C + 2A \left(\cos \frac{\xi + \eta}{2} + \cos \frac{\xi - \eta}{2} + \cos \frac{\eta + \zeta}{2} + \cos \frac{\eta - \zeta}{2} + \cos \frac{\zeta + \xi}{2} + \cos \frac{\zeta - \xi}{2} \right) \\ = E_0 + C + 4A \left(\cos \frac{1}{2} \xi \cos \frac{1}{2} \eta + \cos \frac{1}{2} \eta \cos \frac{1}{2} \zeta + \cos \frac{1}{2} \zeta \cos \frac{1}{2} \xi \right), \end{aligned} \quad (12.15)$$

für das raumzentrierte Gitter (acht Nachbarn) erhält man

$$E = E_0 + C + 8A \cos \frac{1}{2} \xi \cos \frac{1}{2} \eta \cos \frac{1}{2} \zeta. \quad (12.16)$$

Wir geben noch die allgemeine Formel für den Fall eines Gitters mit Basis (vgl. die Anmerkung auf S. 396). i soll die Atome in der Elementarzelle numerieren ($i = 1 \dots \zeta$), \mathbf{n}_i sei der Ort des i ten Atoms,

$$A_{n, n_i} = \int \psi_0^*(\mathbf{r} - \mathbf{n})(V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r} - \mathbf{n}_i)) \psi(\mathbf{r} - \mathbf{n}_i) d\tau$$

das Austauschintegral zwischen dem Atom i und dem am Ort \mathbf{n} gelegenen Nachbaratom, dann ist

$$E = E_0 + \frac{1}{\zeta} \sum_{i=1}^{\zeta} \left[C_i + \sum_{\mathbf{n}} e^{i(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{n}_i))} A_{n, n_i} \right]. \quad (12.17)$$

c) Diskussion der Energieformel. Die Energie besteht nach (12.13) bis (12.16) aus drei Teilen

1. der Energie E_0 des Elektrons im freien Atom,
2. der konstanten Zusatzenergie C ,
3. einem von der Wellenzahl abhängigen Bestandteil.

Die konstante Zusatzenergie C ist einfach der Mittelwert des Potentials, das am Orte eines bestimmten Metallatoms von sämtlichen übrigen Atomen erzeugt wird, und zwar gemittelt über die zu diesem Atom gehörige Eigenfunktion. C ist für die meisten unserer Betrachtungen ziemlich belanglos und läßt sich sehr schwer abschätzen, selbst dem Vorzeichen nach. Seine Größenordnung ist für äußere und innere Schalen des Atoms gleich.

Die Existenz des von der Wellenzahl *abhängigen* Bestandteiles der Energie bedeutet, daß einem *jeden diskreten Eigenwert des Elektrons im freien Atom ein ganzes Band von dichtbenachbarten Eigenwerten des Metallelektrons entspricht*. Die *Breite dieses Energiebandes* ist *proportional* mit dem *Austauschintegral* A , sie beträgt z. B. $12 A$ für das einfach kubische, $16 A$ für das flächenzentrierte und raumzentrierte Gitter.

Für die inneren Elektronen des Atoms ist das Austauschintegral sehr klein: Die Eigenfunktion z. B. eines K -Elektrons fällt ja außerordentlich rasch mit zunehmender Entfernung vom zugehörigen Atomkern ab; die K -Eigenfunktionen benachbarter Atome überdecken sich daher außerordentlich wenig. Eine Abschätzung zeigt, daß z. B. für die K -Elektronen des Na der Wert von A etwa $4 \cdot 10^{-22} e^2/a_0$ ist ($a_0 =$ Wasserstoffradius): Das K -Niveau des Na wird also im Metall in ein Energieband der Breite $16 A \approx 6 \cdot 10^{-21} \frac{e^2}{a_0} = 2 \cdot 10^{-19}$ Volt auseinandergezogen; d. h. praktisch bleibt der Eigenwert völlig scharf¹. Je weiter außen ein Elektron im Atom liegt, um so wahrscheinlicher wird es im Metall in die benachbarte Potentialmulde übergehen und um so breiter wird das entsprechende Energieband.

Das Spektrum der Elektronen im Metall erhält damit etwa die in Abb. 11 gezeichnete Gestalt: Die erlaubten Energiebänder werden mit wachsender Energie immer breiter, die verbotenen immer schmaler, genau wie wir es in Ziff. 10 für das spezielle Modell von KRONIG fanden.

Mit der Breite der Energiebänder proportional ist die Geschwindigkeit, mit der sich die Elektronen durch das Metall bewegen: Wir fanden ja in Ziff. 9, daß diese direkt durch die Ableitung der Energie nach der Wellenzahl gegeben ist. Es ist sehr anschaulich, daß die Geschwindigkeit des Elektrons mit dem Austauschintegral A zusammenhängt: Denn A mißt ja direkt die Häufigkeit des Übergangs eines Elektrons von einem Atom zum anderen und durch solche Übergänge kommt die Bewegung des Elektrons durch das Gitter zustande.

Innerhalb eines Energiebandes nimmt die Energie im allgemeinen mit wachsenden Wellenzahlen $\xi\eta\zeta$ zu, da A im allgemeinen *negativ* ist². Im einzelnen wird die Abhängigkeit der Energie von der Wellenzahl durch die spezielle Struktur

¹ Das K -Elektron eines Na-Atoms geht etwa einmal in 5 Tagen zum Nachbaratom über.

² Wenigstens dann, wenn der Atomzustand E_0 ein s -Zustand ist — und nur für diesen Fall gilt unsere bisherige Theorie, da wir stillschweigend vorausgesetzt haben, daß zur Energie E_0 nur *eine* Eigenfunktion ψ_0 im freien Atom gehört. Die Eigenfunktionen der s -Elektronen haben nämlich (vgl. z. B. V. GUILLEMIN u. C. ZENER, ZS. f. Phys. Bd. 61, S. 199. 1930) ihre Knoten im allgemeinen weit im Inneren des Atoms, so daß im weitaus überwiegenden Teil des Integrationsgebietes in (12.11) $\psi_0(r)$ und $\psi_0(r-n)$ das gleiche Vorzeichen haben. $V-U$ ist andererseits wohl immer negativ, d. h. durch das Hinzutreten weiterer bindender Atome wird das Elektron *fester* gebunden (seine potentielle Energie erniedrigt).

des Metallgitters bestimmt. Nur für sehr kleine Werte der Wellenzahlen gilt ein allgemeines Gesetz. Entwickelt man die Kosinuse in (12.14) bis (12.16) nach $\xi\eta\zeta$, so erhält man

$$E = E'_0 - A(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) = E'_0 + |A|k^2, \quad (12.18)$$

wo

$$E'_0 = \begin{cases} E_0 + C + 6A & \text{für einfach-kubische Struktur,} \\ E_0 + C + 12A & \text{für kubisch-flächenzentrierte Struktur,} \\ E_0 + C + 8A & \text{für kubisch-raumzentrierte Struktur} \end{cases}$$

die untere Grenze des erlaubten Energiebandes ist. Solange man sich *im untersten Teil eines Energiebandes* befindet, hängt also die Energie nur von dem absoluten Betrag der Wellenzahl k und nicht von der Richtung des Ausbreitungsvektors \mathfrak{k} der Elektronenwelle ab. Wenn man sich im Raum der Wellenzahlkomponenten $\xi\eta\zeta$ die Flächen konstanter Energie aufzeichnet, so bilden diese in der Nähe des Nullpunkts $\xi = \eta = \zeta = 0$ einfach Kugeln um diesen Punkt. Die Energieformel (12.17) ist in formaler Übereinstimmung mit der für freie Elektronen geltenden Formel:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \bar{k}^2. \quad (12.19)$$

Die Formeln unterscheiden sich nur durch ein additives Zusatzglied und durch einen anderen Zahlenfaktor bei dem von \mathfrak{k} abhängigen Term: Die gebundenen Elektronen verhalten sich, „als ob“ ihre Masse von der gewöhnlichen Elektronenmasse verschieden wäre, und zwar ist im allgemeinen $|A|$ kleiner als $\hbar^2/2m$, also die scheinbare Masse der Elektronen größer als die wahre (vgl. Ziff. 13 b). Physikalische Bedeutung hat die Übereinstimmung von (12.18) und (12.19) natürlich durchaus nicht, schon deshalb, weil der Ausbreitungsvektor \mathfrak{k} in (12.18) „reduzierter“ Ausbreitungsvektor (Ziff. 8) ist, \bar{k} in (12.19) dagegen die „freie“ Wellenzahl bezeichnet, wohl aber wird durch die formale Übereinstimmung die Übertragung der bei freien Elektronen gewonnenen Formeln für Leitfähigkeit usw. auf gebundene erleichtert (Ziffer 35 bis 39).

Für größere Werte von $\xi\eta\zeta$ ist die einfache Formel (12.18) auch nicht mehr annähernd richtig: Die Energie hängt außer von der Größe ganz wesentlich von der Richtung des Ausbreitungsvektors \mathfrak{k} ab. In Abb. 23 bis 25 sind z. B. einige Flächen konstanter Energie (Energieflächen) im Raum der $\xi\eta\zeta$ dargestellt. Ihre Formen weichen teilweise stark von der Kugelgestalt ab und hängen wesentlich von der Kristallstruktur des Metalls ab.

Ehe wir zu komplizierteren Verhältnissen übergehen, wollen wir noch etwas über die möglichen Werte der Wellenzahlen $\xi\eta\zeta$ sagen: Wir können uns natürlich, wie immer, auf die Betrachtung solcher Ausbreitungsvektoren \mathfrak{k} beschränken, deren Endpunkte in die innerste Zone der BRILLOUINSchen Konstruktion (Abb. 19) fallen (reduzierte Ausbreitungsvektoren). Diese Zone hat im Falle des einfach kubischen Gitters die Form eines Würfels: Es ist $-\pi < \xi < \pi$ usw. Für das kubisch-raumzentrierte Gitter kann der Endpunkt von \mathfrak{k} innerhalb eines Rhombendekaeders liegen, das in Abb. 26 dargestellt ist und dessen Ecken die Punkte: $(\xi\eta\zeta) = (2\pi, 0, 0)$, (π, π, π) . . . und die durch Vorzeichenumkehr und zyklische Vertauschung daraus hervorgehenden 12 weiteren Punkte sind. Bei kubisch-flächenzentrierter Struktur des Metallgitters endlich ist die Begrenzung des für \mathfrak{k} zulässigen Gebiets ein Oktaeder mit abgeschnittenen Ecken (Abb. 27), die Koordinaten eines Eckpunktes sind $(2\pi, \pi, 0)$, die übrigen 23 gehen daraus durch Vertauschung von $\xi\eta\zeta$ und Vorzeichenumkehr hervor. Liegt der Endpunkt des

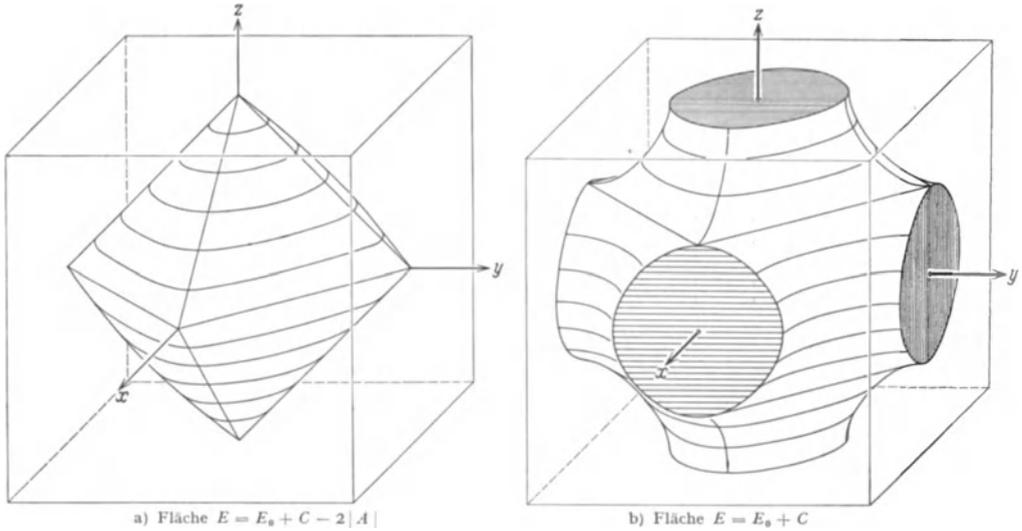


Abb. 23 a u. b*. Flächen konstanter Energie im Raum der Wellenzahlen ξ, η, ζ bei einfach-kubischer Kristallstruktur. Gezeichnet sind die Umriss der ersten BRILLOUINSCHEN Zone (Würfel mit der Kantenlänge 2π) und die Flächen $E = \text{konst.}$, soweit sie im Inneren der Zone verlaufen. Abb. 23a zeigt eine Energiefläche bei ziemlich kleiner Energie; sie hat die Form eines Oktaeders, dessen Flächen nach außen gewölbt sind. Das Oktaeder berührt mit seinen Ecken gerade die Seitenflächen des Würfels, die Energiefläche weicht bereits beträchtlich von der Kugelgestalt ab. Noch größer wird diese Abweichung bei höherer Energie (Abb. 23 b). In diesem Fall schneidet die Energiefläche die Seitenflächen des Würfels in ziemlich großen Kreisen, was für die PEIERLSCHEN Umklapp-Prozesse (Ziff. 41) von Wichtigkeit ist. Wenn pro Atom ein Leitungselektron vorhanden ist, so sind gerade alle Zustände innerhalb der Fläche Abb. 23 b besetzt. Abb. 23 a entspricht geringerer Besetzung des Energiebandes.

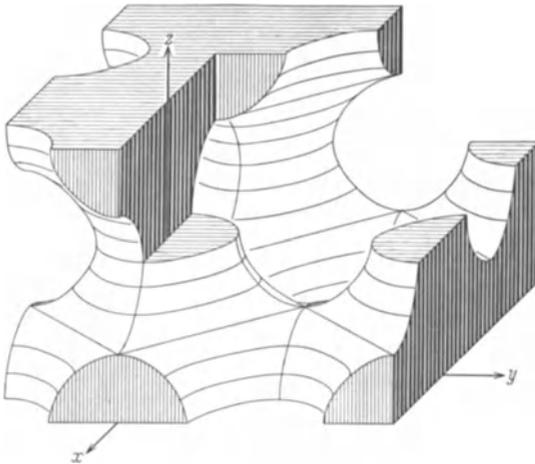


Abb. 24. Zusammenhang der Fläche der Abb. 23 b. Alle Flächen $E = \text{konst.}$ ziehen sich durch den ganzen Raum der Wellenzahlen $\xi\eta\zeta$ hindurch, falls man nicht, wie in Abb. 23, künstlich den Wertebereich von $\xi\eta\zeta$ auf das Gebiet zwischen $-\pi$ und $+\pi$ einschränkt. Und zwar wiederholt sich in jedem Elementarwürfel des $\xi\eta\zeta$ -Raumes die in Abb. 23 a, b gezeichnete Form der Fläche. Unser Bild zeigt, daß die Fläche der Abb. 23 b, wenn man sie über den ersten Elementarbereich hinaus fortsetzt, mehrfach zusammenhängend wird. Die Fläche der Abb. 23 a dagegen würde nur an den Eckpunkten der Oktaeder zusammenhängen, während man bei noch kleinerer Energie (z. B. Abb. 25 a) in unserer Darstellung unzusammenhängende, fast kugelförmige Flächen erhalten würde, welche die Gitterpunkte $(\xi, \eta, \zeta) = 2\pi (g_1, g_2, g_3)$ umschließen. Ebenso erhält man größerer Energie wieder unzusammenhängende Kugeln, die aber nunmehr die Punkte $(\xi, \eta, \zeta) = 2\pi (g_1 + \frac{1}{2}, g_2 + \frac{1}{2}, g_3 + \frac{1}{2})$ umschließen.

* Herrn R. RÜHLE (Techn. Hochsch. Stuttgart) sind wir für die Zeichnung der Figuren 23 bis 25 dankbar.

Vektors \mathfrak{k} außerhalb der soeben beschriebenen Grundzonen, so wiederholen sich die gleichen Energieflächen, die in der Grundzone vorkommen.

Liegt der Endpunkt von \mathfrak{k} nahe einem Eckpunkt der Grundzone, so sind im Fall der einfachkubischen Struktur die Energieflächen Kugeln um den Eckpunkt, beim kubisch-raumzentrierten Gitter Kugeln bzw. Hyperboloide, beim flächenzentrierten Zylinder. Liegt der Endpunkt von \mathfrak{k} irgendwie nahe einer Begrenzungsfläche der Grundzone, so besteht die Energie aus einem Bestandteil, der von der Projektion \mathfrak{k}'' des Vektors \mathfrak{k} auf die betreffende Begrenzungsfläche (reflektierende Ebene) abhängt, und einem Bestandteil, der proportional dem Quadrat des Abstandes k' des Endpunktes von \mathfrak{k} von der Begrenzungsfläche ist:

$$E(\mathfrak{k}) = E(\mathfrak{k}'') + c k'^2,$$

der Impuls des Elektrons senkrecht zur Begrenzungsfläche ist daher proportional k' . Genau dieselben Verhältnisse fanden wir in Ziff. 11, als wir von freien Elektronen ausgingen.

d) Aufspaltung entarteter Elektronenniveaus im Metall. Wir haben bisher nur das Verhalten unentarteter Eigenwerte des Atoms beim Einbau in den Metallkristall verfolgt. Nunmehr wollen wir untersuchen, wie ein *entarteter*

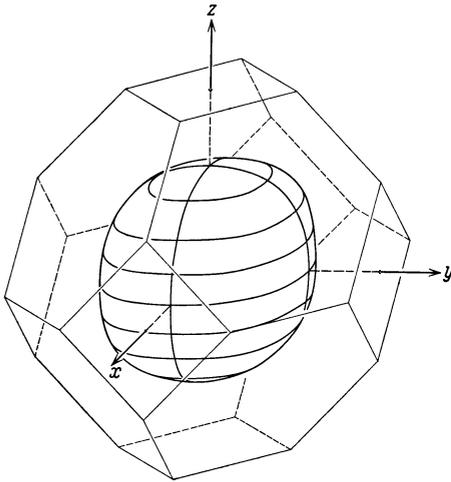


Abb. 25a. $E = E_0 + C - 2|A|$.

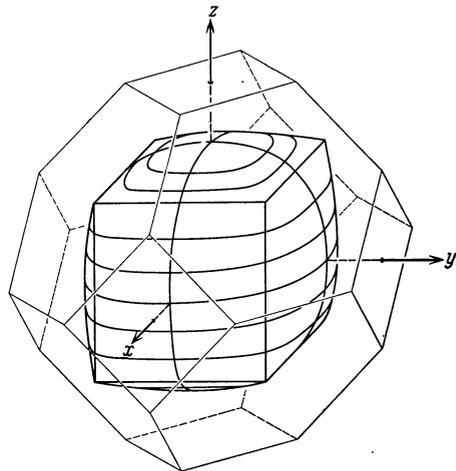


Abb. 25b. $E = E_0 + C$.

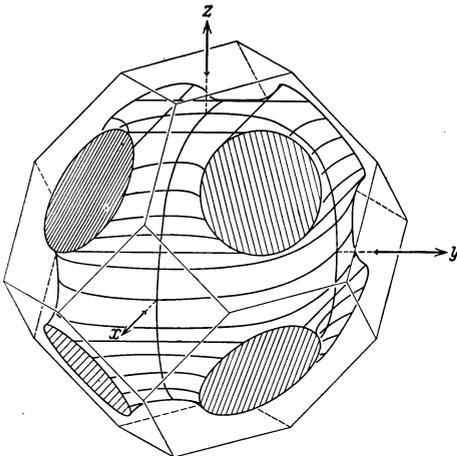


Abb. 25c. $E = E_0 + C + 2|A|$.

Abb. 25 a bis c. Flächen konstanter Energie im Raum der Wellenzahlen ξ, η, ζ bei kubisch-flächenzentrierter Kristallstruktur. Gezeichnet sind die Umrisse der ersten Brillouinschen Zone (abgestumpftes Oktaeder) und die Flächen $E = \text{konst.}$, soweit sie im Inneren dieser Zone verlaufen. Abb. 25 a bis c entsprechen wachsender Energie; Abb. 25 a (sehr kleine Energie) zeigt noch beinahe kugelförmige Struktur der Energiefläche, in Abb. 25 b hat die Energiefläche die Form eines Würfels mit ausgebauchten Seitenflächen, die Würfelcken berühren gerade die Seitenflächen der Elementarzelle (vgl. Abb. 23 a), während die Fläche der Abb. 25 c (große Energie) diese Seitenflächen in ziemlich großen Kreisen schneidet (vgl. Abb. 23 b). Falls ein Elektron pro Atom vorhanden ist, ist die Fläche $E = \zeta$ ein Mittelglied zwischen den Flächen der Abb. 25 b und c, sie würde also bei Fortsetzung über die erste Elementarzelle hinaus (analog zu Abb. 24) mehrfach zusammenhängend sein und beträchtlich von der Kugelgestalt abweichen. Im übrigen sind die Flächen $E = \text{konst.}$ in unserem Fall ersichtlich kugelhähnlicher als in Abb. 23 (einfach-kubisches Gitter).

Eigenwert E_0 aufspaltet. Wir denken z. B. an ein p -Elektron des freien Atoms: Seine Eigenfunktionen im freien Atom sind

$$\left. \begin{aligned} \psi_x(r) &= \psi(r) \sin \vartheta \cos \varphi, \\ \psi_y(r) &= \psi(r) \sin \vartheta \sin \varphi, \\ \psi_z(r) &= \psi(r) \cos \vartheta, \end{aligned} \right\} \quad (12.20)$$

falls der Atomkern als Zentrum des Polarkoordinatensystems gewählt wird und eine beliebige Richtung z als Achse.

Die Eigenfunktion des Elektrons im Kristall wird dann, ganz analog zu (12.2):

$$\psi = \sum_{\mathbf{n}} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{n})} (\alpha \psi_x(r - \mathbf{n}) + \beta \psi_y(r - \mathbf{n}) + \gamma \psi_z(r - \mathbf{n})), \quad (12.21)$$

mit vorläufig noch unbekanntem Koeffizienten α, β, γ . Die Koeffizienten α, β, γ und die Energiestörung erster Näherung E_1 lassen sich daraus bestimmen, daß $(E_1 - V')\psi$ orthogonal sein muß auf allen Eigenfunktionen, die überhaupt zum ungestörten Eigenwert E_0 gehören. V' ist dabei das Störungspotential. Es muß also gelten

$$\left. \begin{aligned} \int \psi_x(\mathbf{r} - \mathbf{n}) (V' - E_1) \psi d\tau &= \int \psi_y(\mathbf{r} - \mathbf{n}) (V' - E_1) \psi d\tau \\ &= \int \psi_z(\mathbf{r} - \mathbf{n}) (V' - E_1) \psi d\tau = 0 \end{aligned} \right\} \quad (12.22)$$

für alle \mathbf{n} .

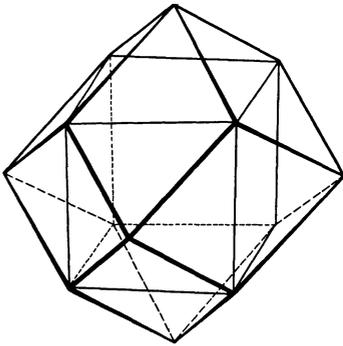


Abb. 26. Die erste BRILLOUINSche Zone für kubisch-raumzentrierte Struktur. (Eingezeichnet ist der Würfel mit der Kantenlänge π .)

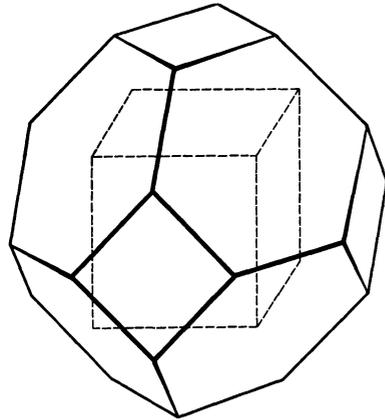


Abb. 27. Die erste BRILLOUINSche Zone für kubisch-flächenzentrierte Struktur. (Nach L. BRILLOUIN, Quantenstatistik, Berlin: Julius Springer 1931.)

Das Störungspotential V' ist definiert als die Differenz der wirklichen potentiellen Energie V , der das Elektron im Metall unterliegt, und der potentiellen Energie nullter Näherung U , die der Eigenfunktion nullter Näherung ψ durch die Schrödingergleichung

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E_0 - U \right) \psi = 0$$

zugeordnet ist. Nun genügt ψ selbst keiner Differentialgleichung, sondern die einzelnen Summanden in (12.20) befriedigen verschiedene Differentialgleichungen; z. B. ist

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E_0 - U_n \right) \psi_{x,y,z}(\mathbf{r} - \mathbf{n}) = 0,$$

wobei $U_n = U(|\mathbf{r} - \mathbf{n}|)$ das vom n ten Atom erzeugte Potential ist.

Also ist

$$\left. \begin{aligned} V' \psi &= (V - U) \psi = \sum_{\mathbf{n}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{n})} (V(\mathbf{r}) - U(|\mathbf{r} - \mathbf{n}|)) [\alpha \psi_x(\mathbf{r} - \mathbf{n}) \\ &\quad + \beta \psi_y(\mathbf{r} - \mathbf{n}) + \gamma \psi_z(\mathbf{r} - \mathbf{n})], \end{aligned} \right\} \quad (12.23)$$

und es muß für alle \mathbf{n}' gelten

$$\left. \begin{aligned} E_1 \int \psi_x(\mathbf{r} - \mathbf{n}') \sum_{\mathbf{n}} [\alpha \psi_x(\mathbf{r} - \mathbf{n}) + \beta \psi_y(\mathbf{r} - \mathbf{n}) + \gamma \psi_z(\mathbf{r} - \mathbf{n})] e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{n})} d\tau \\ = \sum_{\mathbf{n}} \int \psi_x(\mathbf{r} - \mathbf{n}') e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{n})} (V - U(|\mathbf{r} - \mathbf{n}|)) [\alpha \psi_x(\mathbf{r} - \mathbf{n}) + \beta \psi_y(\mathbf{r} - \mathbf{n}) \\ + \gamma \psi_z(\mathbf{r} - \mathbf{n})] d\tau \end{aligned} \right\} \quad (12.24)$$

und zwei entsprechende Gleichungen mit $\psi_y(\mathbf{r} - \mathbf{n}')$ und $\psi_z(\mathbf{r} - \mathbf{n}')$ an Stelle von $\psi_x(\mathbf{r} - \mathbf{n}')$. Man sieht ohne weiteres, daß (12.24) für alle \mathbf{n}' gilt, falls es für einen bestimmten Wert von \mathbf{n}' , z. B. $\mathbf{n}' = 0$, richtig ist. Dies beweist, daß unser

Ansatz (12.21) für die Eigenfunktion nullter Näherung dem Problem angepaßt ist. Wesentlich hierfür ist die Periodizität des Potentials V mit dem Gitterabstand.

Auf der linken Seite von (12.24) lassen wir wieder, wie früher (Abschnitt b), die kleinen Glieder $n \neq n'$ fort; für $n = n'$ andererseits ist

$$\int \psi_x(\mathbf{r} - n') \psi_y(\mathbf{r} - n') d\tau = \int \psi_x(\mathbf{r} - n') \psi_z(\mathbf{r} - n') d\tau = 0$$

und

$$\int \psi_z^2(\mathbf{r} - n') d\tau = 1,$$

so daß auf der linken Seite von (12.24) nur $\alpha E_1 e^{i(\mathbf{k}n)}$ stehen bleibt. Ob die Integrale auf der rechten Seite verschwinden oder nicht, hängt ganz wesentlich von der Kristallsymmetrie ab. Im Falle kubischer Symmetrie verschwinden z. B. für $n = n'$ alle Integrale, in deren Integrand zwei Eigenfunktionen mit verschiedener Winkelabhängigkeit stehen, z. B.

$$\int \psi_x(\mathbf{r} - n')(V - U(|\mathbf{r} - n'|)) \psi_y(\mathbf{r} - n') d\tau = 0.$$

Denn wenn man den ganzen Kristall um die durch das Atom n' hindurchgehende z -Achse um den Winkel $\pi/2$ dreht, so ändert sich das Kristallpotential $V(\mathbf{r})$ gar nicht, da die Drehung eine Symmetrieeoperation des Kristalls ist. Ebenso bleibt das Atompotential $U(|\mathbf{r} - n'|)$ ungeändert. ψ_x geht jedoch in ψ_y , ψ_y in $-\psi_x$ über, weil der Azimutalwinkel φ um $\pi/2$ vergrößert wird: Daher kehrt das Integral sein Vorzeichen um, es darf andererseits seinen Wert bei einer Koordinatentransformation nicht ändern, muß also Null sein. Ebenso sieht man sofort, daß

$$\left. \begin{aligned} \int \psi_x^2(\mathbf{r} - n')(V - U(|\mathbf{r} - n'|)) d\tau &= \int \psi_y^2(\mathbf{r} - n')(V - U(|\mathbf{r} - n'|)) d\tau \\ &= \int \psi_z^2(\mathbf{r} - n')(V - U(|\mathbf{r} - n'|)) d\tau = C \end{aligned} \right\} (12.25)$$

ist, da von den Achsen xyz bei kubischer Symmetrie keine ausgezeichnet ist. Wenn man daher in (12.24) von den Austauschgliedern $n \neq n'$ absehen würde, so würde ein p -Term im Kristall überhaupt nicht aufspalten, sondern nur um den Energiebetrag $E_1 = C$ verschoben werden¹.

Von den Austauschgliedern $n \neq n'$ auf der rechten Seite von (12.24) wollen wir (wie in b) wieder nur die Austausche mit den nächsten Nachbarn berücksichtigen. Die Verbindungslinie der Atome n und n' möge z. B. die Richtung z haben. Dann sind jedenfalls die von den Atomen n und n' selbst erzeugten Potentiale unabhängig von dem Azimutalwinkel φ um die z -Achse, d. h. die Potentiale haben Zylindersymmetrie. Die von den Nachbaratomen gelieferten Beiträge zum Potential sind sicher in den Gebieten, wo $\psi(\mathbf{r} - n) \psi(\mathbf{r} - n')$ bedeutend ist, ziemlich klein gegenüber den Potentialen der Atome n und n' , können also bei Berechnung der Austauschintegrale außer Betracht bleiben². Daher ist das Integral

$$J_{ab} = \int \psi_a(\mathbf{r} - n) \psi_b(\mathbf{r} - n')(V - U(|\mathbf{r} - n|)) d\tau \quad (12.26)$$

nur dann von Null verschieden, wenn das Produkt $\psi_a \psi_b$ vom Azimutalwinkel φ unabhängig ist: J_{ab} verschwindet also, wenn $a = x, b = y$ oder $a = z, b = x$ oder $a = z, b = y$ ist, ferner ist

$$J_{yy} = J_{xx} = B, \quad \text{sagen wir,} \quad (12.27)$$

während

$$J_{zz} = A \quad (12.28)$$

einen im allgemeinen von B verschiedenen Wert hat. Unser Nachbaratom liefert daher zur rechten Seite von (12.24) den Beitrag $e^{i(\mathbf{k}n)} \cdot \alpha B$.

Bei einfach-kubischer Struktur hat nun ein bestimmtes Atom sechs Nachbarn, je einen in der positiven und negativen x, y, z -Richtung. Diskutiert man diese alle in der eben beschriebenen Weise durch, so wird aus (12.24)

$$E_1 \alpha = [C + 2 \cos \xi \cdot A + 2(\cos \eta + \cos \zeta) B] \alpha. \quad (12.29)$$

Entsprechend erhält man, wenn man statt $\psi_x(\mathbf{r} - n')$ in (12.24) die Eigenfunktionen $\psi_y(\mathbf{r} - n')$ und $\psi_z(\mathbf{r} - n')$ setzt:

$$\left. \begin{aligned} E_1 \beta &= [C + 2 \cos \eta \cdot A + 2(\cos \xi + \cos \zeta) B] \beta, \\ E_1 \gamma &= [C + 2 \cos \zeta \cdot A + 2(\cos \xi + \cos \eta) B] \gamma. \end{aligned} \right\} (12.30)$$

¹ Vgl. H. BETHE, Ann. d. Phys. Bd. 3, S. 133. 1929.

² Außerdem läßt sich für die meisten wichtigen Fälle zeigen, daß die für unsere Betrachtungen wesentlichen Symmetrieeigenschaften des Potentials auch für das von den anderen Atomen erzeugte Potential erfüllt sind.

Die drei Gleichungen (12.29), (12.30) müssen gleichzeitig erfüllt sein. Man erhält unmittelbar die Lösungen¹

$$\left. \begin{aligned} 1. \quad E_1 &= C + 2A \cos \xi + 2B(\cos \eta + \cos \zeta), & \alpha &= 1, & \beta &= \gamma = 0, \\ 2. \quad E_2 &= C + 2A \cos \eta + 2B(\cos \xi + \cos \zeta), & \beta &= 1, & \alpha &= \gamma = 0, \\ 3. \quad E_3 &= C + 2A \cos \zeta + 2B(\cos \eta + \cos \xi), & \gamma &= 1, & \alpha &= \beta = 0. \end{aligned} \right\} (12.31)$$

Bei der ersten Lösung ist also die Eigenfunktion einfach

$$\psi = \sum_n \psi_x(\mathbf{r} - \mathbf{n}) e^{i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{n})},$$

der Kristall wird, wie man leicht überlegt, in der x -Richtung von Ketten großer Ladungsdichte durchzogen.

Die drei Eigenwerte (12.31) sind für $\xi \neq \eta \neq \zeta$ voneinander verschieden, für $\xi < \eta < \zeta$ und $A > B$ ist z. B. $E_1 > E_2 > E_3$. Die sechs Eigenfunktionen, die durch Vertauschung von x -, y - und z -Richtung auseinander hervorgehen, gehören stets zum gleichen Eigenwert.

Im Falle der kubisch-flächenzentrierten Struktur sind die Formeln weniger einfach, weil die Verbindungslinien eines bestimmten Atoms mit seinen Nachbaratomen nicht mehr aufeinander senkrecht stehen. Wir wollen wieder mit A das Austauschintegral für den Fall bezeichnen, daß die Richtung maximaler Ladungsdichte des Elektrons im Einzelatom übereinstimmt mit der Richtung der Verbindungslinie der beiden Atome, zwischen denen der Elektronenaustausch stattfindet, also das Integral

$$\int \psi_z(\mathbf{r} - \mathbf{n}) \psi_z(\mathbf{r} - \mathbf{n}') (V - U(|\mathbf{r} - \mathbf{n}|)) d\tau = A,$$

falls die Verbindungslinie der Atome \mathbf{n} und \mathbf{n}' in der z -Richtung liegt. B soll das Austauschintegral heißen, wenn die Richtung maximaler Ladungsdichte und die Kernverbindungslinie senkrecht zueinander stehen. Dann erhält man aus (12.23) die Gleichung

$$\left. \begin{aligned} (E - E_0 - C)\alpha &= 2(A + B)\alpha(\cos \frac{1}{2}\xi \cos \frac{1}{2}\eta + \cos \frac{1}{2}\eta \cos \frac{1}{2}\zeta + \cos \frac{1}{2}\zeta \cos \frac{1}{2}\xi) \\ &- 2(A - B)(\alpha \cos \frac{1}{2}\eta \cos \frac{1}{2}\zeta + \beta \sin \frac{1}{2}\xi \sin \frac{1}{2}\eta + \gamma \sin \frac{1}{2}\xi \sin \frac{1}{2}\zeta). \end{aligned} \right\} (12.32)$$

Dazu kommen zwei weitere Gleichungen, die hieraus durch Vertauschung von $\xi\eta\zeta$ und gleichzeitige Vertauschung von $\alpha\beta\gamma$ entstehen. Für die Energie E_1 ergibt sich daraus

$$E = E_0 + C + 2(A + B)(\cos \frac{1}{2}\xi \cos \frac{1}{2}\eta + \cos \frac{1}{2}\eta \cos \frac{1}{2}\zeta + \cos \frac{1}{2}\zeta \cos \frac{1}{2}\xi) - 2(A - B)\varepsilon, \quad (12.33)$$

wobei ε eine der drei Wurzeln der kubischen Gleichung

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon^3 - \varepsilon^2(\cos \frac{1}{2}\xi \cos \frac{1}{2}\eta + \cos \frac{1}{2}\eta \cos \frac{1}{2}\zeta + \cos \frac{1}{2}\zeta \cos \frac{1}{2}\xi) + \varepsilon(\cos^2 \frac{1}{2}\xi \cos \frac{1}{2}\eta \cos \frac{1}{2}\zeta \\ + \cos^2 \frac{1}{2}\eta \cos \frac{1}{2}\zeta \cos \frac{1}{2}\xi + \cos^2 \frac{1}{2}\zeta \cos \frac{1}{2}\xi \cos \frac{1}{2}\eta - \sin^2 \frac{1}{2}\xi \sin^2 \frac{1}{2}\eta - \sin^2 \frac{1}{2}\eta \sin^2 \frac{1}{2}\zeta \\ - \sin^2 \frac{1}{2}\zeta \sin^2 \frac{1}{2}\xi) - (\cos^2 \frac{1}{2}\xi \cos^2 \frac{1}{2}\eta \cos^2 \frac{1}{2}\zeta + 2 \sin^2 \frac{1}{2}\xi \sin^2 \frac{1}{2}\eta \sin^2 \frac{1}{2}\zeta \\ - \cos \frac{1}{2}\xi \cos \frac{1}{2}\eta \sin^2 \frac{1}{2}\xi \sin^2 \frac{1}{2}\eta - \cos \frac{1}{2}\eta \cos \frac{1}{2}\zeta \sin^2 \frac{1}{2}\eta \sin^2 \frac{1}{2}\zeta \\ - \cos \frac{1}{2}\zeta \cos \frac{1}{2}\xi \sin^2 \frac{1}{2}\zeta \sin^2 \frac{1}{2}\xi) = 0 \end{aligned} \right\} (12.33a)$$

ist. Die Koeffizienten $\alpha\beta\gamma$ in der Eigenfunktion werden recht komplizierte Funktionen der Wellenzahlen $\xi\eta\zeta$, die Eigenfunktion enthält also nicht bloß die Funktionen $\psi_x(\mathbf{r} - \mathbf{n})$, sondern auch die Funktionen ψ_y und ψ_z . Zu einem bestimmten Wellenzahltripel $\xi\eta\zeta$ gehören, wie in (12.31), drei Eigenwerte $E_{1, 2, 3}$; die zugehörigen Eigenfunktionen sind natürlich orthogonal zueinander.

Im Falle des kubisch-raumzentrierten Gitters endlich ergibt sich

$$E_1 = E_0 + C + 8\left(\frac{1}{3}A + \frac{2}{3}B\right)\cos \frac{1}{2}\xi \cos \frac{1}{2}\eta \cos \frac{1}{2}\zeta + \frac{8}{3}(A - B)\varepsilon \sin \frac{1}{2}\xi \sin \frac{1}{2}\eta \sin \frac{1}{2}\zeta, \quad (12.34)$$

wo ε aus der kubischen Gleichung

$$\varepsilon^3 - \varepsilon(\operatorname{ctg}^2 \frac{1}{2}\xi + \operatorname{ctg}^2 \frac{1}{2}\eta + \operatorname{ctg}^2 \frac{1}{2}\zeta) - 2 \operatorname{ctg} \frac{1}{2}\xi \operatorname{ctg} \frac{1}{2}\eta \operatorname{ctg} \frac{1}{2}\zeta = 0 \quad (12.34a)$$

zu bestimmen ist. Die Eigenfunktion wird ähnlich kompliziert wie für den kubisch-flächenzentrierten Fall.

¹ Die Formeln wurden zuerst von A. H. WILSON angegeben. Proc. Roy. Soc. London Bd. 133, S. 458. 1931.

e) Berechnung des Austauschintegrals. Herr SCHNAIDT und Herr WIDENBAUER¹ haben auf unsere Veranlassung die Austauschintegrale für Na ausgerechnet. Die Eigenfunktionen der Elektronen im freien Atom wurden mit Hilfe des HARTREESchen Potentials berechnet, welches für Polarisation des Atomrumpfs durch das Leuchtelektron ein wenig korrigiert wurde². Unter Zugrundelegung des beobachteten Abstands der Nachbaratome von $3,72 \text{ \AA}$ ergab sich das Austauschintegral A für $3s$ -Elektronen (Leuchtelektron) zu $-0,5$ atomaren Einheiten = -14 Volt. Da die ganze Ionisierungsspannung des Na nur ca. 5 Volt beträgt, folgt daraus, daß unsere Näherung sehr schlecht ist, daß also die Eigenfunktionen des Elektrons im Na-Gitter sehr erheblich vom Ansatz (12.2) abweicht. Außerdem zeigt die Abschätzung, daß das Energieband, welches dem $3s$ -Niveau des freien Atoms entspricht, sicher sehr breit (von der Größenordnung einiger Volt) ist.

Die Austauschintegrale für $3p$ -Elektronen ergaben sich merklich kleiner als das für s -Elektronen, nämlich $A \approx 10$ Volt und $B \approx -12$ Volt. Wir glauben nun, daß trotz des offenbaren Versagens unserer Näherung doch wenigstens die relative Größe der Austauschintegrale durch unsere Rechnung richtig wiedergegeben wird, daß also stets für p -Elektronen A positiv, B negativ und $A < |B|$

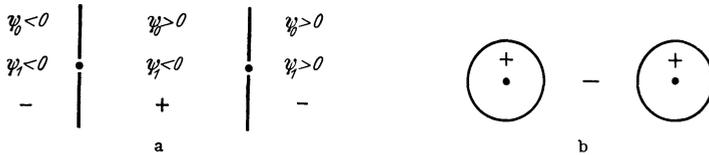


Abb. 28 a u. b. Integranden der Austauschintegrale A . Dicke Punkte = Kerne der beiden Atome, die Linien trennen Gebiete mit positiven und negativen Integranden voneinander. Die Abbildungen sind um die Kernverbindungsline rotiert zu denken. a) Integrand für $2p$ -Elektronen, b) für $2s$ -Elektronen.

ist. Die Eigenfunktionen ψ_z , welche in das Austauschintegral A eingehen, haben nämlich Knotenebenen senkrecht zur Kernverbindungsline, so daß der Integrand in A zweimal sein Vorzeichen wechselt (Abb. 28a). Der Integrand im Austauschintegral B hat dagegen überall das gleiche Vorzeichen ($-$). Man kann daher $|B| > |A|$ erwarten. Das gleiche wie für B gilt vom Integranden des Austauschintegrals für s -Elektronen³ (vgl. Abb. 28b): Hier ist außerdem die Eigenfunktion in der Nähe der beiden Atomkerne, d. h. dort, wo das Potential groß ist, viel größer als die p -Eigenfunktion, so daß man einen besonders großen Wert für das Austauschintegral erwarten darf.

f) Eigenfunktionen der Metallelektronen nach WIGNER und SEITZ⁴. Eine wesentlich bessere Näherung für die Eigenfunktionen und Eigenwerte erhält man nach WIGNER und SEITZ, wenn man von vornherein auf die Berechnung der Eigenfunktionen der Metallelektronen ausgeht und auf die Heranziehung des freien Atoms verzichtet. Das ist relativ einfach für den jeweils tiefsten Eigenwert eines Energiebandes, welcher zur Wellenzahl $k = 0$ gehört.

Wir ordnen zunächst jedem Atom ein Elementargebiet zu, welches wir für alle Atome von gleicher Form und Größe wählen; für die Alkalien, welche kubisch-raumzentriert kristallisieren, hat das Elementargebiet die Form des in Abb. 27 abgebildeten abgestumpften Oktaeders. Nun wissen wir, daß die Eigenfunktion des Zustands $k = 0$ rein periodisch mit der Periode des Gitters ist.

¹ Wir sind den Herren SCHNAIDT und WIDENBAUER dafür zu großem Dank verpflichtet.

² Derart, daß die Eigenwerte mit den beobachteten Werten übereinstimmen.

³ Die Eigenfunktion des s -Elektrons hat zwar zwei Knotenflächen, welche Kugeln um den Kern bilden. Doch sind die Beiträge der Gebiete im Inneren dieser Knotenflächen verschwindend klein.

⁴ E. WIGNER und F. SEITZ, Phys. Rev. Bd. 43, S. 804. 1933.

Man überlegt sich leicht, daß damit gleichbedeutend die einfache Forderung ist, daß an allen Seitenflächen eines Elementaroktaeders die Ableitung der Eigenfunktion in Richtung der Normalen verschwinden muß. Nun kommt es einem für die Rechnung weiter zugute, daß das Elementargebiet fast kugelförmig ist. Man wird daher nur einen geringen Fehler begehen, wenn man als Grenzbedingung verlangt

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial r}\right)_{r_0} = 0 \tag{12.35}$$

auf der Oberfläche einer Kugel, deren Volum gleich demjenigen des Elementargebiets, d. h. eines Atoms, ist.

Die numerische Rechnung wurde von WIGNER und SEITZ für den 3s-Zustand des Na durchgeführt. Dort ist der Radius r_0 der Elementarkugel gleich

3,95 Wasserstoffradien. In Abb. 29

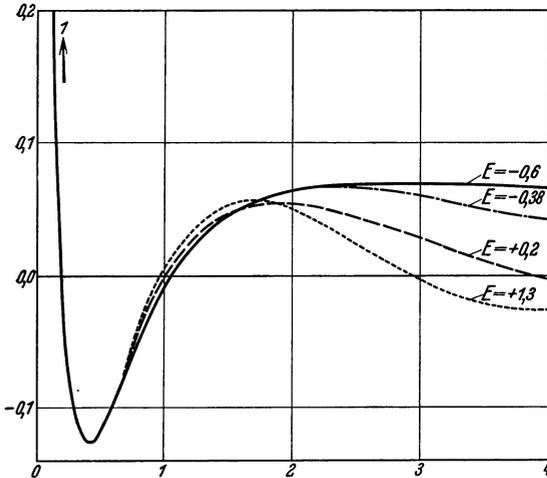


Abb. 29. Eigenfunktionen der Elektronen im metallischen Na. — Valenzelektron niedrigster Energie. - - - Valenzelektron höchster Energie. ······ Tiefster Zustand des nächsthöheren Energiebandes. - · - · Valenzelektron des freien Atoms.

ist die berechnete Eigenfunktion für das Elektron im Metall dargestellt, zum Vergleich dazu ist die des 3s-Elektrons im freien Atom dazu gezeichnet. Bemerkenswert ist, daß die Eigenfunktion des Metallelektrons von $r = 2a_0$ (Rand des Metallions) bis zur Grenze der Elementarkugel fast konstant ist. Bei ganz freien Elektronen sollte ψ völlig konstant sein, da die Wellenzahl Null ist. — Man sieht weiterhin, daß die Grenzbedingung (12.35) einen wesentlich niedrigeren Eigenwert für das Elektron zur Folge hat als die beim freien Atom ($\psi = 0$ für $r = \infty$). In der Tat finden WIGNER und SEITZ als Eigenwert des

Metallelektrons $-0,60$ Rydberg $= -8,2$ Volt gegen $-0,38$ Ry $= -5,15$ Volt für das Leuchtelektron des freien Atoms.

Für den *höchsten* Eigenwert eines Energiebandes tritt an Stelle der Grenzbedingung (12.35) offenbar die Bedingung $\psi(r_0) = 0$. Die entsprechende Eigenfunktion ist gestrichelt in Abb. 29 eingetragen. Man sieht, daß der Eigenwert *höher* liegen muß als beim freien Atom, nach unserer Rechnung wird $E = +0,2$ Ry $= +2,7$ Volt. Die Breite des Energiebandes würde danach ca. 11 Volt betragen gegen etwa 8 Volt bei freien Elektronen. Allerdings ist anzunehmen, daß eine exakte Rechnung, welche auch die Abweichung der Eigenfunktion von der Kugelsymmetrie berücksichtigt, eine geringere Breite liefern wird (vgl. Oszillatorsummensatz, Ziff. 13 b).

g) Zuordnung von Energieniveaus im freien Atom und im Kristall, Zusammenhang mit den BRILLOUINSCHEN Zonen. Jedes g -fach entartete Elektronenniveau des freien Atoms spaltet im Kristall in ein Energieband mit $g \cdot G^3$ einzelnen Zuständen auf. Dabei ist angenommen, daß das Grundgebiet des Kristalls (vgl. Ziff. 8c) G^3 Atome enthält: Dann läßt nämlich die Periodizitätsbedingung (8.17) G^3 Werte für den Ausbreitungsvektor \mathfrak{k} zu, bei gegebenem \mathfrak{k} gibt es aber genau g Eigenfunktionen, welche sich aus den g Eigenfunktionen des Elektrons im freien Atom aufbauen (vgl. das Beispiel der p -Elektronen, Abschnitt d). Die Anzahl der Elektronenniveaus im Metall, die einem be-

stimmt Niveau im freien Atom entsprechen, ist genau gleich der Gesamtzahl der Zustände, die in sämtlichen voneinander getrennten Atomen zu dem betreffenden Niveau gehören.

Den untersten Zuständen im freien Atom entsprechen sehr schmale Energiebänder im Metall. Bei den höheren Zuständen werden die Energiebänder breit und vermischen sich. Man kann aber *trotzdem eine eindeutige Zuordnung der Elektronenniveaus im Gitter zu denen im freien Atom* vornehmen: Man ordnet die Eigenwerte mit fester Wellenzahl k ihrer Größe nach und ordnet ihnen die Eigenwerte des Elektrons im freien Atom in derselben Reihenfolge und unter Beachtung der Entartung der letzteren zu: Dem tiefsten Eigenwert im Gitter soll also der $1s$ -Zustand im freien Atom, dem zweiten Eigenwert der $2s$ -Zustand, dem dritten bis fünften Gittereigenwert das $2p$ -Niveau zugeordnet werden usw. (man beachte die Entartung des $2p$ -Zustands!). Bei dieser Zuordnung gehen die Zustände im Metallgitter automatisch in die ihnen zugeordneten Zustände des Elektrons im freien Atom über, wenn man die Gitterkonstante des Metalls adiabatisch vergrößert und dadurch das Austauschintegral, d. h. die Breite der Energiebänder, verkleinert¹. Außerdem erreicht man, daß sich die Eigenfunktionen der tiefen Elektronenzustände im Gitter fast ausschließlich aus den ihnen zugeordneten Eigenfunktionen des Elektrons im Atom aufbauen.

Besonders interessant ist dabei die Frage, welche Zustände der Metall-elektronen einigermaßen bezüglich Eigenwert und Eigenfunktion mit den ihnen zugeordneten Zuständen der Atomelektronen übereinstimmen. Eine Antwort hierauf gibt die in f) beschriebene Methode zur Berechnung der Eigenfunktionen: Die Eigenfunktion des $3s$ -Elektrons im Metall stimmt danach im Atominnern sehr gut, außen noch einigermaßen mit der des Elektrons im Atom überein, und auch der Eigenwert hat wenigstens die gleiche Größenordnung. Beim $4s$ -Zustand wäre dies nicht mehr der Fall. Die betreffende Eigenfunktion des Metallelektrons muß *drei* Knoten zwischen 0 und r_0 haben und außerdem die Bedingung (12.35) befriedigen (in Abb. 29 punktiert eingezeichnet). Man sieht unmittelbar, daß der Eigenwert zu dieser Eigenfunktion außerordentlich hoch liegen muß, die numerische Rechnung ergibt $E = 1,3 \text{ Ry} = 17,6 \text{ Volt}$, während das $4s$ -Elektron *im Atom* eine Energie von -3 Volt hat.

Allgemein muß die Annäherung vom isolierten Atom her versagen, sobald der Durchmesser der „Bahn“ des Elektrons im Atom wesentlich größer ist als der Gitterabstand im Metall. Bei Na werden infolgedessen die Zustände mit der Hauptquantenzahl 3 gerade noch einigermaßen ähnlich für Metall und Atom sein, die Zustände $n = 4$ dagegen gar nicht mehr. Dort ist die Zuordnung von Metallzuständen zu Atomzuständen nur noch formal. Für andere Metalle gilt Entsprechendes.

Endlich haben wir noch den Zusammenhang mit den BRILLOUINSCHEN Zonen zu besprechen. Nach Ziff. 11f soll der n te Zustand mit gegebenem reduziertem Ausbreitungsvektor k_0 der n ten BRILLOUINSCHEN Zone zugeordnet werden. Daraus folgt durch Vergleich mit unseren jetzigen Betrachtungen, daß dem Elektronenniveau $1s$ des freien Atoms die Eigenwerte der ersten BRILLOUINSCHEN Zone im Gitter entsprechen, dem Niveau $2s$ die zweite, $2p$ die dritte bis fünfte Zone usw. Wir gehen darauf in der nächsten Ziffer noch näher ein.

¹ Denn wenn man sämtliche Eigenwerte, die zu einem bestimmten Wert des reduzierten Ausbreitungsvektors k gehören, etwa als Funktion der Gitterkonstante aufträgt, können sich die so entstehenden Kurven niemals überschneiden. Dagegen können Überschneidungen der Eigenwertkurven für verschiedene k beliebig oft vorkommen: Innerhalb eines bestimmten Energiebandes kann also leicht eine Umordnung der Eigenwerte stattfinden, wenn man von großen zu kleinen Atomabständen geht, und es können auch Überdeckungen von Energiebändern entstehen und verschwinden.

13. Vergleich der beiden Näherungsmethoden. a) Zusammenfassung der qualitativen Resultate. Die Resultate, die wir durch Annäherung von freien und von fest gebundenen Elektronen her erhielten, stimmen in folgenden Punkten überein:

1. Das Spektrum der Elektronen im Kristall ist ein *unterbrochenes kontinuierliches Spektrum*: Bereiche erlaubter Energie wechseln mit verbotenen Energiebändern ab.

Im Sinne der *gebundenen* Elektronen entspricht jedes *erlaubte Energieband* einem *diskreten Energieniveau* des freien Atoms, im Sinne der Annäherung von *freien* Elektronen her entspricht jedes *verbotene Energieband* einer BRAGGSchen Reflexion.

2. Die Breite der erlaubten Energiebänder nimmt mit wachsender Energie der Elektronen zu, die der verbotenen Bänder ab.

Vom Standpunkt der gebundenen Elektronen aus erklärt sich die Zunahme der Breite der erlaubten Bänder mit der Vergrößerung des Austauschintegrals beim Übergang von inneren zu äußeren Schalen des Atoms, die Verkleinerung des Abstands der erlaubten Bänder entspricht der Abnahme des Abstands der diskreten Atomniveaus voneinander beim Übergang von tiefen zu hohen Elektronenniveaus.

Vom Standpunkt der freien Elektronen aus kommt die Abnahme der Breite der verbotenen Bänder von der Abnahme der Fourierkoeffizienten des Potentials, V_g , mit wachsendem Index g der reflektierenden Netzebene. Die Zunahme der Breite der erlaubten Bänder hängt damit zusammen, daß die Energie eines Elektrons proportional mit dem Quadrat der Wellenzahl k ist.

Aus dem Satz 2 folgt, daß man bei niedrigen Energien rascher zum Ziel kommt, wenn man von gebundenen Elektronen ausgeht. Dann ist der Eigenwert in nullter Näherung diskret, in erster Näherung hat er eine gewisse (kleine) Breite. Für hohe Energien geht man besser von freien Elektronen aus: Das Spektrum ist in erster Näherung kontinuierlich und wird nur durch schmale verbotene Energiebänder (BRAGGSche Reflexionen) unterbrochen. Die uns hauptsächlich interessierenden Leuchtelektronen der Atome (Leitungselektronen) stehen in der Mitte, ihre Eigenfunktionen werden im Inneren der Atomrümpfe durch die der Elektronen im freien Atom (Ziff. 12), außerhalb der Atome durch ebene Wellen (Ziff. 11) besser approximiert.

3. Am oberen und unteren Rande eines jeden Energiebandes verschwindet der Impuls des Elektrons. Genauer gesagt: Trägt man den Ausbreitungsvektor $\hbar/2\pi$ der Elektronenwelle vom Nullpunkt des reziproken Gitters aus auf, und fällt sein Endpunkt in die Nähe einer der BRILLOUINSchen Ebenen (Ziff. 11 c) (der Abstand von dieser Ebene sei η), so verschwindet der Impuls des Elektrons senkrecht zu dieser reflektierenden Ebene proportional mit dem Abstand η , und die Energie des Elektrons hängt quadratisch von η ab.

Alle diese Tatsachen können, da sie für beide Grenzfälle (gebundene und freie Elektronen) abgeleitet sind, als gültig für beliebig zwischenliegende Fälle, also für beliebig starke Bindung und beliebig große kinetische Energie, angesehen werden.

b) *Summensatz der Oszillatorstärken und Breite der Energiebänder.* Wir können nun auch *quantitative* Aussagen machen, die vom speziellen Modell unabhängig sind, indem wir den *Summensatz der Oszillatorstärken* heranziehen. Er lautet

$$\sum_m f_{mn}^{(\infty)} = 1. \quad (13.1)$$

Wir interessieren uns nun speziell für diejenigen Zustände n , welche den Leitungs- (Valenz-) Elektronen entsprechen. Die Übergänge von einem solchen Zustand n aus können wir in drei Gruppen einteilen:

1. Übergänge nach tieferen Zuständen, $E_m < E_n$. Für diese Übergänge sind die f_{mn} negativ [vgl. (9.21)]. Im unteren Zustand befindet sich (wegen unserer Voraussetzung über den Zustand n) das Elektron in einer inneren Schale. Die Eigenfunktion ψ_m stimmt daher sehr nahezu überein mit der des entsprechenden Zustandes im freien Atom und ist außerdem in der unmittelbaren Umgebung des Atomkerns konzentriert. Dort wird aber, wie wir wissen, auch die Eigenfunktion des oberen Zustandes n nahezu identisch mit der entsprechenden Atomeigenfunktion. Infolgedessen hat f_{mn} in unserem Fall nahezu den gleichen Wert wie im freien Atom. Dort lassen sich die Oszillatorstärken aber annähernd abschätzen¹. Man erhält für

$$\varphi_n = \sum_{E_m < E_n} f_{mn} \quad (13.2)$$

größenordnungsmäßig bei Na:

$$\varphi_{3s} \approx -0,05, \quad \varphi_{3p} \approx -0,15, \quad \varphi_{3d} \approx -0,4,$$

bei Au:

$$\varphi_{6s} \approx -0,2, \quad \varphi_{6p} \approx -0,4, \quad \varphi_{6d} \approx -0,6.$$

Allgemein ist $|\varphi_n|$ höchstens von der Größenordnung $\frac{1}{2}$, es wächst mit steigender Ordnungszahl, weil dort mehr Zustände m zur Verfügung stehen, und mit steigender Azimutalquantenzahl.

2. Übergänge nach höheren Zuständen, $E_m > E_n$. Hier ist f_{mn} positiv. Sonst lassen sich keine Aussagen über diese Übergänge machen.

3. Den Übergang ohne Energieänderung, $E_m = E_n$. Die zugehörige Oszillatorstärke ist nach (9.33)

$$f_0^{(x)} = \frac{m}{\hbar} \frac{\partial v_x}{\partial k_x} = \frac{m}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}. \quad (13.3)$$

Nach dem Sumpfsatz und dem Obigen muß aber gelten

$$f_0^{(x)} < 1 - \sum_{E_m < E_n} f_{mn} = 1 + \varphi_n = 1 \text{ bis } 1,5. \quad (13.4)$$

Nun wissen wir aber, daß für $\mathfrak{k} = 0$ die Geschwindigkeit des Elektrons verschwindet. Daraus folgt für beliebiges \mathfrak{k}

$$v_x < \frac{m}{\hbar} (1 + \varphi_0) k_x, \quad v_y v_z \text{ entsprechend.} \quad (13.5)$$

Die Geschwindigkeit eines Leitungselektrons kann daher (je nach dem Metall) höchstens gleich dem ein- bis anderthalbfachen der Geschwindigkeit eines freien Elektrons mit gleicher Wellenzahl sein.

Im allgemeinen wird man damit rechnen dürfen, daß die Geschwindigkeit auch tatsächlich die Größenordnung dieses zulässigen Maximalwerts hat. Denn der Durchmesser der Ladungswolke der Valenzelektronen ist, wie wir wissen, stets von der Größenordnung des Gitterabstandes, weil dieser ja direkt durch die Dimensionen der Bahn des Valenzelektrons bestimmt wird. Daher wird das Austauschintegral für Valenzelektronen immer sehr groß sein, und demnach auch die Geschwindigkeit nahezu so groß, wie der Sumpfsatz erlaubt. Wir kommen daher zu dem Satz:

¹ Z. B. aus den Oszillatorstärken für Wasserstoff (vgl. etwa H. BETHE, ds. Handb. Bd. XXIV/1, S. 443) mit gebührender Berücksichtigung der Abschirmung.

Die Geschwindigkeit eines Valenzelektrons mit der reduzierten Wellenzahl \bar{k} im Metall ist von der Größenordnung der Geschwindigkeit eines freien Elektrons mit gleicher Wellenzahl

$$v \approx \frac{m}{\hbar} \bar{k},$$

mit anderen Worten die Oszillatorstärke f_0 ist von der Größenordnung Eins. Das wird bestätigt durch die Ultrarotabsorption der Metalle. Aus dieser ergibt sich $f_0 = 0,4; 0,9; 0,8$ für Cu, Ag, Au (Ziff. 52).

Der soeben ausgesprochene Satz scheint uns der Grund dafür zu sein, daß man mit der Annahme freier Elektronen vernünftige Absolutwerte für die elektrischen Konstanten erhält, z. B. in Ziff. 6 für die Thermokräfte der Alkalien und in Ziff. 36 für die Leitfähigkeit von Alkalien und Edelmetallen.

Auch die Breite des Energiebandes, das den Valenzelektronen entspricht, sowie der benachbarten Energiebänder (z. B. $3p$ -Band bei Na) ist nach (13.3) von der gleichen Größenordnung wie die des *untersten* Energiebandes freier Elektronen. Energetisch entspricht das Band der Valenzelektronen also ungefähr der *innersten* BRILLOUINSCHEN Zone bei nahezu freien Elektronen, obwohl es *adiabatisch* bei Verkleinerung des Gitterpotentials in eine ziemlich weit außen gelegene Zone, nämlich die Zone Nummer $\frac{1}{2}Z$ ($Z =$ Ordnungszahl) übergehen würde. Da wir wissen, daß für hohe Energien die „adiabatische“ Zuordnung auch die Energie der Elektronen richtig wiedergibt, erhalten wir folgendes Endresultat:

Die Energiebänder, die den inneren Schalen zugeordnet sind, sind sehr schmal; ihre Breite berechnet sich nach Ziff. 12 aus dem Austauschintegral; die Eigenfunktionen sind praktisch dieselben wie im freien Atom, die energetische Lage in erster Näherung auch.

Das Energieband, das den Valenzelektronen entspricht, und die Nachbarbänder haben etwa dieselbe Breite wie das unterste Energieband bei freien Elektronen. Die Eigenfunktionen sind nahe den Atomkernen etwa dieselben wie die der Valenzelektronen im freien Atom, in größerer Entfernung vom Kern weichen sie ganz beträchtlich davon ab.

Die höheren Energiebänder sind schmaler als die ihnen „adiabatisch zugeordneten“ Energiebänder der freien Elektronen, nähern sich aber der Breite der letzteren mit wachsender Energie mehr und mehr an. Eine Zuordnung zu Zuständen des isolierten Atoms ist (außer formal) nicht mehr möglich. Die Eigenfunktionen sind außer in der Nähe der Atomkerne nahezu ebene Wellen.

c) Die Abhängigkeit der Energie von der Wellenzahl innerhalb der Energiebänder. Je nachdem ob man von freien oder gebundenen Elektronen ausgeht, erhält man hierfür ganz verschieden Resultate. Wir zeigen dies am Beispiel des quadratischen Flächengitters: Die BRILLOUINSCHEN Zonen für diesen Fall sind in Abb. 19 dargestellt, in Abb. 22 sind die Zonen 2 bis 4 auf die Grundzone reduziert, indem jeder Punkt der Zonen um einen passenden Gittervektor \mathbf{g} des reziproken Gitters verschoben ist. Die Punkte M und m geben an, für welche Werte des reduzierten Ausbreitungsvektors \bar{k} die Energie eines nahezu freien Elektrons ein Maximum bzw. Minimum hat: Um diese Punkte zu finden, hatten wir zu beachten, daß die Energie eines freien Elektrons mit wachsender „freier Wellenzahl“ \bar{k} zunimmt. Im übrigen verweisen wir auf die Erklärung in Ziff. 11 f.

Für den Fall *gebundener* Elektronen sind die Lagen der Maxima und Minima in Abb. 30 dargestellt, wobei große Gitterkonstante vorausgesetzt ist.

Die erste BRILLOUINSCHEN Zone entspricht dem $1s$ -Niveau im freien Atom (vgl. Ziff. 12f). Das Austauschintegral (12.11) ist für $1s$ -Eigenfunktionen negativ,

da die $1s$ -Eigenfunktion im ganzen Raum positiv ist und das Potential $V - U$ negativ. Also entspricht [vgl. (12.14)] der Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k} = 0$ ($\xi = \eta = 0$) dem Minimum der Energie, dagegen $\xi = \eta = \pi$ einem Energiemaximum. „Freie“ und „gebundene“ Elektronen geben hier das gleiche Resultat.

Zweite BRILLOUINSche Zone: Die Eigenfunktion eines $2s$ -Elektrons besitzt eine Knotenfläche $r = \text{konst.}$, hat also für kleine und für große Abstände des Elektrons vom Atomkern verschiedenes Vorzeichen. Das Produkt der $2s$ -Eigenfunktionen zweier benachbarter Atome hat also im Inneren von zwei Kreisen um die beiden Atomkerne negatives, außerhalb dieser Kreise positives Vorzeichen (Abb. 28 b). Ist der Abstand der Atomkerne voneinander groß, so liefert der Raum außerhalb der Knotenlinien den Hauptbeitrag zum Austauschintegral, dieses wird daher negativ, die Energie nimmt, wie im untersten Energieband, mit wachsender reduzierter Wellenzahl \mathfrak{k} zu. Rücken sich die Atome aber näher, so kann eine Umkehrung dieser Verhältnisse eintreten, da dann die Gebiete um die Atomkerne herum, in denen die beiden Eigenfunktionen entgegengesetztes Vorzeichen haben, wesentlich werden: In diesem Grenzfall wird die Anordnung der Eigenwerte innerhalb des Energiebandes also genau so wie für freie Elektronen und umgekehrt wie bei großem Atomabstand.

Der $2p$ -Zustand des freien Atoms entspricht der dritten und vierten BRILLOUINSchen Zone¹. Wir haben in Ziff. 12

gezeigt, daß für p -Elektronen im allgemeinen das Austauschintegral A positiv, B dagegen negativ ist, und daß außerdem $|A| < |B|$ anzunehmen ist. Nun sind die beiden Eigenwerte eines p -Elektrons mit der reduzierten Wellenzahl $\mathfrak{k} = \left(\frac{\xi}{a}, \frac{\eta}{a}\right)$ im quadratischen Flächengitter offenbar

$$E_1 = E_0 + C + 2A \cos \xi + 2B \cos \eta,$$

$$E_2 = E_0 + C + 2B \cos \xi + 2A \cos \eta$$

[vgl. die Formel (12.28) für das p -Elektron im kubischen Gitter]. Setzen wir voraus:

$$0 < \xi < \eta < \pi,$$

so ist $E_2 < E_1$. Der Eigenwert E_2 gehört also der dritten BRILLOUINSchen Zone an, er erreicht sein Minimum für $\xi = 0, \eta = \pi$, sein Maximum für $\xi = \eta = \pi$ (vgl. Abb. 30b), also genau umgekehrt wie bei fast freien Elektronen (Abb. 22c). In der vierten Zone (Eigenwert E_1 , Abb. 30c) ist die Abhängigkeit der Energie vom Ausbreitungsvektor überhaupt nicht mit derjenigen für freie Elektronen (Abb. 22d) zu vergleichen.

Wie wir sehen, ist es unmöglich, aus der in einem Grenzfall (z. B. für fast freie Elektronen) gefundenen Abhängigkeit der Energie von der Wellenzahl Schlüsse auf die Art dieser Abhängigkeit bei den Leitungselektronen eines realen Metalls zu ziehen, wie dies z. B. BRILLOUIN tut². Auch der f -Sommensatz (Abschnitt b) vermag uns hier nicht weiterzuhelfen. Wir werden mangels einer besseren Theorie annehmen, daß die Energie innerhalb eines Bandes monoton

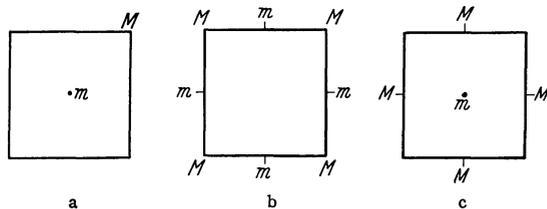


Abb. 30 a bis c. Energie gebundener Elektronen der ersten bis vierten BRILLOUINSchen Zone als Funktion des reduzierten Ausbreitungsvektors beim quadratischen Flächengitter. a) Erste und zweite BRILLOUINSche Zone; b) dritte BRILLOUINSche Zone; c) vierte BRILLOUINSche Zone.

¹ Beim zweidimensionalen Problem ist der $2p$ -Term bloß zweifach entartet.

² L. BRILLOUIN, Quantenstatistik, S. 310.

von den reduzierten Wellenzahlen $\xi\eta\zeta$ abhängt, wie dies aus unseren Rechnungen für gebundene Elektronen auch tatsächlich sich ergab.

d) Auffüllung der Energiebänder. Die „Anzahl freier Elektronen“ und der Mißbrauch dieses Begriffs. Die Anzahl der Zustände in einem Energieband ist, wie wir schon mehrfach bemerkten, gleich der Anzahl Atome im „Grundgebiet“ des Kristalls (Ziff. 8c). Wenn also jedes der G^3 Atome des Grundgebiets gerade ein Elektron in den Kristall mitbringt, so können diese G^3 Elektronen genau in dem untersten Energieband untergebracht werden. Dabei ist allerdings noch der Elektronenspin vernachlässigt, der eine Verdoppelung der Anzahl der verfügbaren Energieniveaus verursacht. Im untersten Energieband können also in Wirklichkeit zwei Elektronen pro Atom untergebracht werden: Ist im freien Atom gerade die K -Schale besetzt (Helium), so füllen die Elektronen, wenn man die Atome zum Kristall zusammenfügt, gerade das unterste Energieband (die erste BRILLOUINSche Zone) voll aus. Entsprechendes gilt für alle Atome mit abgeschlossenen Schalen. Solange wir annehmen dürfen, daß sich nicht mehrere Energiebänder im Kristall überdecken (vgl. unten), werden durch die Elektronen in den abgeschlossenen Schalen des Atoms die entsprechenden Energiebänder im Gitter gerade eben voll ausgefüllt; es gibt nur einerseits ganz volle, andererseits ganz leere Energiebänder. Ein Kristall, in dem dies der Fall ist, ist ein Isolator: Zwar bewegen sich die einzelnen Elektronen genau so ungehindert und genau so schnell durch das Gitter wie im Metall, doch kann nie ein resultierender Strom zustande kommen: Es gibt in jedem Moment genau ebenso viele Elektronen, die sich in der einen, wie solche, die sich in der entgegengesetzten Richtung bewegen. An dieser Tatsache kann auch ein äußeres elektrisches Feld nichts ändern. Denn es müßte zu diesem Zweck Elektronen, die sich entgegengesetzt zum Feld bewegen, in Zustände mit Bewegungsrichtung parallel zum Feld versetzen, und das ist nicht möglich, da alle Zustände bereits besetzt sind. Ein Kristall, der aus Atomen mit abgeschlossenen Schalen besteht, ist also stets ein Isolator. Beispiele: Edelgase, Salze vom Typ NaCl , MgO usw. Er kann nur dadurch leitend gemacht werden, daß durch erhöhte Temperatur, durch Einstrahlung usw. Elektronen in das nächst höhere noch unbesetzte Energieband hinein angeregt werden (Ziff. 17b).

Bei Metallen kommen aus dem gleichen Grunde nur *die* Elektronen für den Leitungsvorgang in Frage, die sich außerhalb abgeschlossener Schalen befinden. *Die Anzahl der Leitungselektronen ist also gleich der Zahl der Elektronen außerhalb abgeschlossener Schalen (Außenelektronen = Valenzelektronen)*. Dies gilt allerdings nur dann streng, wenn sich keine Energiebänder überdecken, und man muß bei sehr vielen Metallen annehmen, daß eine solche Überdeckung stattfindet. Z. B. wird man bei Cu wohl erwarten dürfen, daß das Energieband, welches aus dem $3d$ -Niveau des freien Atoms entsteht, sich mit dem Band, das dem $4s$ -Zustand entspricht, weitgehend überdeckt, denn der Abstand der Terme $3d$ und $4s$ im freien Atom ist sehr klein ($\approx 1,4$ Volt) und vermutlich kleiner als die Breite der Energiebänder. Das $3d$ -Band wird daher nicht vollständig, das $4s$ -Band dafür mehr als zur Hälfte von Elektronen besetzt sein¹ (Abb. 31). Entsprechendes gilt für die analogen Metalle Ag und Au . Ebenso werden sich etwa bei Mg die Bänder $3s$ und $3p$ überdecken: Wäre dies nicht der Fall, so wäre das $3s$ -Band gerade voll, das $3p$ -Band noch völlig leer, das Mg also ein Isolator entgegen der Erfahrung. In dieselbe Rubrik gehören alle anderen Erdalkalien, Erdmetalle

¹ Wäre keine Überdeckung vorhanden, so wäre das $4s$ -Band gerade zur Hälfte besetzt. Denn jedes freie Cu -Atom besitzt ein $4s$ -Elektron und das $4s$ -Band könnte deren zwei aufnehmen.

und viele andere. Allen den genannten Substanzen ist gemeinsam, daß die chemische Valenz nicht (oder nicht immer) mit der Anzahl der Elektronen außerhalb abgeschlossener Schalen übereinstimmt: Die Erdalkalien sind zweiwertig, obwohl gerade eine s -Schale abgeschlossen ist, die Edelmetalle Cu und Au nur selten ein-, meist zwei- oder dreiwertig, obwohl nur ein Elektron außerhalb abgeschlossener Schalen liegt. Bei der Molekülbildung findet also bei diesen Atomen eine Überführung von Elektronen aus der schon abgeschlossenen Schale in eine weiter außen gelegene statt. Wir können wohl allgemein erwarten: *Wenn immer die chemische Valenz eines Atoms verschiedener Werte fähig ist oder von der Anzahl der Außenelektronen abweicht, überdecken sich im Metall die Energiebänder, welche der äußersten abgeschlossenen und der nächstäußeren Elektronenschale des Atoms entsprechen.* Das erstgenannte Energieband ist nicht ganz voll, das zweite entsprechend stärker besetzt. Es ist dann zweckmäßig, als Zahl der Leitungselektronen etwa die Anzahl Elektronen im höchsten noch besetzten Energieband plus der Anzahl der freien Plätze im zweithöchsten Band zu bezeichnen: Diese Zahl ist in den genannten Fällen pro Atom gerechnet *größer* als die Zahl der Elektronen außerhalb abgeschlossener Schalen im freien Atom, und etwa gleich einem Mittelwert der chemischen Valenzen des Atoms. Der genaue Wert der so definierten Zahl der freien Elektronen läßt sich nicht angeben und ist auch für die Theorie ziemlich belanglos, da es für die Leitungsvorgänge nur auf *die* Elektronen ankommt, deren Energie etwa gleich der Grenzenergie der Fermiverteilung ist (Ziff. 5, 34–38).

Die einzigen Metalle, bei denen die Zahl der Leitungselektronen mit Sicherheit angebar ist, sind wohl die Alkalien: Dort scheint eine Überdeckung des Energiebandes, das dem Quantenzustand ns des Leuchtelektrons entspricht, und des nächsttieferen, der abgeschlossenen Schale $n - 1, p$ entsprechenden Bandes ausgeschlossen, da die entsprechenden Terme im freien Atom sehr weit getrennt sind. Die Alkalien haben also *ein* Leitungselektron pro Atom.

Mit dem Begriff „Anzahl der freien Elektronen“ sind noch in allerletzter Zeit unzutreffende Annahmen verbunden worden. Manche Autoren haben — noch von der vorquantenmechanischen Theorie her — die Vorstellung, es gäbe im Metall einerseits Elektronen, die fest an die Atomrümpfe gebunden, andererseits solche, die frei durch das Gitter beweglich sind. Eine solche Trennung ist vom Standpunkt der Quantenmechanik aus nicht bloß überflüssig, sondern durchaus falsch. Jedes Elektron, auch das der innersten Atomschalen, hat die Fähigkeit, sich durch das Gitter hindurchzubewegen, von diesem Standpunkt aus sind *alle* Elektronen, auch die K -Elektronen, „frei“. Daß die Elektronen der Innenschalen trotzdem nichts zur Leitfähigkeit beitragen, liegt allein an dem obenerwähnten Umstand, daß sich stets gleich viele in zwei entgegengesetzten Richtungen bewegen. Das wesentliche Merkmal eines „freien Elektrons“ ist, daß es einer nichtabgeschlossenen Schale angehört. Eine nennenswerte Änderung der Anzahl der „freien Elektronen“ mit der Temperatur¹ kommt daher, außer bei Halbleitern, nicht in Frage. Abwegig ist auch die Vorstellung, die „freien Elektronen“ unterlägen nur dem COULOMBSchen Potential der Metallionen und nicht dem sehr viel stärkeren Potential, das sich beim Eindringen in die Atomrümpfe geltend macht².

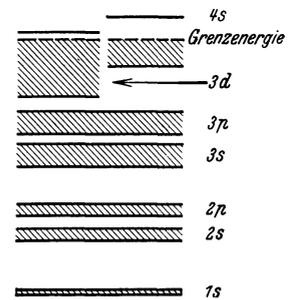


Abb. 31. Schematische Darstellung der Energiebänder von KUPFER. Es ist angenommen, daß $3d$ - und $4s$ -Band sich überdecken. Besetzte Elektronenniveaus sind schraffiert.

¹ E. KRETSCHMANN, Ann. d. Phys. Bd. 13, S. 564. 1932.

² R. SCHACHENMEIER, ZS. f. Phys. Bd. 74, S. 503. 1932.

14. Das Potential im Metallgitter. Wir haben bisher durchweg angenommen, das Potential, was im Inneren des Metalls auf ein Elektron wirkt, sei bekannt. Wir müssen uns jetzt damit beschäftigen, wie dieses Potential (wenigstens prinzipiell) zu bestimmen wäre. Von einer quantitativen Bestimmung sind wir allerdings noch weit entfernt.

a) Allgemeine Theorie des Potentials. Die potentielle Energie eines Elektrons an einem gegebenen Punkte τ des Metalls setzt sich zusammen aus einem Beitrag der Kerne und einem der übrigen Elektronen. Der erstere kann unmittelbar hingeschrieben werden, da die Kerne ein für allemal an den Gitterpunkten n festliegen sollen:

$$V_K = - \sum_n \frac{e^2 Z}{|\tau - n|}, \quad (14.1)$$

wo Ze die Kernladung ist. Um den Beitrag der Elektronen zu berechnen, muß deren Ladungsverteilung bekannt sein. Da wir andererseits die Ladungsverteilung (Eigenfunktionen!) der Elektronen ja gerade aus dem Potential berechnen wollen, sind wir auf ein Verfahren sukzessiver Näherung angewiesen, das dem HARTREESchen Verfahren zur Behandlung der Atome genau analog ist. Wir werden später (Abschnitt b) zu besprechen haben, wie man passende Annäherungen gewinnen kann.

Zunächst wollen wir aber auf einen Punkt prinzipieller Art eingehen: In erster Näherung liegt es nahe, anzunehmen, daß die Ladungsverteilung der „übrigen“ Elektronen unabhängig ist von der Lage unseres Auelektrons. Diese Annahme wird ja auch in der HARTREESchen Theorie ganz allgemein gemacht, sie bedeutet in unserem Fall, daß in jeder Elementarzelle des Metallkristalls gerade Z Elektronen vorhanden sind, daß jede Zelle also elektrisch neutral ist. Wir nennen die potentielle Energie am Punkte τ , die unter dieser Annahme berechnet ist, „Gleichverteilungspotential“.

In Wirklichkeit wird die Annahme der Gleichverteilung der „übrigen“ Elektronen aber nicht zutreffen: Vielmehr wird die Wahrscheinlichkeit, in nächster Nähe unseres „Auelektrons“ ein anderes Elektron anzutreffen, *geringer* sein als in größerer Entfernung, genau wie etwa in der DEBYESchen Theorie der starken Elektrolyte in der Umgebung eines negativen Ions ein Defizit an negativen Ionen festzustellen ist. Diese „Polarisation“ des „Elektronengases der übrigen Elektronen“ liefert einen negativen Beitrag (Polarisationspotential) zur potentiellen Energie des Elektrons an jedem Punkt des Metalls. Sie verfestigt also die Bindung des Elektrons an das Metall, d. h. sie vergrößert die Austrittsarbeit und trägt, wie wir in Ziff. 15 zeigen werden, wahrscheinlich einen sehr beträchtlichen Anteil zur letzteren bei.

Wenn das Auelektron aus dem Metallinneren entfernt wird, so geht das Polarisationspotential in die klassische *Bildkraft* über. Bekanntlich wird ein Elektron ja von einem Metallstück, von dessen Oberfläche es um die kleine Strecke r entfernt ist, mit der Kraft

$$\frac{dB}{dr} = \frac{e^2}{4r^2}$$

angezogen, hat also die potentielle Energie

$$B = - \frac{e^2}{4r}. \quad (14.2)$$

Wenn wir nun annehmen würden, daß die Elektronen im Inneren des Metalls unabhängig von der Lage des Auelektrons gleichmäßig verteilt wären, so würde das Metall auf das Auelektron überhaupt keine Kraft ausüben, solange dieses

nicht ins Innere¹ des Metalls eindringt — denn das Metall ist ja praktisch neutral². Die Bildkraft kann erst dadurch zustande kommen, daß die Elektronenwolke im Metallinneren durch das Auelektron „polarisiert“ wird — derart, daß in der Nähe des Auelektrons weniger Elektronen pro Volumeinheit vorhanden sind als in größerer Entfernung.

Klassisch entsteht die Bildkraft dadurch, daß sich die Ladung auf der Metalloberfläche ungleichmäßig verteilt. Vom Standpunkt der Elektronentheorie aus müssen wir annehmen, daß die ungleichmäßige Ladungsverteilung sich nicht nur auf die Oberfläche selbst, sondern etwa auf die zwei oder drei obersten Atomschichten erstreckt: Dem Auelektron gegenüber besteht in den obersten Atomschichten ein Elektronendefizit. Wir bemerken noch, daß der klassische Ausdruck für die Bildkraft natürlich nur dann gelten kann, wenn das Auelektron sich mindestens etwa einen Atomabstand von der Metalloberfläche entfernt befindet, nur dann darf die atomistische Struktur des Metalls vernachlässigt werden.

Im Metallinneren ist das Polarisationspotential natürlich periodisch mit der Gitterperiodizität, d. h. wenn man das Auelektron vom Punkt r um einen Gittervektor π verschiebt, bleibt das Polarisationspotential $P(r)$ unverändert:

$$P(r + \pi) = P(r). \quad (14.3)$$

Der räumliche Mittelwert von P gibt *ungefähr* den Beitrag, den die „Bildkraft“ zur Austrittsarbeit der Elektronen liefert.

Das Polarisationspotential *verfestigt* natürlich die Bindung von positiv geladenen Teilchen, insbesondere von Protonen, an das Metall in genau derselben Weise wie die der Elektronen. Es ist also kein Potential im elektrostatischen Sinne, wie etwa das „Gleichverteilungspotential“ $G(r)$. Die potentielle Energie eines Elektrons am Punkt r ist

$$V_E(r) = G(r) + P(r), \quad (14.4)$$

die eines Protons

$$V_P(r) = -G(r) + P(r). \quad (14.4a)$$

Sowohl G wie P sind negativ. Die potentielle Energie eines Elektrons ist an jedem Punkt des Metalls niedriger als die eines Protons; das besagt aber noch nichts über die Austrittsarbeiten³: erstens hat das Elektron notwendigerweise *kinetische* Energie im Metall (Grenzenergie der Fermiverteilung), zweitens kommt es für die Austrittsarbeit auf die über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit *gemittelte* potentielle Energie an.

b) Prinzip der Berechnung des „Gleichverteilungspotentials“ nach HARTREE und FERMI. Wir sehen zunächst von der „Polarisation“ des Elektronengases durch das am Punkte r befindliche Auelektron ab und suchen die Verteilung der Elektronen im Metall zu berechnen. Es ist zweckmäßig, hierfür die Elektronen der „inneren“ und der „äußeren“ Schalen getrennt zu behandeln. Die ersten werden im Metall praktisch genau so verteilt sein wie im freien Atom, so daß man für sie direkt die HARTREESchen Eigenfunktionen im Atom benutzen kann; die Verteilung der Außenelektronen dagegen wird wesentlich durch die Kristallstruktur bestimmt, und man kann wenig über sie aussagen. Wenn die von WIGNER und SEITZ berechnete Eigen-

¹ D. h. mindestens in die Elektronenwolke, welche das Metall umgibt (vgl. Abschnitt e).

² Die Aufladung des Metalls auf $+e$ durch Ablösung unseres Auelektrons macht natürlich nichts aus: Wir können uns das Metall etwa als Kugel vom (großen) Radius R vorstellen, wenn dann die Ladung gleichmäßig verteilt ist, ist die Kraft auf ein Elektron an der Oberfläche e^2/R^2 , also minimal.

³ Dies hat zuerst J. FRENKEL, ZS. f. Phys. Bd. 51, S. 232. 1928, betont.

funktion des 3s-Zustandes von Na (Ziff. 12f) auch für andere Metalle typisch ist, so sind die Leitungselektronen einigermaßen gleichmäßig verteilt — jedenfalls über den Raum außerhalb der Atomrümpfe.

Von einer wirklichen Durchführung des HARTREESchen Verfahrens für die Berechnung von Potentialverteilung und Eigenfunktionen in einem Metall sind wir noch weit entfernt. Für eine erste Näherung würde uns auch schon damit gedient sein, wenn wir das FERMIsche Potential in einem Metall berechnen könnten. FERMI geht bekanntlich von folgendem Gedanken aus: Man kann im Metall kleine Raumgebiete $d\tau$ abgrenzen, in denen die potentielle Energie des Elektrons genügend genau konstant gleich $V(\tau)$ ist, die aber andererseits mehrere Elektronen enthalten. Diese letzteren werden dann (beim absoluten Nullpunkt) alle Zustände mit einer Energie kleiner als ζ (Grenzenergie, vgl. Ziff. 3) besetzen, d. h. mit einer kinetischen Energie $\varepsilon < \zeta - V$. Dies sind nach (3.32)

$$n(\tau)d\tau = \frac{4\pi}{3} Gh^{-3} (2m(\zeta - V))^{3/2} d\tau \quad (14.5)$$

Zustände, wo $G = 2$ der Gewichts faktor des Spins ist. Wir setzen nun allgemein für die Elektronendichte am Punkt τ den Ausdruck (14.5) und führen der Bequemlichkeit halber die neue Potentialfunktion

$$\Phi = \zeta - V \quad (14.6)$$

ein, die sich von V nur durch das Vorzeichen und eine Konstante unterscheidet¹. Beachten wir dann die POISSONSche Gleichung²

$$\Delta\Phi = -\Delta V = 4\pi\varrho e = 4\pi e^2 n, \quad (14.7)$$

so folgt für Φ die Differentialgleichung

$$\Delta\Phi = \frac{2^{13/2}\pi^2 m^{3/2} e^2}{3 h^3} \Phi^{3/2}. \quad (14.8)$$

Diese ist zu lösen mit folgenden Randbedingungen:

1. Φ muß sich in der Umgebung eines jeden Atomkerns wie Z/r verhalten.
2. Das Metall als Ganzes muß elektrisch neutral sein, d. h. wenn N Atome vorhanden sind

$$\int n(\tau)d\tau = \frac{1}{4\pi e^2} \int \Delta\Phi d\tau = NZ, \quad (14.9)$$

wobei das Integral über den ganzen Raum, soweit er Elektronen enthält, mit Ausschluß der Kerne zu erstrecken ist.

3. Wenn an irgendeiner Stelle des Raumes Φ negativ wird, so ist dort die Differentialgleichung (14.8) zu ersetzen durch

$$\Delta\Phi = 0,$$

da nach unseren Voraussetzungen keine Elektronen in Gebiete negativen Φ 's dringen können. (Dort würde die maximale kinetische Energie negativ werden.)

Auch das Fermipotential im Metall ist bisher nicht berechnet, immerhin scheint dies ohne allzu große Schwierigkeiten möglich, evtl. indem man nach LENZ und JENSEN³ die Differentialgleichung durch ein Variationsprinzip ersetzt.

c) Versuch eines statistischen Ansatzes für das „Polarisationspotential“. Wir versuchen nun die Verteilung der „übrigen“ Elektronen mit Rücksicht auf die polarisierende Wirkung des „Aufelektrons“ zu berechnen. Dabei benutzen wir wieder die FERMIsche statistische Methode.

¹ V kann etwa so normiert sein, daß es im Unendlichen verschwindet. Dann wird $\Phi(\infty)$ gleich der Konstanten ζ .

² V ist die potentielle Energie eines Elektrons, also gleich e mal dem elektrostatischen Potential. $\varrho = en$ ist die Elektronenladungsdichte.

³ W. LENZ, ZS. f. Phys. Bd. 77, S. 713; H. JENSEN, ebenda S. 722. 1932.

Auf jedes Elektron des Metalls wirkte bei unserer früheren Rechnung bloß das Potential der festliegenden Atomkerne und dasjenige der FERMI'schen Ladungsverteilung der übrigen Elektronen. Jetzt kommt außerdem noch das Potential des *ortsfesten* Auelektrons hinzu. Dementsprechend muß die FERMI'sche Potentialfunktion Φ außer den drei im vorigen Abschnitt angegebenen Bedingungen¹ noch die vierte Bedingung erfüllen, daß sie in der Nähe des Auelektrons wie

$$\Phi(r') = -\frac{e^2}{|r-r'|} + \text{endlicher Betrag} \quad (14.10)$$

unendlich wird.

Der wesentlichste Unterschied gegenüber früher besteht aber darin, daß früher das Fermipotential $\Phi(r)$ direkt die potentielle Energie des Auelektrons angab, während dies jetzt schon deshalb unmöglich ist, weil $\Phi(r)$ unendlich ist. Vielmehr muß jetzt die potentielle Energie des Auelektrons erst nachträglich aus der nun bekannten Ladungsverteilung der übrigen Elektronen berechnet werden:

$$V(r) = -\sum_{\Pi} \frac{Ze^2}{|r-\Pi|} + \frac{e^2}{4\pi} \int \frac{\Delta\Phi(r')}{|r-r'|} d\tau'. \quad (14.11)$$

Äquivalent damit ist es, die (endliche) Differenz zwischen Fermipotential $\Phi(r')$ und dem Potential des „Auelektrons“ $-\frac{e^2}{|r-r'|}$ in der Nähe des Punktes r zu bilden

$$V(r) = \lim_{|r-r'|=0} \left(-\Phi(r') + \frac{e^2}{|r-r'|} \right), \quad (14.12)$$

also das sog. „erregende Potential“. Man weist leicht die Identität von (14.11) und (14.12) nach.

Unser Fermipotential Φ ist definitionsgemäß *negativ* in der Nähe des Auelektrons. Das bedeutet [vgl. die Definition von Φ , (14.6)], daß in einem gewissen Umkreis des Auelektrons überhaupt *kein* anderes Elektron sich aufhalten kann². Natürlich bildet diese Eigenschaft unseres Potentials eigentlich einen Einwand gegen unsere statistische Rechenmethode: In Wirklichkeit können sich zwei Elektronen in der Wellenmechanik stets beliebig nahe kommen — man denke nur z. B. an die Eigenfunktion des Heliumatoms. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron im Volumelement $d\tau$ nahe r ist, wird sogar, wie man abschätzen kann, wellenmechanisch nur um einen Faktor 2 bis 3 kleiner als diejenige seines Aufenthalts in einem gleich großen, weit entfernten Volumelement.

Es ist also wahrscheinlich, daß wir den Polarisierungseffekt durch unsere Rechnung überschätzen. Dies wird auch bestätigt durch eine rohe Abschätzung, bei der die Atomkerne als gleichmäßig über das Metall verschmiert angenommen werden (vgl. zu dieser Annahme Abschnitt e), man erhält dann für Na ein Polarisationspotential von ca. 7 Volt, wogegen die gesamte beobachtete Austrittsarbeit nur 2 Volt beträgt. Vielleicht würde eine Kombination von statistischer und wellenmechanischer Methode weiterführen.

d) Das Vorzeichen des Potentials im Metall. Die potentielle Energie eines Elektrons, V , ist im Inneren eines Metalls an jedem Punkte negativ, wenn das Potential im Unendlichen gleich Null gesetzt wird. Das läßt sich für das Fermipotential leicht beweisen: Das in (14.6) definierte $\Phi = \zeta - V$ ist nämlich von Natur aus an jeder Stelle positiv, an der sich Elektronen befinden. Es bleibt also nur zu beweisen, daß Φ im Unendlichen verschwindet, daß also in (14.6) $\zeta = 0$ zu setzen ist³.

¹ Bedingung 2 ist derart abzuändern, daß sich im ganzen Metall $NZ - 1$ Elektronen befinden, was aber praktisch belanglos ist.

² Natürlich genügt in der Nähe des Auelektrons r die Fermifunktion Φ der Differentialgleichung $\Delta\Phi = 0$ des elektronenfreien Raums anstatt (14.8), und zwar gilt dies bis zur Fläche $\Phi = 0$.

³ Das ist für spezielle Systeme, z. B. für freie Atome (FERMI) und für ein Metall mit gleichmäßig verteilter positiver Ladung (FRENKEL, ZS. f. Phys. Bd. 51, S. 232. 1928) bereits bekannt.

Die Metallelektronen werden sich im wesentlichen im Inneren des Metalls befinden, ein kleiner Bruchteil außerhalb in der Nähe der Oberfläche. Es wird aber jedenfalls eine Fläche F geben, welche gerade alle Elektronen einschließt (Abb. 32). D. h. innerhalb von F soll an jedem Punkte die Elektronendichte, und damit auch Φ , positiv sein, außerhalb von F soll sich kein Elektron befinden, so daß dort

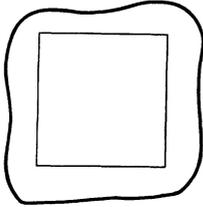


Abb. 32. Fläche F , welche sämtliche Elektronen eines Metalls einschließt.

$$\Delta\Phi = 0$$

gilt, und auf der Fläche F selbst muß überall $\Phi = 0$ sein, weil ja die Ladungsdichte gerade verschwinden soll. Nun schließt die Fläche F ebensoviel positive Ladung ein wie negative (das Metall als Ganzes soll elektrisch neutral sein), also ist

$$\int_F \frac{\partial\Phi}{\partial n} d\sigma = 0.$$

Nun kann aber $\partial\Phi/\partial n$ nirgends positiv sein, weil sonst innerhalb der Fläche F in deren Nähe Punkte liegen würden, in denen Φ negativ wird, gegen die Voraussetzung. Also muß überall auf der Fläche $\frac{\partial\Phi}{\partial n} = 0$ sein. Dies im Verein mit der Bedingung $\Phi = 0$ auf F und $\Delta\Phi = 0$ außerhalb F hat zur Folge, daß im ganzen Raum außerhalb F das Potential Φ identisch verschwindet, w. z. b. w. Übrigens läßt sich weiterhin zeigen, daß die Fläche F im Unendlichen liegen muß, daß also die Elektronenwolke eines Metalls sich theoretisch ins Unendliche erstreckt, wie die des FERMISCHEN Atoms.

Unser Beweis bezieht sich auf das „Gleichverteilungspotential“ im Sinne des Abschnitts a. Da aber durch den Polarisierungseffekt die potentielle Energie eines Elektrons jedenfalls herabgedrückt wird, ist die gesamte potentielle Energie (= Gleichverteilungs- + Polarisationspotential) a fortiori negativ.

Der wesentliche Grund dafür, daß die potentielle Energie stets negativ ist, liegt darin, daß die positiven Atomkerne feste, punktförmige Kraftzentren sind, während die Elektronen ausgedehnte Ladungswolken bilden, welche die Kerne umschließen. Macht man die Annahme, daß das Metall aus kugelförmigen Atomen aufgebaut ist, so läßt sich der Beweis für das negative Vorzeichen der potentiellen Energie leicht allgemein führen: Betrachten wir irgendeinen Aufpunkt im Inneren eines der kugelförmigen Atome im Abstand r vom Kern dieses Atoms, so ist nach bekannten elektrostatischen Sätzen das elektrische Feld gleich $1/r^2$ mal der gesamten Ladung, die sich näher am Kern befindet als der Aufpunkt r ; diese Ladung ist aber auf jeden Fall positiv¹, denn das Atom als Ganzes ist neutral und die negative¹ Ladung, die weiter vom Kern entfernt ist als der Aufpunkt, ist wirkungslos. Daraus folgt, daß ein Elektron stets zum Atomkern *hin* gezogen wird, daß also seine potentielle Energie beim Eindringen in das Atom stets abnimmt und daher negativ ist. (Über die quantitative Berechnung des mittleren Potentials vgl. Abschnitt g.)

e) Das Potential am Rande des Metalls². Da die potentielle Energie der Elektronen im Inneren eines Metalls negativ ist und im Unendlichen verschwindet, muß an der Oberfläche eine elektrische Doppelschicht vorhanden sein, deren negative¹ Belegung nach außen gekehrt ist. Es leuchtet unmittelbar ein, wie diese zustande kommt: Die Elektronen laufen vermöge ihrer großen

¹ Positiv und negativ im gewöhnlichen elektrostatischen Sinn (Elektronenladung negativ).

² Vgl. J. FRENKEL, ZS. f. Phys. Bd. 51, S. 232. 1928.

kinetischen Energie über den Rand des Metalls (die letzte Reihe von Atomkernen) hinaus, bis sie infolge der allzu groß werdenden potentiellen Energie zur Umkehr gezwungen werden.

Wir stellen uns die Aufgabe, den Potentialabfall am Rande des Metalls näher zu verfolgen. Zu diesem Zweck machen wir die sehr grobe Annahme, daß *im Inneren des Metalls die positive Ladung gleichmäßig verteilt* ist. Wir sehen also von der atomistischen Struktur ganz ab. Die Anzahl positiver Teilchen pro Volumeinheit sei $n_+ = n_0$. Die Elektronen werden dann im Metallinneren in genügender Entfernung von der Metalloberfläche natürlich ebenfalls gleichmäßig mit der Dichte $n_- = n_0$ verteilt sein, so daß die potentielle Energie der Elektronen den konstanten Wert

$$V_0 = -\Phi_0 = -\frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{2/3} \quad (14.13)$$

bekommt. Die gleichmäßige Verteilung der Elektronen wird am ehesten für Alkalimetalle zutreffen: Dort sind wegen der Kleinheit des Atomrumpfes die Leitungselektronen wirklich sehr weitgehend frei und nahezu gleichmäßig verteilt, für n_0 ist ein Elektron pro Atom zu setzen. Für andere Metalle, z. B. die Edelmetalle, dürfte die Annahme allzu grob sein, da dort der Atomrumpf sehr groß ist.

An der Metalloberfläche werden Potential und Elektronendichte nicht ortsunabhängig sein: Sie hängen jedoch bei unseren Annahmen nur von der Koordinate x senkrecht zur Oberfläche $x = 0$ des Metalls ab, und zwar gilt

$$\Delta \Phi = \frac{d^2 \Phi}{dx^2} = 4\pi e^2 n_- = \frac{2^{13/2} \pi^2 e^2 m^{3/2}}{3 h^3} \Phi^{3/2} = b^2 \Phi^{3/2} \text{ für } x > 0 \text{ (Außenraum)}, \quad (14.14)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 \Phi}{dx^2} &= 4\pi e^2 (n_- - n_+) = b^2 \Phi^{3/2} - 4\pi e^2 n_0 = b^2 (\Phi^{3/2} - \Phi_0^{3/2}) \\ &\text{für } x < 0 \text{ (Innenraum)}, \end{aligned} \right\} \quad (14.14a)$$

$$\Phi = 0, \quad \Phi' = 0 \text{ für } x = +\infty \text{ (vgl. Abschnitt d, Neutralitätsbedingung)}, \quad (14.14b)$$

$$\Phi = \Phi_0, \quad \Phi' = 0 \text{ für } x = -\infty \text{ (vgl. 14.13)}. \quad (14.14c)$$

Im Außenraum läßt sich die Lösung unmittelbar angeben: Man multipliziere (14.14) mit $\Phi' = \frac{d\Phi}{dx}$ und integriere, dann wird

$$\frac{1}{2} \Phi'^2 = \frac{2}{5} b^2 \Phi^{5/2}, \quad (14.15)$$

da die Integrationskonstante wegen (14.14b) verschwindet. Nochmalige Integration gibt

$$\Phi = \frac{400}{b^4 (c+x)^4}. \quad (14.16)$$

Im Inneren kann unmittelbar nur das erste Integral angegeben werden

$$\Phi'^2 = \frac{4}{5} b^2 \Phi^{5/2} - 2b^2 \Phi_0^{3/2} \Phi + \frac{6}{5} b^2 \Phi_0^{5/2}, \quad (14.17)$$

wobei die Integrationskonstante so bestimmt ist, daß $\Phi' = 0$ für $\Phi = \Phi_0$ [vgl. (14.14c)]. (14.17) genügt jedoch bereits, um die Konstante c in (14.16) festzulegen: Da an der Oberfläche Φ und Φ' stetig sein sollen, müssen die Formeln (14.16) und (14.17) dort gleichzeitig gelten. Daraus folgt mit Rücksicht auf (14.13), (14.14)

$$\Phi(x=0) = \frac{3}{5} \Phi_0; \quad c = 3^{-1/4} \cdot 2 \cdot 5^{3/4} b^{-1} \Phi_0^{-1/4} = \pi^{1/6} 3^{1/12} 5^{3/4} 2^{-1/2} a_0^{1/2} n_0^{-1/6}, \quad (14.18)$$

wo $a_0 = h^2/4\pi^2 m e^2$ der Wasserstoffradius ist. Für Na ($n_0 = 2,62 \cdot 10^{22}$) ergibt sich $c = 5,13 \text{ \AA}$, das ist etwas größer als der Atomabstand. Nun beträgt nach (14.16) das Potential im Abstand c von der Oberfläche nur noch $1/16$ seines Wertes in der Oberfläche, im Abstand $0,19c$ ist es bereits auf die Hälfte ab-

geklungen. Der Potentialabfall am Rande des Metalls erfolgt daher nach der hier zugrunde gelegten Theorie (Gleichverteilungspotential) auf einer ganz minimalen Strecke. Bereits in *einem* Atomabstand wirkt praktisch bloß noch die Bildkraft (vgl. a).

Die Elektronenkonzentration fällt mit $\Phi^{3,2} \sim (c+x)^{-6}$, also noch steiler ab als das Potential. Würde man die Bildkraft (Polarisationspotential) mit berücksichtigen, so würde die Steilheit des Abfalls weiter vergrößert werden. Ja, die Elektronenwolke, die sich nach unserer bisherigen Rechnung theoretisch (wenn auch mit minimaler Dichte) bis ins Unendliche erstreckt, würde dann eine feste Grenze nahe der Oberfläche haben.

Denn die „Grenzenergie“ ζ ist bei Mitberücksichtigung der Polarisation nicht mehr Null, sondern negativ; d. h. $\Phi = \zeta - V$ ist im Unendlichen negativ. Die Fläche $\Phi = 0$, d. h. die Grenze der Elektronenwolke, liegt etwa einen halben Atomabstand von der Metalloberfläche. Zu dieser Abschätzung kommt man so: Das „Gleichverteilungspotential“ darf für $x =$ einige Ångström vernachlässigt, das Polarisationspotential gleich der Bildkraft $-e^2/4x$ gesetzt werden. Damit die schnellsten Elektronen noch gerade zum Punkt x gelangen können, muß ihre potentielle Energie dort gleich der negativen Austrittsarbeit $-w$ sein, also muß gelten:

$$w = e^2/4x; \quad x = e^2/4w = \frac{3,55}{w} \text{ \AA}, \quad (14.19)$$

wenn w in Volt gemessen wird. Für Na ($w = 2,6$ Volt) gibt das $x = 1,35 \text{ \AA}$.

Der Elektronenwolke, die über die Oberfläche hinausragt, steht ein Defizit an Elektronen auf der Innenseite der Oberfläche gegenüber. Dieses ist jedoch auch nur in unmittelbarer Nähe der Oberfläche zu konstatieren, und zwar gilt in guter Näherung

$$\Phi = \Phi_0 \left(1 - \frac{2}{3} e^5 \sqrt[4]{\frac{15}{4} \frac{x}{c}} \right), \quad n_- = n_0 \left(1 - \frac{2}{3} e^5 \sqrt[4]{\frac{15}{4} \frac{x}{c}} \right). \quad (14.20)$$

Die Elektronendichte, die in der Oberfläche bloß 46% ihres Wertes im Metallinneren hat, erreicht bereits im Abstand $\frac{1}{4}c$ davon etwa 90% und im Abstand $\frac{1}{2}c$ von der Oberfläche schon 98% dieses Normalwertes.

f) Das statistische Potential in einem zweidimensionalen Metallmodell¹. Der Verlauf des Potentials im Inneren eines Metalls ist, wie schon bemerkt, sehr schwierig zu berechnen, selbst wenn man den Polarisationsseffekt außer acht läßt und die statistische Methode von FERMI benutzt. Doch konnte LENARD-JONES¹ das statistische Potential für ein zweidimensionales Modell berechnen, da in diesem Fall an Stelle der nichtlinearen Differentialgleichung (14.8) eine lineare tritt.

Das Modell von LENARD-JONES mußte etwas künstlich gewählt werden: Das Metall sei eine flache Platte mit vollkommen spiegelnden Wänden, deren Abstand c sehr klein sein soll. Die z -Achse liege senkrecht zur Oberfläche. Die positiven Ladungen sind auf Linien parallel z gleichmäßig verteilt, in der xy -Ebene bilden diese Linien ein quadratisches Flächengitter mit der Gitterkonstante b . Das Potential hängt nach LENARD-JONES nicht von z ab², die Eigenfunktionen der Elektronen haben daher die Form

$$\psi = \psi(x, y) \sin \frac{\pi n}{c} z. \quad (14.21)$$

Dabei ist berücksichtigt, daß an den Wänden $z = 0$ und $z = c$ die Eigenfunktion verschwinden soll (vollkommene Spiegelung). Die zu ψ gehörige Energie ist

$$E = E' + \frac{\hbar^2}{8m} \frac{n^2}{c^2}, \quad (14.22)$$

wo E' der Eigenwertparameter in der Differentialgleichung

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta \psi(x, y) + (E' - V(x, y)) \psi(x, y) = 0$$

ist. Die Dicke der Platte sei nun so klein, daß die Energie aller Zustände mit $n > 1$ höher wird als die Grenzenergie der Fermiverteilung. Dann kommen nur die Zustände $n = 1$

¹ J. E. LENARD-JONES u. H. J. WOODS, Proc. Roy. Soc. London Bd. 120, S. 727. 1928.

² Es ist allerdings fraglich, ob dies zutrifft, da (vgl. unten) die Elektronendichte an der Oberfläche der Platte kleiner ist als in der Mitte.

für uns in Frage, Zustände also, deren Eigenfunktion keinen Knoten zwischen den Oberflächen besitzt.

Wir betrachten nun ein Flächenelement $d\sigma$ in der x - y -Ebene. Die potentielle Energie¹ des Elektrons betrage dort $-\Phi$. Dann kann die kinetische Energie in der x - y -Ebene maximal Φ betragen, und es sind alle Quantenzustände mit einem Impuls $p < p_0 = \sqrt{2m\Phi}$ besetzt. Diese füllen im Impulsraum einen Kreis vom Radius p_0 aus, dem das Phasenvolumen $\pi p_0^2 d\sigma$ entspricht. Die Anzahl der verfügbaren Quantenzustände erhält man hieraus durch Division mit h^2 (zweidimensionales Problem!), die Anzahl der in $d\sigma$ vorhandenen Elektronen dN ist wegen des Spins doppelt so groß:

$$dN = 2\pi p_0^2 d\sigma h^{-2} = 4\pi m \Phi h^{-2} d\sigma. \tag{14.23}$$

Nun ist dN die Anzahl Elektronen im Volum $c d\sigma$, also folgt mit Hilfe der Poissonschen Beziehung²:

$$\Delta \Phi = 4\pi e^2 \frac{dN}{c d\sigma} = \frac{16\pi^2 m e^2}{h^2} \cdot \frac{1}{c} \Phi = \frac{4}{a_0 c} \Phi, \tag{14.24}$$

wo a_0 der Wasserstoffradius ist.

Diese Differentialgleichung ist zu lösen mit der Randbedingung, daß Φ sich in der Nähe der positiven „Ladungslinien“ wie $\lg r$ verhalten (und überall sonst endlich bleiben) soll. Die Lösung hängt wesentlich nur von der Größe

$$\kappa = \frac{b}{\sqrt{a_0 c}} \tag{14.25}$$

ab, und wenn man die Plattendicke c z. B. gleich der Gitterkonstante b wählt, bloß noch von der letzteren. LENARD-JONES hat den Fall $\kappa = 2,5$ durchgerechnet (also $b = 6,25 a_0 = 3,32 \text{ \AA}$), Abb. 33 stellt für diesen Fall die Kurven konstanten Potentials dar. Man erhält bei hohem Potential kreisähnliche Kurven um die „Kerne“ herum, bei niedrigem Potential „zentrieren“ die Kurven das von den Kernen gebildete Flächengitter. In der Mitte zwischen den Kernen ist wegen (14.23) auch die Elektronendichte am geringsten, wie man dies wohl von vornherein erwartet³. Es ist noch interessant, daß das minimale Potential gleich $0,713 Z$ Volt ist, falls die Ladung jeder der Linien positiver Ladung gleich Ze ist.

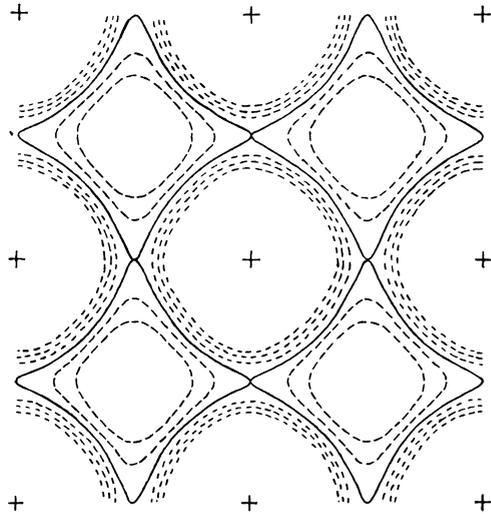


Abb. 33. Äquipotentialkurven in einem zweidimensionalen Metall. Nach LENARD-JONES und WOODS. Die Kreuze stellen die Atomkerne dar.

g) Die Fourierkoeffizienten des Potentials⁴ sind von Wichtigkeit für die Theorie der Elektronenbeugung (Ziff. 28, 29), für Abschätzungen betreffend die Frage, ob ein Elektron als „frei“ betrachtet werden kann (Ziff. 11g) usw.

Das größte Interesse beansprucht der nullte Fourierkoeffizient V_{000} , d. h. der räumliche Mittelwert der potentiellen Energie. Wir nehmen wie in Abschnitt d an, daß die Atome Kugelform haben. Wir nehmen zunächst die gesamte Elektronenladung⁵ Ze auf einer Kugelschale mit dem Radius R

¹ Φ soll wieder wie in (14.6) definiert sein, also die Grenzenergie ζ einschließen. Die kinetische Energie $h^2/8mc^2$, die der Bewegung in der z -Richtung entspricht, ist dagegen nicht einbegriffen.

² Man beachte, daß Φ die potentielle Energie, also gleich e mal dem elektrostatischen Potential ist.

³ Es scheint uns daher nicht richtig, mit LENARD-JONES zu schließen, daß seine Rechnungen eine gewisse Rechtfertigung für das Metallmodell von LINDEMAN und J. J. THOMSON seien, demzufolge die Elektronen ein starres Gitter bilden, welches das Metallgitter zentriert.

⁴ H. BETHE, Ann. d. Phys. Bd. 87, S. 55. 1928 (§ 10, 11).

⁵ $+e$ = Ladung des Elektrons.

konzentriert an¹, dann ist das elektrostatische Potential am Punkte r im Inneren der Kugelschale

$$\varphi = Ze \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r} \right),$$

außerhalb der Schale dagegen Null. Mitteln wir das Potential über das Volumen Ω_0 , welches unserem Atom zukommt, so erhalten wir

$$\bar{\varphi} = - \frac{Ze}{\Omega_0} \int_0^R \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) 4\pi r^2 dr = - \frac{2\pi}{3} \frac{Ze}{\Omega_0} R^2. \quad (14.26)$$

Verschmieren wir nun die Elektronenladung über das ganze Atom, so tritt an die Stelle des festen Wertes R^2 der wellenmechanische *Mittelwert* des Abstandsquadrats der Elektronen vom Kern. Gehen wir noch durch Multiplikation mit e vom Potential zur potentiellen Energie eines Elektrons über, so finden wir

$$V_{000} = - \frac{2\pi}{3} \frac{e^2}{\Omega_0} Z \bar{R}^2 = - \frac{2\pi e^2}{3\Omega_0} \int \varrho(r) r^2 dr, \quad (14.27)$$

wo $\varrho(r) dr$ die Anzahl der Elektronen bedeutet, welche sich zwischen den Kugeln mit den Radien r und $r + dr$ befinden.

Die Formel (14.27) läßt an Einfachheit nichts zu wünschen übrig: Die mittlere potentielle Energie ist mit dem „Trägheitsmoment“ der Elektronenwolke verknüpft². Sie steht daher in unmittelbarem Zusammenhang mit der diamagnetischen Suszeptibilität χ , welche bekanntlich³ gegeben ist durch

$$\chi = - \frac{e^2}{6mc^2\Omega_0} Z \bar{R}^2, \quad (14.28)$$

falls χ pro Volumeinheit (cm^3) gerechnet wird. Es besteht also die Beziehung

$$V_{000} = 4\pi mc^2 \chi = 6,4 \cdot 10^6 \chi \text{ Volt}. \quad (14.29)$$

Die Beziehung ist größenordnungsmäßig gut erfüllt, wenn man für V_{000} den Wert von ca. -15 Volt einsetzt, der sich aus Messungen des Brechungsindex bei der Elektronenbeugung ergibt⁴.

Rein theoretisch läßt sich das mittlere Potential nur sehr ungenau berechnen. Denn, wie man sieht, spielt die Verteilung der Elektronen in großer Entfernung vom Kern eine ausschlaggebende Rolle, und diese kann nur berechnet werden, wenn das auf die Elektronen wirkende Potential *sehr* genau bekannt ist; und ist z. B. sehr verschieden für das freie Atom einerseits und das Atom im Kristall andererseits. Die Berechnung, die der eine von uns⁵ früher angestellt hat, kann darum nicht mehr geben als die Größenordnung⁶: diese beträgt ca. 10 bis 20 Volt für Atome mittleren Atomgewichts⁷ (Eisenmetalle, Cu usw.).

¹ Diese Form der Ableitung zuerst bei J. FRENKEL, ZS. f. Phys. Bd. 59, S. 649. 1930.

² Wir verweisen in diesem Zusammenhang nochmals auf unsere Behauptung in Abschnitt d, daß die räumliche Ausdehnung der Elektronenwolke die Schuld an dem stets positiven Vorzeichen des Potentials trägt.

³ Vgl. z. B. C. VAN VLECK, Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Kap. IV, § 23. Oxford 1932.

⁴ L. ROSENFELD, Naturwissensch. Bd. 17, S. 44. 1929.

⁵ H. BETHE, Ann. d. Phys. Bd. 87, S. 55. 1928.

⁶ Daran kann auch die Verbesserung von L. PAULING (Phys. Rev. Bd. 34, S. 954. 1929, Benutzung besserer Abschirmungszahlen) nichts ändern.

⁷ Für sehr schwere Atome gibt die Abschätzung erheblich höhere Werte, ca. 40 bis 60 Volt, im Einklang mit dem größeren Diamagnetismus. Dieses Resultat ist verschiedentlich als „unwahrscheinlich“ und mit den Elektronenbeugungsexperimenten unvereinbar angesehen worden. Nun liegt aber erstens noch gar keine einwandfreie Bestimmung des Brechungsindex schwerer Metalle für Elektronen vor, zweitens ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit langsamer Elektronen in der Nähe des Kerns (also an Punkten hohen Potentials) äußerst gering, so daß das über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit (anstatt räumlich) gemittelte Potential (absolut genommen) sehr viel kleiner wird als V_{000} — und dieses kleinere Potential dürfte experimentell von Bedeutung sein (vgl. Ziff. 29g).

Die höheren Fourierkoeffizienten des Potentials V_g (vgl. Ziff. 8) lassen sich zurückführen auf die Fourierkoeffizienten der Ladungsdichte. Die letztere denken wir uns in eine Fourierreihe entwickelt:

$$\varrho = \sum_g \varrho_g e^{2\pi i(gv)}. \tag{14.30}$$

Dann besteht wegen der Poissonschen Gleichung

$$\Delta V = -4\pi\varrho e$$

die Beziehung

$$V_g = \frac{e}{\pi g^2} \varrho_g. \tag{14.31}$$

Die Fourierkoeffizienten ϱ_g lassen sich nun leicht berechnen, es ist

$$\varrho_g = \frac{1}{\Omega_0} \int \varrho(\mathbf{r}) e^{-2\pi i(gv)} d\mathbf{r},$$

wo das Integral über eine Elementarzelle (Volum Ω_0) zu erstrecken ist. Am Punkte $\mathbf{r} = 0$ liegt der Kern mit der Ladung¹ $-Ze$, also wird

$$\varrho_g = \frac{e}{\Omega_0} \left(-Z + \int n(\mathbf{r}) e^{-2\pi i(gv)} d\mathbf{r} \right), \tag{14.32}$$

wenn $n(\mathbf{r})$ die Anzahl der Elektronen im Volumelement $d\mathbf{r}$ bedeutet. Das Integral in (14.32) ist nun nichts anderes als der Atomformfaktor F , welcher aus der Theorie der Röntgenstreuung bekannt ist. Also wird

$$\varrho_g = -\frac{e}{\Omega_0} (Z - F(g)). \tag{14.33}$$

$$V_g = -\frac{e^2}{\Omega_0 \pi g^2} (Z - F). \tag{14.34}$$

Zur theoretischen Berechnung des Atomformfaktors benötigt man in erster Linie die Kenntnis der Elektronenverteilung im Inneren des Atoms: Die Beiträge der äußeren Schalen zum Integral in (14.32) sind nämlich sehr klein, weil die Beiträge der einzelnen weit vom Kern entfernten Volumelemente sich durch Interferenz (Exponentialfaktor!) weitgehend aufheben. Da die Elektronenverteilung im Inneren theoretisch sehr genau bekannt ist, kennt man auch die höheren Fourierkoeffizienten des Potentials ziemlich exakt (bis auf wenige Prozent). Zur Berechnung kann man z. B. die Fermische statistische Verteilung der Elektronen im Atom zugrunde legen, dann bekommt man

$$F(g) = Z \mathfrak{F} \left(\frac{1}{2} g Z^{-1/3} \right). \tag{14.35}$$

Die universelle Funktion \mathfrak{F} ist in Abb. 34 dargestellt. g ist dabei in \AA^{-1} zu messen. Außer \mathfrak{F} ist auch noch die Größe

$$\mathfrak{F}' = \frac{1 - \mathfrak{F}}{\xi^2} \tag{14.36}$$

aufgezeichnet, wo

$$\xi = \frac{1}{2} g Z^{-1/3} \tag{14.37}$$

\mathfrak{F}' ist direkt proportional zu V_g und zwar ist, wenn V_g in Volt, ξ in \AA^{-1} und Ω_0 in \AA^3 gemessen wird:

$$V_g = -\frac{e^2 Z^{1/3}}{4\pi \Omega_0} \mathfrak{F}' = -\frac{4,77 \cdot 10^{-10} \cdot 300}{4 \cdot 3,14 \cdot 10^{-8}} \cdot \frac{Z^{1/3} \mathfrak{F}'}{\Omega_0} = -1,14 \frac{Z^{1/3} \mathfrak{F}'}{\Omega_0}. \tag{14.38}$$

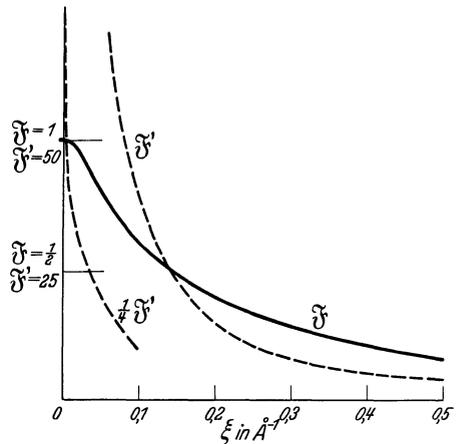


Abb. 34. Der universelle Atomfaktor $\mathfrak{F} = F/Z$ sowie der „universelle Fourierkoeffizient des Potentials“ $\mathfrak{F}' = (1 - \mathfrak{F})/\xi^2$ als Funktionen von $\xi = \frac{1}{2} g Z^{-1/3}$. Der Ordinatenmaßstab für \mathfrak{F}' ist gegenüber dem für \mathfrak{F} fünfzigfach verkleinert, der Anfang der Kurve \mathfrak{F}' nochmals in vierfacher Verkleinerung gezeichnet.

¹ Man beachte, daß die Elektronenladung mit $+e$ bezeichnet ist.

Für Ag z. B. ist die Gitterkonstante $a = 4,06 \text{ \AA}$, für den ersten Fourierkoeffizienten V_{111} wird also

$$g = \frac{\sqrt{3}}{a} = 0,42 \text{ \AA}^{-1} \quad \text{und} \quad \frac{1}{2} g Z^{-1,3} = 0,059.$$

Man liest aus der Kurve ab: $\mathfrak{F}' = 68$, also wird mit $\Omega_0 = \frac{1}{4} a^3 = 16,8 \text{ \AA}^3$

$$V_{111} = -1,14 \cdot \frac{3,61 \cdot 68}{16,8} = -17 \text{ Volt.}$$

Die Formel (14.38) und die numerischen Werte für \mathfrak{F} haben wir schon in Ziff. 14 g für die Abschätzung der Störung einer Elektronenwelle durch BRAGGSche Reflexion benutzt.

15. Die Austrittsarbeit. Der richtige Weg zur Berechnung der Austrittsarbeit wäre natürlich folgender: Man berechnet zunächst das Potential an jedem Punkte des Metalls, wobei das Potential im Unendlichen gleich Null zu setzen ist. Dann löst man die Schrödingergleichung mit dem nun vorgegebenen Potential. Von den so erhaltenen Eigenwerten werden (beim absoluten Nullpunkt) die N tiefsten besetzt sein, wenn N die Anzahl der Elektronen im Metall ist. Der höchste der besetzten Eigenwerte ist bis auf das Vorzeichen gleich der Austrittsarbeit w .

Dieses Verfahren, das allein quantitativ richtige Resultate geben würde, scheidet natürlich bereits an der ungenügenden Kenntnis des Potentials. Außerdem wäre selbstverständlich selbst bei bekanntem Potential die Berechnung aller Eigenfunktionen und Eigenwerte überaus mühsam. Schließlich kann an der Oberfläche das Gitter verzerrt sein, was wiederum eine Änderung des Potentials und der Eigenwerte verursacht. Man ist also auf mehr oder weniger gute Abschätzungen angewiesen.

Die nächstliegende Abschätzung wäre folgende: Die kinetische Energie der schnellsten Elektronen an einem gegebenen Punkte r ist — bei Zugrundelegung des FERMISchen Modells — gleich der in (14.6) definierten Größe Φ . Die potentielle Energie ist $V = \zeta - \Phi$, die Gesamtenergie also ζ . Die Austrittsarbeit müßte demnach gleich $-\zeta$ sein. Von ζ haben wir aber bewiesen (Ziff. 14 d), daß es verschwindet. Die Austrittsarbeit würde nach dieser Überlegung also Null¹.

¹ FRENKEL hat aus einer ähnlichen Betrachtung abgeleitet, daß die Austrittsarbeit ein Fünftel der maximalen kinetischen Energie der Elektronen betrage (ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 31. 1928, sowie Wave Mechanics, Elementary Theory, S. 223f. Oxford 1932). Wir halten dieses Resultat für *irrig*. FRENKEL geht davon aus, daß die mittlere kinetische Energie der Elektronen drei Fünftel der maximalen beträgt [vgl. (2.11)]. Dann benutzt er den Virialsatz, welcher besagt, daß die gesamte potentielle Energie eines Systems elektrischer Teilchen bis auf das Vorzeichen doppelt so groß ist wie die gesamte kinetische, sie wäre also pro Elektron gerechnet $-\frac{6}{5}\Phi$. Die Gesamtenergie der schnellsten Elektronen würde demnach $-\frac{6}{5}\Phi + \Phi = -\frac{1}{5}\Phi$ betragen, also $w = \frac{1}{5}\Phi$. Die „äußere Austrittsarbeit“ $W = \Phi + w$ [vgl. (4.16)] würde gleich $6w$.

Der Fehlschluß beruht darauf, daß FRENKEL nicht unterscheidet zwischen der gesamten potentiellen Energie des Systems und der potentiellen Energie eines Elektrons im Felde der übrigen. Die erstere ist gegeben durch

$$W = - \sum_i \sum_k \frac{Z e^2}{R_{ik}} + \sum_{k < l} \frac{e^2}{r_{kl}}, \tag{a}$$

wobei R_{ik} den Abstand des k ten Elektrons vom i ten Kern bedeutet und r_{kl} den Abstand des k ten vom l ten Elektron. Die Wechselwirkung jedes Elektronenpaares wird in (a) nur *einmal* gezählt. Die potentielle Energie eines Elektrons (Nummer k) im Felde der Kerne und der übrigen Elektronen ist dagegen

$$V(r_k) = - \sum_i \frac{Z e^2}{R_{ik}} + \sum_l \frac{e^2}{r_{kl}}. \tag{b}$$

Wenn man dies über alle Elektronen summiert, erhält man

$$V = \sum_k V(r_k) = - \sum_i \sum_k \frac{Z e^2}{R_{ik}} + \sum_k \sum_l \frac{e^2}{r_{kl}}, \tag{c}$$

Dieses unsinnige Resultat ist nicht verwunderlich. Es ist nämlich sofort einzusehen, daß die eben angestellte Überlegung versagen *muß*, denn sie würde auch beim freien Atom die Ionisierungsspannung Null liefern. Das Fermipotential ist eben zu grob, als daß man aus ihm unmittelbar Schlüsse ziehen könnte; man muß erst die Eigenwerte des Elektrons *im* Fermipotential berechnen, diese werden dann dank den tiefen Potentialmulden, die von den Kernen geliefert werden, für die Metallelektronen genau so negativ wie für die Atomelektronen. Aus der Analogie zum Atom müssen wir übrigens schließen, daß es zur Berechnung des Absolutwertes der Energie der Metallelektronen, und damit der Austrittsarbeit, niemals berechtigt ist, die Atomrümpfe zu vernachlässigen: Wäre der Atomrumpf nicht vorhanden, so wären im freien Atom die Rydbergkorrekturen Null, die Ionisierungsspannung des Na wäre also $\frac{1}{9}$ Ry = 1,50 Volt (statt 5,12 beobachtet), des Cs sogar nur $\frac{1}{36}$ Ry = 0,38 Volt (3,87 beob.). Die Eigenwerte der Leitungselektronen im Metall werden sicher durch das Eindringen in die Atomrümpfe ähnlich stark herabgedrückt wie die der Atomelektronen.

Außer dem Eindringen der Leitungselektronen in die Atomrümpfe wirkt natürlich auch die *Polarisation* im Sinne einer Erniedrigung der Energie. TAMM und BLOCHINZEV¹ haben eine Rechnung durchgeführt, aus der sich ergibt, daß sich durch die Polarisation — also durch die Rückwirkung des Elektrons auf die übrigen Elektronen — die *ganze* Austrittsarbeit der Alkalien erklären läßt. Das ist zwar, wie wir später sehen werden, nicht recht verständlich, doch ist ihre Methode so einfach und erfolgreich, daß wir sie hier mitteilen wollen.

also einen Ausdruck, der sich von W dadurch unterscheidet, daß jedes Elektronenpaar *doppelt* gezählt wird. Die mittlere potentielle Energie eines Elektrons, $V(r_k)$, ist also stets *größer* als die potentielle Energie des Gesamtsystems dividiert durch die Anzahl N der Elektronen.

Der Virialsatz besagt nun etwas über die gesamte potentielle Energie W , diese beträgt $-\frac{6}{5}N\Phi$. Für den Austritt eines Elektrons kommt aber dessen potentielle Energie im Felde der übrigen in Frage, und diese ist gleich $-\Phi$.

Die Verhältnisse werden vielleicht noch klarer, wenn wir zum Vergleich das Heliumatom heranziehen. Um dessen erste Ionisierungsspannung zu berechnen, betrachtet man nach HARTREE das eine Elektron im Potentialfeld des Kerns und des anderen Elektrons und löst die Schrödingergleichung. Der Eigenwert (negative Ionisierungsspannung) ist also gleich dem Mittelwert der potentiellen Energie des Elektrons 1

$$V = -\frac{2e^2}{R_1} + \frac{e^2}{r_{12}},$$

genommen über die Bahn des Elektrons 1, plus dem Mittelwert seiner kinetischen Energie. Wenn das Elektron 1 abgelöst ist, bleibt für das zweite Elektron eine sehr viel tiefere potentielle Energie, nämlich $-2e^2/R_2$, übrig, so daß die zweite Ionisierungsspannung wesentlich größer wird als die erste. Beide Ionisierungsspannungen *zusammen* geben nach dem Virialsatz die Hälfte der gesamten potentiellen Energie (bis auf das Vorzeichen). Diese tritt also nur in Erscheinung, wenn man *alle* Elektronen ablöst, nicht wenn man nur eines entfernt. (Bei der Berechnung der Sublimationswärme des Metalls [vgl. unten] ist die Verwendung der gesamten potentiellen Energie legitim.)

Der mangelhaften Grundlage der FRENKELschen Theorie entsprechend ist denn auch die Übereinstimmung mit dem Experiment sehr schlecht (vgl. J. FRENKEL, Wave Mechanics, I. c.): Wenn man Φ aus (2.6) berechnet, so ist die beobachtete Austrittsarbeit w etwa gleich Φ (vgl. Tabelle 2 auf S. 426) anstatt $\frac{1}{5}\Phi$. Es kann auch nicht zugunsten der FRENKELschen Rechnung angeführt werden, daß die beobachtete Austrittsarbeit w etwa ein Sechstel des mittleren Potentials ist, welches aus dem Brechungsindex bei der Elektronenbeugung folgt. Das letztere ist nämlich bei den Alkalien noch nicht experimentell bestimmt und dürfte wohl dort viel kleiner sein als bei den gut untersuchten Metallen, wie Ni und Cu. Nur bei den Alkalien kann aber die Vorstellung freier Elektronen, die bei FRENKEL stets zugrunde gelegt ist, einigermaßen gerechtfertigt erscheinen. Bei allen übrigen Metallen haben mittleres Potential und Energie der langsamsten Leitungselektronen — die bei Annahme freier Elektronen identisch sein müßten — gewiß nicht das mindeste miteinander zu tun. Die erwähnte Übereinstimmung kann daher nur zufällig sein.

¹ J. TAMM u. D. BLOCHINZEV, ZS. f. Phys. Bd. 77, S. 774. 1932.

Die beiden Autoren berechnen die Gesamtenergie des Metalls einmal, wenn das Metall neutral ist, und zweitens, wenn ein Elektron fehlt. Die Differenz gibt die Austrittsarbeit. Im ersten Fall sei die FERMISCHE Potentialfunktion Φ_0 , im zweiten Fall $\Phi = \Phi_0 + \varphi$. Die Elektronendichte ist $\frac{1}{4\pi e^2} \Delta \Phi_0$ bzw. $\frac{1}{4\pi e^2} \Delta \Phi$; da im zweiten Fall ein Elektron weniger vorhanden ist, muß

$$\frac{1}{4\pi e^2} \int \Delta \varphi d\tau = -1 \tag{15.1}$$

sein. Die mittlere kinetische Energie der Elektronen am Punkt r ist $\frac{3}{5} \Phi(r)$, die gesamte kinetische Energie aller Elektronen im neutralen Metall

$$E_0 = \frac{1}{4\pi e^2} \frac{3}{5} \int \Phi_0 \Delta \Phi_0 d\tau. \tag{15.2}$$

Die gesamte potentielle Energie ist nach dem Virialsatz $-2E_0$, die Gesamtenergie also $-E_0$. Die Energie, die zur Entfernung des einen Elektrons aufzuwenden ist, beträgt demnach

$$w = E_0 - E = \frac{1}{4\pi e^2} \frac{3}{5} \int (\Phi_0 \Delta \Phi_0 - \Phi \Delta \Phi) d\tau = -\frac{1}{4\pi e^2} \frac{3}{5} \int (\varphi \Delta \Phi_0 + \Phi_0 \Delta \varphi) d\tau, \tag{15.3}$$

wenn man bedenkt, daß wegen der großen Anzahl der Elektronen im Metall $\varphi \ll \Phi_0$ sein muß. Nun gelten für Φ_0 und Φ die FERMISCHEN Differentialgleichungen

$$\Delta \Phi_0 = c \Phi_0^{3/2}; \quad \Delta \Phi = c \Phi^{3/2}; \quad \text{also } \Delta \varphi = \frac{2}{3} c \Phi_0^{1/2} \varphi, \tag{15.4}$$

wo c die in (14.8) berechnete Konstante ist, deren Wert wir hier nicht brauchen. Aus (15.4) folgt nämlich sofort

$$\varphi \Delta \Phi_0 = \frac{2}{3} \Phi_0 \Delta \varphi. \tag{15.5}$$

In (15.3) eingesetzt, gibt das

$$w = -\frac{1}{4\pi e^2} \int \Phi_0 \Delta \varphi d\tau. \tag{15.6}$$

Nun wird, insbesondere bei Alkalien, die Änderung φ des Potentials durch die Wegnahme des einen Elektrons nur in den Gebieten außerhalb der Atomrümpfe merklich sein. Wenn $\bar{\Phi}_0$ den Mittelwert des ungestörten Fermipotentials in diesen Gebieten bedeutet, ergibt sich dann einfach mit Rücksicht auf (15.1)

$$w = \bar{\Phi}_0. \tag{15.7}$$

Die Austrittsarbeit ist also gleich dem Mittelwert des Fermipotentials über die vom Leitungselektron vornehmlich überstrichenen Gebiete. In guter Näherung darf man, jedenfalls für Alkalien, für Φ_0 die Grenzenergie der Fermiverteilung eines Gases freier Elektronen setzen, welches ein Elektron pro Metallatom enthält.

Man erhält dann

Tabelle 2. Austrittsarbeiten der Alkalien.

für	Li	Na	K	Rb	Cs
berechnet aus Theorie nach (15.7)	4,72	3,13	2,05	1,79	1,51 Volt
beobachtet	2,35	1,84	1,61	1,55	1,38 „
berechnet aus Sublimationsarbeit (15.8)	—	1,8	1,8	1,7	1,6 „

Für andere Metalle ist die Übereinstimmung naturgemäß weniger gut, aber es ist eigentlich schon wunderbar, daß sie für die Alkalien verhältnismäßig so gut ist und insbesondere, daß die berechneten Austrittsarbeiten (erste Zeile der Tabelle) *höher* sind als die beobachteten. Denn unsere Rechnung berücksichtigt eigentlich *nur* die Polarisation, d. h. die Änderung des auf die übrigen Leitungs-

elektronen wirkenden Potentials durch das Vorhandensein bzw. Fehlen unseres einen Elektrons. In Wirklichkeit würden wir erwarten, daß das *Eindringen* des Elektrons in den Atomrumpf eine Rolle spielen und die Austrittsarbeit erhöhen sollte (vgl. oben). Auch ergibt die analoge Rechnung, für das Atom durchgeführt, ganz falsche Werte; nämlich für die erste Ionisierungsspannung eines Atoms mit der Ordnungszahl Z^*

$$\frac{1,35}{1 - Z^{-1/4}} \text{ Volt,}$$

was selbst für die Alkalien nur gleich 25—30% des beobachteten Wertes ist. Man könnte hier höchstens entgegen, daß die FERMISCHE Statistik bei den Metallelektronen besser angebracht ist als bei den Elektronen im Atom.

Möglicherweise ist die gute Übereinstimmung aber eine Kompensation zweier Fehler: Einerseits würden die eben angeführten Gründe erwarten lassen, daß die beobachtete Austrittsarbeit höher ist als die berechnete. Andererseits wird vermutlich $\Delta\varphi$ in (15.6) am größten in möglichst großem Abstand von den Kernen sein, wie ja auch beim *atomaren Ion* das Fermipotential gegenüber dem Atom nur am Rand merklich verändert ist. Dann wäre für Φ_0 statt eines Mittelwertes etwa der Minimalwert von Φ_0 einzusetzen, der sehr viel kleiner sein kann.

Zum Schlusse dieser Ziffer möchten wir noch eine Abschätzung der *Sublimationswärme* der Metalle von FRENKEL¹ erwähnen. Sie beruht wieder auf dem Virialsatz: Gesamtenergie = — kinetische Energie. Durch das Zusammenfügen der Atome zum Metall nimmt die Gesamtenergie um ebensoviel ab, wie die kinetische Energie der Elektronen zu. Nun bleibt die letztere bei den inneren Elektronen gewiß fast unverändert, bei den Valenzelektronen auf dem inneren Teil ihrer Bahn gleichfalls; nur bei dem außerhalb des Rumpfes liegenden Stück nimmt sie zu. Dort beträgt sie im freien Atom nahezu Null, im Metall im Mittel $\frac{3}{5}\Phi$, wobei für Φ bei den Alkalien wieder die Grenzenergie eines Gases freier Elektronen gesetzt werden kann. Die Sublimationswärme wird demnach etwa gleich $\frac{3}{5}$ der Elektronenaustrittsarbeit, also

$$w = \frac{5}{3} \cdot \text{Sublimationswärme.} \quad (15.8)$$

Die Übereinstimmung mit der Erfahrung ist sehr befriedigend, für die Alkalien vgl. letzte Zeile der Tabelle 2, für andere Metalle J. FRENKEL, l. c. S. 40.

B. Statistik.

16. Fermistatistik der Elektronen im Gitter. Wir haben uns bisher nur mit den Eigenwerten und Eigenfunktionen der Elektronen im Metallgitter beschäftigt. Damit haben wir eine Vorarbeit geleistet, die wir im ersten Kapitel anlässlich der Behandlung der freien Elektronen gar nicht ausdrücklich erwähnt haben. Wir haben uns nun mit der *Statistik* der Metallelektronen zu befassen: Während wir bisher nur wissen, welche Zustände für die Metallelektronen überhaupt *möglich* sind, soll uns die Statistik sagen, welche von diesen möglichen Zuständen nun wirklich von einem Elektron besetzt sind bzw. mit welcher Wahrscheinlichkeit dies der Fall ist. Dabei können wir wesentliche Teile der Betrachtungen der Ziff. 2, 3 übertragen.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Quantenzustand von der Energie E von einem Elektron besetzt ist, ist nach der FERMISCHEN Statistik bekanntlich [s. (3.19)]

$$f = \frac{1}{\frac{E-\xi}{e^{kT}} + 1}, \quad (16.1)$$

* Vgl. A. SOMMERFELD, ZS. f. Phys. Bd. 80, S. 415. 1933.

¹ J. FRENKEL, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 31. 1928.

wobei T die Temperatur ist und ζ die Grenzenergie der Fermistatistik, welche sich daraus bestimmt, daß alle vorhandenen Elektronen in den verfügbaren Zuständen gerade untergebracht werden können, daß also

$$\sum_{\text{alle Quantenzust.}} f(E) = N \quad (16.2)$$

ist ($N =$ Anzahl der Elektronen).

Die Grundformel (16.1) gilt unabhängig davon, wie die den Elektronen zur Verfügung stehenden Quantenzustände definiert und verteilt sind, also für freie Elektronen genau wie für Elektronen im Gitter. Um von ihr aus zu einer vollständigen Statistik zu gelangen, müssen wir die Anzahl der Quantenzustände kennen, deren Energie zwischen E und $E + dE$ liegt, sie betrage

$$N(E)dE.$$

$N(E)$ hängt von der speziellen Natur des in Frage stehenden Metalls ab und läßt sich nicht allgemein angeben. Bei *völlig freien* Elektronen ist

$$N(E) = 2^{5/2} \pi V h^{-3} m^{3/2} E^{1/2} \quad (16.3)$$

[vgl. (2.2), (3.34)], wenn V das Volum des Metalls ist. Dabei sind die Quantenzustände nur durch die *räumliche* Bewegung des Elektrons definiert; berücksichtigt man noch die zwei Einstellungsmöglichkeiten des *Spins*, so gibt es $2N(E)dE$ Zustände im Energieintervall dE . $N(E)$ wächst nach (16.3) mit der Energie, bei gebundenen Elektronen hängt $N(E)$ davon ab, ob man sich am Rand oder in der Mitte eines Energiebandes befindet.

Um die Anzahl $N(E)$ zu finden, konstruiert man am einfachsten im Raum der Wellenzahlen $\xi\eta\zeta$ zwei benachbarte Flächen konstanter Energie (Energie $= E$ und Energie $= E + dE$), der von beiden Flächen eingeschlossene Raum ergibt, mit $(G/2\pi)^3$ multipliziert¹, die gesuchte Anzahl Zustände $N(E)dE$. Dabei ist G^3 die Anzahl Elementarzellen in unserem Metallstück. Zur Auffindung von $N(E)$ braucht man also nur die Energie als Funktion der Wellenzahlen zu kennen — und das ist gerade das Problem, mit dem wir uns in den Ziff. 8 bis 15 beschäftigt haben. Das gesamte von der Energiefläche E eingeschlossene Volum $V(E)$ im Wellenzahlraum ist nach unseren Definitionen

$$V(E) = \left(\frac{2\pi}{G}\right)^3 \int_{E_{\min}}^E N(E') dE', \quad (16.4)$$

wo E_{\min} die untere Grenze des Energiebandes ist, in dem das Energieniveau E liegt.

Es sei nun ζ_0 die *Grenzenergie der Fermiverteilung beim absoluten Nullpunkt* $T = 0$. Die Anzahl der Quantenzustände mit einer Energie $E < \zeta_0$ soll also genau gleich der Anzahl der unterzubringenden Elektronen sein.

Im Falle des Na z. B. wird die Energie ζ_0 etwa in der Mitte desjenigen Energiebandes liegen, welches der $3s$ -Schale des freien Atoms entspricht; denn das ganze Energieband würde gerade genug Quantenzustände enthalten, um zwei Elektronen pro Atom aufzunehmen. Entsprechendes kann man sich für andere Metalle überlegen. Wir wollen hier ferner annehmen, daß wir wirklich ein *Metall*

¹ In Ziff. 8 (Ende) zeigten wir, daß wegen der Periodizitätsbedingung (8.17) die Wellenzahlen ξ, η, ζ die Form

$$\xi = \frac{2\pi}{G} \kappa_x, \quad \eta = \frac{2\pi}{G} \kappa_y, \quad \zeta = \frac{2\pi}{G} \kappa_z$$

haben müssen, wobei jedes ganzzahlige Wertetripel $\kappa_x \kappa_y \kappa_z$ einen Zustand repräsentiert. Das Volum $(2\pi/G)^3$ des Wellenzahlraums enthält also genau *einen* Quantenzustand.

vor uns haben, daß also die Energie ζ_0 im *Inneren* eines Energiebandes liegt: Bei einem Isolator würde dagegen bei der Temperatur Null ein Energieband voll besetzt und das nächsthöhere vollkommen unbesetzt sein (vgl. Ziff. 13 sowie besonders Ziff. 17b).

Die Anzahl Quantenzustände $N(\zeta_0)dE$ im Energieintervall ζ_0 bis $\zeta_0 + dE$ und die ersten Ableitungen der Funktion $N(E)$ an der Stelle ζ_0 seien bekannt. Auf diesen Größen läßt sich die gesamte Statistik aufbauen.

Wir berechnen zunächst die Grenzenergie ζ bei einer bestimmten Temperatur T . Sie ist definiert durch Formel (16.2), die wir in der Form

$$2 \int_0^{\infty} f(E) N(E) dE = N \quad (16.5)$$

schreiben können. Der Faktor 2 rührt wieder vom Spin her. Aus der Definition von $f(E)$, (16.1), findet man leicht für das links stehende Integral den Wert [vgl. (3.37) bis (3.41)]

$$\int_0^{\zeta} N(E) dE + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{dN}{dE} \right)_{\zeta} \cdot (kT)^2 + \dots = \frac{1}{2} N. \quad (16.6)$$

Andererseits ist nach Definition von ζ_0 (vgl. oben)

$$\int_0^{\zeta_0} N(E) dE = \frac{1}{2} N, \quad (16.7)$$

also

$$\int_{\zeta_0}^{\zeta} N(E) dE = (\zeta - \zeta_0) N(\zeta_0) = - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{dN}{dE} \right)_{\zeta_0} (kT)^2, \quad (16.8)$$

$$\zeta = \zeta_0 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d \lg N}{dE} \right)_{\zeta_0} (kT)^2. \quad (16.9)$$

Mit steigender Temperatur rückt die Grenzenergie der Fermiverteilung nach kleineren Energien, falls die Anzahl Quantenzustände pro Energieintervall, $N(E)$, mit wachsender Energie zunimmt, und umgekehrt. Die Verschiebung von ζ ist proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur, sie wird vollständig bestimmt durch die Verteilung der Quantenzustände in der Nähe der Grenzenergie ζ_0 , während die Quantenzustände, deren Energie wesentlich von ζ_0 abweicht, überhaupt keine Rolle spielen. Nur in der Nähe von ζ_0 wird ja auch die statistische Verteilung der Elektronen auf die Quantenzustände durch Temperaturerhöhung geändert.

Wir haben in Zukunft oft den wahrscheinlichen Wert \bar{g} irgendeiner Größe g , z. B. des gesamten elektrischen Stromes, des gesamten Energieinhalts usw. statistisch zu berechnen. Wenn zu dieser Größe jeder Quantenzustand der Energie E im Durchschnitt den Beitrag $g(E)$ liefert, so ist

$$g = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} g(E) f(E) N(E) dE \quad (16.10)$$

$$= 2 \int_{-\infty}^{\zeta} g(E) N(E) dE + 2 \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d}{dE} gN \right)_{\zeta} (kT)^2 + \dots,$$

$$= 2 \int_{-\infty}^{\zeta_0} g(E) N(E) dE + 2 \frac{\pi^2}{6} N(\zeta_0) \left(\frac{dg}{dE} \right)_0 (kT)^2 + \dots \quad (16.11)$$

Die angegebenen Formeln stellen sämtlich nur die ersten Glieder einer Entwicklung nach Potenzen der Temperatur T dar und sind nur gültig, wenn

sich in einem Energieintervall von der Größenordnung kT^* die für die Theorie wesentlichen Größen, wie die Funktion $N(E)$ usw., nicht merklich ändern. Die Voraussetzung hierfür ist, daß die Temperaturenergie kT klein ist, verglichen mit der Breite der Energiebänder: Da diese von der Größenordnung chemischer Bindungsenergien, d. h. einiger Volt, ist¹, so ist die Voraussetzung für alle Temperaturen bis zu 10000 Grad und mehr erfüllt; die Voraussetzung entspricht genau dem Entartungskriterium in der Statistik der freien Elektronen (vgl. Ziff. 3 b).

17. Spezifische Wärme des Elektronengases. a) Von Leitern. Wir berechnen den gesamten Energieinhalt U eines Metallstückes, welches G^3 Elementarzellen enthält. Hierzu haben wir bloß in die allgemeine Formel (16.11) für g speziell die Energie E der Elektronen einzusetzen. Das ergibt

$$U = \int_{-\infty}^{\zeta_0} E \cdot N(E) dE + 2 \frac{\pi^2}{6} N(\zeta_0) (kT)^2. \quad (17.1)$$

Daraus bekommen wir unmittelbar die spezifische Wärme, indem wir nach T differenzieren:

$$C_v = \frac{dU}{dT} = 2 \frac{\pi^2}{3} N(\zeta_0) k^2 T. \quad (17.2)$$

Diese spezifische Wärme bezieht sich auf ein Mol, wenn unser Grundgebiet des Kristalls gerade $G^3 = 6,06 \cdot 10^{23}$ Atome enthält. Sie ist proportional der absoluten Temperatur T , genau wie bei völlig freien Elektronen. Sie ist im übrigen um so größer, je größer die Anzahl Quantenzustände pro Energieintervall ist. Diese Zahl steigt im allgemeinen, je schmaler das in Frage stehende Energieband ist, d. h. je fester die Elektronen gebunden sind. Andererseits kann $N(\zeta_0)$ natürlich im konkreten Fall sehr wohl etwas *kleiner* sein als der für freie Elektronen geltende Wert (16.3). Die spezifische Wärme des Elektronengases guter Leiter dürfte nahezu ebenso groß sein wie die freier Elektronen, d. h. etwa $10^{-4} \cdot T$ cal pro Mol und Grad. Natürlich gilt die Proportionalität mit T nur für nicht allzu hohe Temperaturen, nämlich nur, solange starke Entartung herrscht, bei guten Metallen also sicher bis zum Schmelzpunkt. Der erste Posten in (17.1) gibt die Nullpunktsenergie des Metalls.

b) Isolatoren und Halbleiter². Bei Isolatoren ist der Verlauf der spezifischen Wärme des Elektronengases qualitativ verschieden von dem bei Leitern. Wie wir wissen, ist beim absoluten Nullpunkt ein Energieband (Nr. 1) gerade voll besetzt, während im nächsthöheren (Nr. 2) sich kein Elektron befindet. Die obere Grenze des Energiebandes Nr. 1 möge der Energie Null entsprechen, die untere Grenze des oberen Bandes Nr. 2 der Energie ε . Die Anzahl Quantenzustände pro Energieintervall und Volumeinheit möge am oberen Ende des unteren Bandes N_1 betragen, am unteren Ende des oberen Bandes N_2 . Die Anzahl Elektronen im oberen Band beträgt dann angenähert³

$$n_2 = N_2 \int_{\varepsilon}^{\infty} \frac{1}{1 + e^{\frac{E-\zeta}{kT}}} dE, \quad (17.3)$$

* D. h. in einem Intervall, in dem der wesentliche Abfall der FERMISCHEN Verteilungsfunktion f enthalten ist.

¹ Das ergab sich aus unserer theoretischen Diskussion, insbesondere Ziff. 13 b. Außerdem folgt es aus den experimentellen Werten des Paramagnetismus (Ziff. 25).

² A. H. WILSON, Proc. Roy. Soc. London Bd. 133, S. 458. 1931; Bd. 134, S. 277. 1932.

³ D. h. wenn man annimmt, daß die Anzahl Zustände pro Energieintervall sich nicht wesentlich ändert, wenn die Energie um die Größenordnung kT zunimmt.

wobei ζ vorläufig unbekannt ist. Auf der anderen Seite beträgt die Anzahl der freien Plätze im unteren Energieband offenbar

$$n_1 = N_1 \int_{-\infty}^0 \left(1 - \frac{1}{1 + e^{E - \zeta/kT}} \right) dE, \quad (17.4)$$

ζ bestimmt sich daraus, daß

$$n_1 = n_2 \quad (17.5)$$

gelten muß. Wir nehmen nun an, daß der Abstand ε der beiden Bänder groß gegen kT ist. Dann ist

$$n_2 \approx N_2 kT e^{-\frac{\varepsilon - \zeta}{kT}}; \quad n_1 \approx N_1 kT e^{-\frac{\zeta}{kT}}. \quad (17.6)$$

also

$$e^{-\frac{\zeta}{kT}} = \sqrt{\frac{N_2}{N_1}} e^{-\frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{kT}}; \quad \zeta = \frac{1}{2} \varepsilon + \frac{1}{2} kT \lg \frac{N_1}{N_2}, \quad (17.7)$$

$$n_1 = n_2 = \sqrt{N_1 N_2} kT e^{-\frac{\varepsilon}{2kT}}. \quad (17.8)$$

Bei einer Steigerung der Temperatur von 0° auf T° werden also n_1 Elektronen vom unteren in das obere Energieband befördert, diese erfahren eine Energievermehrung um je etwa ε . Die Energievermehrung des ganzen Kristalls ist also $n_1 \varepsilon$ und die spezifische Wärme des Elektronengases

$$C_v = \frac{dn_1}{dT} \cdot \varepsilon = \sqrt{N_1 N_2} e^{-\frac{\varepsilon}{2kT}} \cdot \frac{\varepsilon^2}{2T} \left(1 + \frac{2kT}{\varepsilon} \right). \quad (17.9)$$

C_v ist außerordentlich klein bei tiefen Temperaturen und wächst erst zu meßbarer Größe an, wenn die Temperaturenergie kT von der Größenordnung des Abstands ε der Energiebänder wird.

Unsere Theorie ist allerdings noch nicht quantitativ richtig: Am Rande eines Energiebandes ist nämlich die Zahl der Zustände pro Energieintervall nicht konstant. Wenn z. B. der untere Rand des oberen Energiebandes (Energie ε) der Wellenzahl Null entspricht, so ist die Energie in der Nähe dieses unteren Randes eine quadratische Funktion der Wellenzahlkomponenten $\xi \eta \zeta$

$$E = \varepsilon + a\xi^2 + b\eta^2 + c\zeta^2. \quad (17.10)$$

Die Flächen $E = \text{konst.}$ sind Ellipsoide, deren große Achse proportional $\sqrt{E - \varepsilon}$ ist. Das von der Fläche $E = \text{konst.}$ eingeschlossene Volum im Wellenzahlraum ist proportional der dritten Potenz der Hauptachse, also proportional $(E - \varepsilon)^{3/2}$:

$$\left(\frac{2\pi}{G} \right)^3 \cdot \int_{\varepsilon}^E N(E') dE' = \varkappa (E - \varepsilon)^{3/2}, \quad (17.11)$$

\varkappa hängt mit den Konstanten abc zusammen. Also wird

$$N_2(E) \propto \frac{d}{dE} (E - \varepsilon)^{3/2} = \nu_2 (E - \varepsilon)^{1/2}, \quad (17.12)$$

wo ν_2 eine Konstante ist. Ebenso ist am oberen Rande des unteren Bandes

$$N_1(E) = \nu_1 \cdot (-E)^{1/2}. \quad (17.13)$$

Die Anzahl Elektronen im oberen Energieband ist also

$$\begin{aligned} n_2 &= \int_{\varepsilon}^{\infty} N_2(E) \frac{1}{1 + e^{\frac{E - \zeta}{kT}}} dE \approx \nu_2 e^{-\frac{\varepsilon - \zeta}{kT}} \int_{\varepsilon}^{\infty} (E - \varepsilon)^{1/2} e^{-\frac{E - \varepsilon}{kT}} dE \\ &= \nu_2 (kT)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-\frac{\varepsilon - \zeta}{kT}}. \end{aligned} \quad (17.6a)$$

Ebenso die Anzahl freier Plätze im unteren Band

$$n_1 = \nu_1 (\hbar T)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-\frac{\zeta}{kT}}. \quad (17.6b)$$

Aus der Forderung $n_1 = n_2$ erhält man

$$e^{-\frac{\zeta}{kT}} = \sqrt{\frac{\nu_2}{\nu_1}} e^{-\frac{\varepsilon}{2kT}}, \quad (17.7a)$$

$$n_1 = n_2 = \sqrt{\nu_1 \nu_2} (\hbar T)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-\frac{\varepsilon}{2kT}}, \quad (17.8a)$$

$$C_v = \frac{dn_1}{dT} \cdot \varepsilon = \sqrt{\nu_1 \nu_2} e^{-\frac{\varepsilon}{2kT}} \cdot \frac{\varepsilon^2}{4} \sqrt{\frac{\pi \hbar}{T}} \left(1 + \frac{3kT}{\varepsilon}\right), \quad (17.14)$$

(17.14) unterscheidet sich von (17.9) im wesentlichen nur durch den Faktor \sqrt{T} , der allgemeine Verlauf der spezifischen Wärme wird aber nach wie vor durch ein Exponentialgesetz bestimmt.

C. Effekte, die nicht von der Wechselwirkung mit den Gitterwellen abhängen.

a) Strahlungslose Elektronenemission.

18. Richardseffekt. Durchlässigkeitskoeffizient¹. Wir haben schon in Ziff. 4 eine elementare Theorie des Richardseffekts gegeben. Diese bleibt auch vom Standpunkt der Wellenmechanik aus im wesentlichen richtig. Der einzige Punkt, der neu zu berücksichtigen ist, ist der, daß die Elektronen, die auf die Grenzfläche des Metalls auftreffen, an der Grenzfläche von Metall und Vakuum auch *dann* reflektiert werden können, wenn sie die nötige Energie zum Austritt besitzen. Dadurch wird die Thermionenemission eine Kleinigkeit herabgesetzt, aber die allgemeinen Züge der Erscheinung, insbesondere die Temperaturabhängigkeit, nicht wesentlich beeinflusst.

a) Potentialsprung am Rande des Metalls. Um den Begriff des Durchlässigkeitskoeffizienten zu erläutern, betrachten wir zunächst folgendes ein-dimensionale Modell: Im Gebiete $x < 0$ (Metall) herrsche das (konstante) Potential $V_0 = -W$, im Gebiet $x > 0$ (Vakuum) das Potential Null. Wir suchen bei gegebener Energie $E > 0$ eine Eigenfunktion, welche im Vakuum die Form einer vom Metall *fortlaufenden* Welle hat, also einen aus dem Metall *austretenden* Elektronenstrom repräsentiert. Die Eigenfunktion muß also für $x > 0$ die Form haben:

$$\psi_+ = a e^{i\lambda x}; \quad \lambda = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} \quad (18.1)$$

(a eine willkürliche Konstante). Für $x < 0$ ist die allgemeinste Form einer Eigenfunktion, die zum Eigenwert E gehört:

$$\psi_- = b e^{i\kappa x} + c e^{-i\kappa x}; \quad \kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E+W)}, \quad (18.2)$$

b und c lassen sich durch a ausdrücken, weil an der Grenzstelle $x = 0$ die Eigenfunktion und ihre erste Ableitung stetig sein müssen:

$$\psi_+(0) = \psi_-(0), \quad \text{also} \quad b + c = a,$$

$$\frac{d\psi_+(0)}{dx} = \frac{d\psi_-(0)}{dx}, \quad \text{also} \quad b - c = a \frac{\lambda}{\kappa} = a \sqrt{\frac{E}{E+W}},$$

$$b = \frac{1}{2} a \left(1 + \sqrt{\frac{E}{E+W}}\right); \quad c = \frac{1}{2} a \left(1 - \sqrt{\frac{E}{E+W}}\right).$$

¹ L. NORDHEIM, ZS. f. Phys. Bd. 46, S. 833. 1928; s. a. R. H. FOWLER, Proc. Roy. Soc. London Bd. 118, S. 229. 1928; Bd. 122, S. 36. 1929.

Die Eigenfunktion im Inneren des Metalls besteht aus einer nach der Grenzfläche hinlaufenden („einfallenden“) Welle mit der Amplitude b und einer reflektierten Welle mit der Amplitude c . Das Verhältnis der Intensität der reflektierten zur einfallenden Welle

$$R = \frac{c^2}{b^2} = \frac{(\sqrt{E+W} - \sqrt{E})^2}{(\sqrt{E+W} + \sqrt{E})^2} = \frac{W^2}{(\sqrt{E+W} + \sqrt{E})^4} \quad (18.3)$$

gibt den Reflexionskoeffizienten der Metalloberfläche, er ist 1 für $E = 0$ und nimmt mit wachsender Energie der Elektronen rasch ab. Für normale Metalle ist die Austrittsarbeit W von der Größenordnung 10 Volt, für Elektronen der Energie $E = 0,1$ Volt (thermische Energie bei 1000° abs.) ist also z. B.

$$R = \left(\frac{\sqrt{10,1} - \sqrt{0,1}}{\sqrt{10,1} + \sqrt{0,1}} \right)^2 = 0,67.$$

Der Rest der einfallenden Intensität

$$D = 1 - R = 4 \frac{\sqrt{E+W}\sqrt{E}}{(\sqrt{E+W} + \sqrt{E})^2} \quad (18.4)$$

tritt durch die Grenzfläche ins Vakuum über. D wird als Durchlässigkeitskoeffizient bezeichnet, er beträgt in unserem Beispiel 33 %.

Der Durchlässigkeitskoeffizient kommt also ziemlich klein heraus, d. h. die Glühelctronenemission würde nach unserer Theorie gegenüber dem in Ziff. 5 berechneten Wert ziemlich stark herabgesetzt werden. Auch die Temperaturabhängigkeit wird etwas beeinflußt: Der Durchlässigkeitskoeffizient ist ja nach (18.4) ungefähr proportional \sqrt{E} , die Energie der austretenden Elektronen ist aber nach dem Austritt im Mittel etwa kT (vgl. Ziff. 5), so daß der austretende Sättigungsstrom in erster Näherung mit einem mittleren Durchlässigkeitskoeffizienten

$$\bar{D} = 4 \sqrt{\frac{kT}{W}} \quad (18.5)$$

zu multiplizieren wäre. Der Sättigungsstrom würde demnach proportional mit $T^{5,2} e^{-\frac{w}{kT}}$ anstatt mit $T^2 e^{-\frac{w}{kT}}$. Experimentell wäre dieser Unterschied allerdings kaum festzustellen.

Eine andere Konsequenz der Theorie ist aber experimentell prüfbar und wird durch das Experiment widerlegt: Die Elektronen würden, wenn die Theorie richtig wäre, nach dem Austritt *nicht* die MAXWELLSche Verteilung besitzen. Denn die raschen¹ Elektronen, sagen wir mit Energien $E = 5 kT$, sollten ja einen viel größeren Durchlässigkeitskoeffizienten haben als die langsamen (Energien von $\frac{1}{2} kT$ und weniger). Dies würde aber den Experimenten von RICHARDSON und besonders von L. H. GERMER² widersprechen, welche gezeigt haben, daß die ausgetretenen Elektronen sehr genau die MAXWELLSche Verteilung besitzen.

Der kleine und von der Energie stark abhängige Wert für den Durchlässigkeitskoeffizienten, den wir erhielten, rührt aber einzig und allein von der Voraussetzung her, daß das Potential am Metallrand einen Sprung hat. Wir werden im nächsten Abschnitt zeigen, daß bei Berücksichtigung des wirklich vorliegenden

¹ Eigentlich kommt es allerdings für D nicht auf die Absolutgeschwindigkeit an, sondern auf deren x -Komponente.

² L. H. GERMER, Phys. Rev. Bd. 25, S. 795. 1925; O. W. RICHARDSON, Phil. Mag. Bd. 16, S. 890. 1908; Bd. 18, S. 681. 1909; O. W. RICHARDSON u. F. C. BROWN, ebenda Bd. 16, S. 353. 1908.

allmählichen Abfalls des Potentials am Metallrand der Durchlässigkeitskoeffizient fast Eins wird. Damit werden dann auch die soeben gezogenen Schlüsse hinfällig.

b) Allmähliche Änderung des Potentials am Rande (Bildkraft)¹. Der Übergang des Potentials vom Wert $-W$ im Metallinneren zum Wert Null im Vakuum erfolgt, wie wir wissen (Ziff. 14e), in Wirklichkeit stetig und nicht sprunghaft. Insbesondere ist es das Bildkraftpotential

$$B = \frac{-e^2}{4x}, \quad (18.6)$$

das noch in großer Entfernung von der Oberfläche wirksam bleibt. Den Verlauf des Potentials in nächster Nähe der Oberfläche selbst kennen wir kaum, immerhin können wir aus dem einfachen Modell der Ziff. 14e entnehmen, daß der Hauptabfall des Potentials sich auf eine Strecke von ca. einem Atomabstand verteilt.

Die Behandlung des Problems geschieht am durchsichtigsten nach der WENTZEL-KRAMERS-BRILLOUINSCHEN Methode (W.K.B.). Wenn wir wieder von den Potentialschwankungen im Metall absehen, hängt das Potential nur von x ab. Die Differentialgleichung für den von x abhängigen Bestandteil der Eigenfunktion hat dann die Form

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) \psi = 0. \quad (18.7)$$

Setzen wir

$$\Phi = \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)), \quad (18.8)$$

so wird (18.7) in sehr guter Annäherung gelöst durch

$$\psi(x) = a \Phi^{-1/4}(x) e^{i \int \sqrt{\Phi(\xi)} d\xi}, \quad (18.9)$$

wobei die untere Grenze des Integrals und der konstante Faktor a beliebig sind.

Die Voraussetzung für die Gültigkeit von (18.9) lautet $\Phi > 0$ und²

$$\left| \Phi^{-3/4} \frac{d^2}{dx^2} (\Phi^{-1/4}) \right| = \frac{1}{4\Phi} \left| \frac{\Phi''}{\Phi} - \frac{5}{4} \left(\frac{\Phi'}{\Phi} \right)^2 \right| \ll 1, \quad (18.10)$$

d. h. das Potential soll sich nicht zu rasch ändern. Solange das Potential durch die Bildkraft (18.6) gegeben ist, ist (18.10) gut erfüllt. Man erhält nämlich durch Auswertung der linken Seite

$$\frac{3a_0}{8x} \frac{1 + \frac{32Ex}{3e^2}}{\left(1 + 4\frac{Ex}{e^2}\right)^3} \ll 1, \quad (18.11)$$

wobei a_0 der BOHRSCHE Wasserstoffradius ist. Solange also x z. B. größer ist als 1 \AA , gilt (18.11) und damit das W.K.B. sicher. Fraglich ist nur, ob die Gültigkeit auch noch in unmittelbarer Nähe der Oberfläche erhalten bleibt — d. h. dort, wo der Übergang vom Bildkraftpotential zum konstanten Potential des Metallinneren stattfindet — oder ob sich dort das Potential zu rasch ändert.

Nehmen wir zunächst an, das W.K.B. bliebe auch im Übergangsbereich gültig. Dann gilt die Darstellung (18.9) der Eigenfunktion im ganzen Raum, z. B. auch im Metallinneren. Dort ist aber Φ konstant

$$\Phi = \frac{2m}{\hbar^2} (E + W) = \kappa^2, \quad (18.12)$$

[vgl. (18.2)], also wird

$$\psi(x) = \frac{a}{\sqrt{\kappa}} e^{i\kappa x}. \quad (18.13)$$

¹ Vgl. L. W. NORDHEIM, Proc. Roy. Soc. London Bd. 121, S. 626. 1928.

² E. MADELUNG, ZS. f. Phys. Bd. 67, S. 516. 1931.

Es existiert dann also im Inneren nur eine einfallende, keine reflektierte Welle. Wenn das Potential am Rande des Metalls sich so allmählich ändert, daß überall das W.K.B. Verfahren zur Bestimmung der Eigenfunktion angewendet werden kann, so findet keine Reflexion der Elektronenwellen an der Metalloberfläche statt, der Durchlässigkeitskoeffizient ist Eins¹.

Wir wollen nun eine obere Grenze für den Reflexionskoeffizienten feststellen. Wir wissen, daß die Reflexion um so stärker sein wird, je rascher sich das Potential an der Oberfläche des Metalls ändert. Wir überschätzen nun jedenfalls die Änderungsgeschwindigkeit von V , wenn wir annehmen, daß $V(x)$ einen Knick hat: Wir setzen speziell voraus², daß das Bildkraftpotential (18.6) gilt, bis $B = V_0$ geworden ist, d. h. für alle x , die größer sind als

$$x_0 = \frac{e^2}{4|V_0|} = \frac{e^2}{4W}, \quad (18.14)$$

und daß für kleinere x das Potential konstant gleich $V_0 = -W$ ist. Dann ist an der Stelle x_0 die zweite Ableitung V'' unendlich, die Fortsetzung der Eigenfunktion ins Metallinnere kann daher nicht mit Hilfe des W.K.B. erfolgen, sondern nur, wie in a), mit Hilfe der Grenzbedingungen.

Der Bequemlichkeit halber machen wir im Inneren statt (18.2) den Ansatz

$$\psi = b e^{i\kappa(x-x_0)} + c e^{-i\kappa(x-x_0)}, \quad (18.2a)$$

das entspricht lediglich einer anderen komplexen Phase von b und c . Ferner setzen wir in (18.9) als untere Grenze des Integrals x_0 . Dann ergeben die Grenzbedingungen:

$$\left. \begin{aligned} \psi_i = \psi_a: & \quad a \Phi^{-1/4}(x_0) = b + c, \\ \frac{\partial \psi_i}{\partial x} = \frac{\partial \psi_a}{\partial x}: & \quad a \Phi^{-1/4} \left(i \sqrt{\Phi(x_0)} - \frac{\Phi'(x_0)}{4 \Phi(x_0)} \right) = (b - c) i \kappa. \end{aligned} \right\} \quad (18.15)$$

Nun ist nach (18.12), (18.14) $\Phi(x_0) = \kappa^2$, daher

$$\left. \begin{aligned} 2b &= a \Phi^{-1/4} \left(2 + i \frac{\Phi'(x_0)}{4 \Phi^{3/2}(x_0)} \right), \\ 2c &= -a \Phi^{-1/4} i \frac{\Phi'(x_0)}{4 \Phi^{3/2}(x_0)}. \end{aligned} \right\} \quad (18.16)$$

$$R = \frac{|c|^2}{|b|^2} = \frac{|\Phi'(x_0)|^2}{64 (\Phi(x_0))^3 + |\Phi'(x_0)|^2}. \quad (18.17)$$

Setzen wir Φ aus (18.8) und die Bildkraft aus (18.6) explizit ein und berücksichtigen (18.14), so wird

$$R = \frac{W^4}{16 Ry \cdot (E + W)^3 + W^4}, \quad (18.18)$$

wo Ry die Ionisierungsspannung des Wasserstoffs ist (13,54 Volt). W ist, wie man weiß (Ziff. 14), von der gleichen Größenordnung.

Der Reflexionskoeffizient wird also etwa $1/17$, d. h. sehr klein. Außerdem wird er nur wenig abhängig von der Energie E , solange diese klein gegen W bleibt. Beide Resultate werden bestätigt durch die exakte Rechnung von NORDHEIM, der das W.K.B. vermeidet: Er findet für $W = 12,6$ Volt und $E = 0$ den Reflexionskoeffizienten $R = 0,073$, während unsere Formel (18.18) den Wert $R = 0,055$ liefert.

Da wir schon ein für die Reflexion möglichst günstiges Potential gewählt haben, schließen wir, daß die Oberfläche des Metalls praktisch alle Elektronen, deren Energie dazu ausreicht, ins Vakuum durchtreten läßt. Um zu zeigen, daß die Theorie der Ziff. 4 zu Recht besteht, brauchen wir also bloß noch zu beweisen, daß auch die Potentialschwankungen im Metallinneren für den austretenden Strom nichts ausmachen.

¹ An sich ist dies Resultat nicht wunderbar, denn das W.K.B. entspricht einer Näherung von der klassischen Mechanik her, und dort gibt es keine Reflexion an Potentialwänden, falls die kinetische Energie zur Überschreitung der Wand ausreicht. Das W.K.B. gestattet nur darüber hinaus, genau die Gültigkeitsgrenzen der klassischen Mechanik anzugeben.

² Ebenso wie L. W. NORDHEIM, l. c.

c) Einfluß der Potentialschwankungen. Wir betrachten ein Elektron, das (im Metall) die Wellenzahlen k_x, k_y, k_z und die Energie E hat. Dabei setzen wir die Energie eines ruhenden Elektrons im Vakuum gleich Null. E ist also die kinetische Energie im Vakuum (die mittlere kinetische Energie unseres Elektrons im Metall wäre dagegen $E + W$). Die Grenzenergie der Fermiverteilung, ζ , ist in unserer Bezeichnung negativ, und zwar entgegengesetzt gleich der RICHARDSONSchen Austrittsarbeit [vgl. (4.11)]

$$\zeta = -w. \tag{18.19}$$

Damit unser Elektron austreten kann, muß

$$E \geq \frac{\hbar^2}{2m} (k_y^2 + k_z^2) \tag{18.20}$$

sein¹, außerdem muß es sich auf die Grenzfläche des Metalls zu bewegen. Durch den cm^2 der Metalloberfläche treten pro Sekunde alle Elektronen, die sich zur Zeit $t = 0$ in einem Gebiet von 1 cm^2 Querschnitt und $v_x \text{ cm}$ Höhe befinden, wobei [vgl. (9.15)]

$$v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x} \tag{18.21}$$

ist. Also wird die Gesamtzahl der austretenden Elektronen

$$J = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \int_{E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_y^2 + k_z^2)}^{\infty} dk_x \cdot \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x} \frac{1}{1 + e^{\frac{E - \zeta}{kT}}}. \tag{18.22}$$

Das Integral über k_x wird einfach zu einem Integral über die Energie, das sich sofort ausführen läßt. Man überzeugt sich unmittelbar, daß sowohl Verlauf der Rechnung wie *Resultat genau identisch* werden mit der elementaren Behandlung in Ziff. 4*.

19. Austritterscheinungen in starken elektrischen Feldern². a) Klassische und wellenmechanische Theorie. Ein starkes elektrisches Feld von der Größenordnung 1 Million Volt/cm ist imstande, aus einem Metall erheblich mehr Elektronen herauszuziehen, als bei derselben Temperatur von Natur aus austreten würden. Dieser „Austritt aus kalten Metallen“ wird durch zwei

¹ Der Eigenfunktion $e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \cdot u(xyz)$ im Metallinneren möge im Vakuum die Funktion $e^{i(k'_x x + k'_y y + k'_z z)}$ entsprechen. Dann folgt aus der Stetigkeit der Eigenfunktion für $x = 0$, daß die Tangentialkomponenten der Ausbreitungsvektoren der beiden Wellen übereinstimmen müssen: $k'_y = k_y, k'_z = k_z$. Die Energie eines Elektrons im Vakuum ist aber

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x'^2 + k_y'^2 + k_z'^2) > \frac{\hbar^2}{2m} (k_y^2 + k_z^2).$$

Strenggenommen kann auch $k'_y = k_y + \frac{2\pi n_2}{a_2}, k'_z = k_z + \frac{2\pi n_3}{a_3}$ sein (n_2, n_3 ganze Zahlen, a_2, a_3 Gitterkonstanten in y - und z -Richtung), dann würde die untere Grenze der Energie aber noch sehr viel größer.

* R. H. FOWLER (Proc. Roy. Soc. London Bd. 122, S. 36. 1929) hat darauf hingewiesen, daß in dem RICHARDSONSchen Gesetz $J = A T^2 e^{-w/kT}$ die Konstante A experimentell nicht immer den aus (4.13) folgenden Wert hat, sondern z. B. bei Pt etwa 100 mal größer ist. Ein Grund hierfür ist wahrscheinlich, daß sich verschiedene Energiebänder überdecken, welche alle den Eigenwert $E = 0$ enthalten: Dies bedingt eine Multiplikation von A mit der Anzahl der Bänder. Doch reicht dies nicht aus, um die Diskrepanz zu beseitigen, deren Grund wohl noch nicht völlig klar ist.

² R. H. FOWLER u. L. NORDHEIM, Proc. Roy. Soc. London Bd. 119, S. 173. 1928; L. NORDHEIM, ebenda Bd. 121, S. 626. 1928; T. E. STERN, B. S. GOSSLING u. R. H. FOWLER, ebenda Bd. 124, S. 699. 1929; OPPENHEIMER, Phys. Rev. Bd. 31, S. 66. 1928; Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 14, S. 303. 1928.

verschiedene Mechanismen ermöglicht, von denen der eine klassischer, der andere, wichtigere, wellenmechanischer Art ist.

Um die beiden Effekte zu verstehen, betrachten wir den Verlauf der potentiellen Energie V des Elektrons am Rande des Metalls, wir haben ihn in Abb. 35 b dargestellt. V ist konstant gleich $-W$ im Inneren des Metalls (von den periodischen Schwankungen des Potentials sei wieder abgesehen), dann steigt es beim Überschreiten des Randes nahezu auf Null und nimmt schließlich wieder ab, und zwar in genügender Entfernung x von der Oberfläche linear mit x . In der Entfernung x vom Rand beträgt die potentielle Energie des Elektrons im äußeren Feld $-eFx$, dazu kommt die Bildkraft $-e^2/4x$, also wird insgesamt

$$V = -eFx - \frac{e^2}{4x}, \quad (19.1)$$

sofern x größer als, sagen wir, 1 Atomabstand ist¹. Die potentielle Energie erreicht nach (19.1) ein Maximum für

$$x_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{e}{F}}, \quad (19.2)$$

dieses Maximum beträgt

$$V(x_0) = -\sqrt{e^3 F}. \quad (19.3)$$

Alle Elektronen, deren Energie größer als $V(x_0)$ ist, sind *nach der klassischen Mechanik* befähigt, über den Potentialwall am Rande des Metalls hinwegzukommen; das elektrische Feld bewirkt also eine scheinbare Verminderung der Austrittsarbeit auf

$$w_F = w - \sqrt{e^3 F}. \quad (19.4)$$

Um wirklich starke Elektronenströme herauszubekommen, müßte w_F auf etwa Null vermindert werden, das wäre der Fall, wenn F gleich

$$F_0 = \frac{w^2}{e^3} = 7 \cdot 10^6 w^2 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}} \quad (19.5)$$

würde, wobei w in Volt zu messen ist². Für Wolfram ($w = 4,9$ Volt) würde also ein Feld von fast $2 \cdot 10^8$ Volt/cm notwendig sein, während MILLIKAN und EYRING schon bei $4 \cdot 10^6$ Volt/cm starke Ströme beobachtet haben.

Nach der Wellenmechanik sind nicht so große Felder notwendig. Ein Austritt des Elektrons aus dem Metall ist nämlich wellenmechanisch bekanntlich auch dann möglich, wenn seine Energie niedriger ist als das Potentialmaximum (19.3): Das Elektron kann durch den Potentialwall *hindurchgehen*. Wellenmechanisch ist sogar die Bildkraft gar nicht notwendig, um einen Elektronenaustritt in elektrischen Feldern zu bekommen: Auch wenn das Potential am Rande des Metalls auf Null springen und dann linear abfallen würde (Abb. 35 a), könnte stets das Elektron die Potentialschwelle durchdringen. Die Herabsetzung des Potentialmaximums durch die vereinte Wirkung von Bildkraft und äußerem Feld dient bloß zur weiteren Erleichterung des Durchtritts durch die Schwelle.

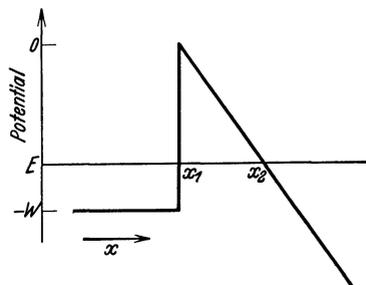


Abb. 35 a. Verlauf des Potentials am Rande eines Metalls unter der Wirkung eines starken elektrischen Feldes. Bildkraft und Potentialschwankungen im Inneren sind nicht berücksichtigt. Das Potential im Vakuum in unmittelbarer Nähe der Oberfläche des Metalls ist gleich Null gesetzt. x_1 und x_2 sind die klassischen Umkehrpunkte für ein Elektron der Energie E . Zwischen x_1 und x_2 liegt die Potentialschwelle für das Elektron.

¹ Andernfalls gilt der Ausdruck für die Bildkraft nicht, da wir uns bereits in der Ladungswolke der elektrischen Doppelschicht an der Oberfläche befinden (vgl. Ziff. 14 e).

² W. V. HOUSTON (ZS. f. Phys. Bd. 47, S. 33. 1928) hat diese Annahme gemacht und theoretisch diskutiert. Daß das unzureichend ist, erkannte zuerst A. T. WATERMAN, Proc. Roy. Soc. London Bd. 124, S. 28. 1928.

b) Durchgang durch die Potentialschwelle. Wir wollen die Wahrscheinlichkeit des Durchgangs eines Elektrons von der Energie $E < V(x_0)$ durch die Potentialschwelle berechnen. Zu diesem Zweck haben wir eine Eigenfunktion aufzusuchen, die sich im Vakuum in genügender Entfernung vom Metall wie eine auslaufende Welle verhält. Außerdem muß sie natürlich im Außenraum die Schrödingergleichung

$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) \psi = 0 \tag{19.6}$$

befriedigen, wo $V(x)$ durch (19.1) gegeben ist.

Zur Berechnung der Eigenfunktion benutzen wir wieder das W.K.B. Näherungsverfahren. Die Eigenfunktion hat aber nicht durchweg die Form (18.9), weil die kinetische

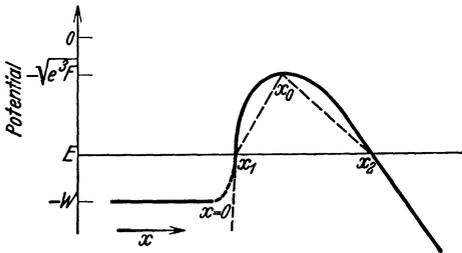


Abb. 35b. Potential am Rande eines Metalls im starken elektrischen Feld mit Berücksichtigung der Bildkraft.

Energie $E - V(x)$ — und damit auch Φ — nicht überall positiv ist, sondern in einem gewissen Gebiet, sagen wir zwischen x_1 und x_2 , negativ wird (Potentialschwelle, vgl. Abb. 35b). Für $x > x_2$ muß die Eigenfunktion eine auslaufende Welle sein, wir können dort für ψ den Ausdruck (18.9) übernehmen oder, für das Folgende etwas bequemer, schreiben

$$\psi(x) = a \Phi^{-1/4}(x) e^{i \left(\int_{x_2}^x \sqrt{\Phi(\xi)} d\xi + \frac{\pi}{4} \right)}, \tag{19.7}$$

was nur eine spezielle Wahl der unteren Integrationsgrenze in (18.9) bedeutet. Im Gebiet

negativer kinetischer Energie zwischen x_1 und x_2 hat ψ exponentiellen Charakter. Und zwar hat KRAMERS¹ gezeigt, daß die Eigenfunktion von x_2 nach x_1 hin exponentiell ansteigt, falls sie sich für $x > x_2$ verhält wie

$$\Phi^{-1/4} \cos \left(\int \sqrt{\Phi(\xi)} d\xi + \frac{\pi}{4} \right),$$

daß sie dagegen exponentiell fällt, wenn ihr Verhalten für $x > x_2$ durch

$$\Phi^{-1/4} \sin \left(\int \sqrt{\Phi(\xi)} d\xi + \frac{\pi}{4} \right)$$

dargestellt wird. Entsprechend lautet die Fortsetzung der Funktion (19.7) im Gebiet $x_1 < x < x_2$

$$\psi(x) = a |\Phi|^{-1/4} \left(e^{\int_{x_2}^{x_3} \sqrt{|\Phi(\xi)|} d\xi} - \frac{1}{2} i e^{-\int_{x_2}^{x_3} \sqrt{|\Phi(\xi)|} d\xi} \right). \tag{19.8}$$

Wenn wir über x_1 hinaus, d. h. in das Innere des Metalls, fortschreiten, bekommt ψ wieder Wellencharakter, und zwar geht (19.8) über in

$$\left. \begin{aligned} \psi &= a \Phi^{-1/4}(x) \left[2 e^{\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{|\Phi(\xi)|} d\xi} \cos \left(\int_{x_1}^x \sqrt{\Phi(\xi)} d\xi + \frac{\pi}{4} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} i e^{-\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{|\Phi(\xi)|} d\xi} \sin \left(\int_{x_1}^x \sqrt{\Phi(\xi)} d\xi + \frac{\pi}{4} \right) \right] \\ &= a \Phi^{-1/4}(x) e^K \left[\left(1 + \frac{1}{4} e^{-2K} \right) e^{i \left(\int_{x_1}^x \sqrt{\Phi(\xi)} d\xi + \frac{\pi}{4} \right)} \right. \\ &\quad \left. + \left(1 - \frac{1}{4} e^{-2K} \right) e^{-i \left(\int_{x_1}^x \sqrt{\Phi(\xi)} d\xi + \frac{\pi}{4} \right)} \right] \end{aligned} \right\} \tag{19.9}$$

¹ H. A. KRAMERS, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 828. 1926.

mit

$$K = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{|\Phi(\xi)|} d\xi. \quad (19.10)$$

Nun wissen wir aber, daß genügend weit im Inneren des Metalls die Funktion Φ den konstanten Wert κ^2 annimmt. Dort wird also aus (19.9)

$$\psi = \frac{a}{\sqrt{\kappa}} e^{\kappa} \left[\left(1 + \frac{1}{4} e^{-2\kappa}\right) e^{i(\kappa x + \gamma)} + \left(1 - \frac{1}{4} e^{-2\kappa}\right) e^{-i(\kappa x + \gamma)} \right], \quad (19.11)$$

wo γ eine uninteressante Phase ist.

Die Eigenfunktion im Inneren besteht also aus einer einfallenden und einer reflektierten Welle von fast gleicher Amplitude; der Durchlässigkeitskoeffizient der Potentialschwelle ergibt sich zu

$$D = 1 - R = 1 - \frac{(1 - \frac{1}{4} e^{-2\kappa})^2}{(1 + \frac{1}{4} e^{-2\kappa})^2} = \frac{e^{-2\kappa}}{(1 + \frac{1}{4} e^{-2\kappa})^2} \approx e^{-2\kappa}. \quad (19.12)$$

Denselben Wert würde man erhalten, wenn man das Verhältnis des im Vakuum fließenden Elektronenstromes zu dem im Metallinneren von der *einfallenden* Welle transportierten Strom berechnen würde.

Es kommt nun darauf an, das Integral K zu berechnen.

1. Sehen wir von der Bildkraft ab, so wird

$$V(x) = \begin{cases} -W & \text{für } x < 0, \\ -eFx & \text{für } x > 0, \end{cases}$$

$$x_1 = 0, \quad x_2 = \frac{-E}{eF} = \frac{|E|}{eF},$$

$$K_0 = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_0^{x_2} \sqrt{|E + eFx|} dx = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{|E|^{3/2}}{eF}. \quad (19.13)$$

2. Mit Berücksichtigung der Bildkraft wird V durch (19.1) gegeben, es ist

$$x_1 = \frac{|E| - \sqrt{E^2 - e^3 F}}{2eF} \approx \frac{e^2}{4|E|},$$

$$x_2 = \frac{|E| + \sqrt{E^2 - e^3 F}}{2eF} \approx \frac{|E|}{eF} - \frac{e^2}{4|E|};$$

$$K = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\left|E - \frac{e^2}{4x} - eFx\right|} dx \quad (19.14)$$

wird ein vollständiges elliptisches Integral. Es ist von NORDHEIM (l. c.) berechnet worden. Er setzt

$$K = K_0 \cdot \varphi(y), \quad (19.15)$$

wo K_0 das Integral ohne Bildkraft (19.13) ist und

$$y = \sqrt{e^3 F / |E|} \quad (19.15 a)$$

die Erniedrigung der Austrittsarbeit durch das Feld relativ zum Absolutwert der Energie des Elektrons. $\varphi(y)$ ist von NORDHEIM tabellarisch gegeben worden, es ist

$y = 0$	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\varphi = 1,000$	0,951	0,904	0,849	0,781	0,696	0,603	0,494	0,345	0

Die Durchlässigkeit des Potentialwalls nimmt mit wachsender Feldstärke und mit wachsender Energie (abnehmendem $|E|$) sehr rasch zu, wie aus Tabelle 3

hervorgeht. Man sieht aus der Tabelle auch, daß die Bildkraft den Durchgang durch die Schwelle stark erleichtert.

Tabelle 3. Durchlässigkeit der Potentialschwelle in starken elektrischen Feldern.

$F =$	10^6	$5 \cdot 10^6$	10^7	$2 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^7$	10^8 Volt/cm
a) ohne Bildkraft:							
$E = -2$ Volt	10^{-84}	$1,3 \cdot 10^{-17}$	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,14
-3 „	10^{-154}	$1,3 \cdot 10^{-31}$	$3,5 \cdot 10^{-16}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-4}$	0,029
-5 „	10^{-332}	$4 \cdot 10^{-67}$	$6 \cdot 10^{-34}$	$2,5 \cdot 10^{-17}$	10^{-11}	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-4}$
b) mit Bildkraft:							
$E = -2$ Volt	10^{-80}	$8 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,013	1*	1	1
-3 „	10^{-150}	$5 \cdot 10^{-28}$	$7 \cdot 10^{-14}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-4}$	0,07	1
-5 „	10^{-328}	$8 \cdot 10^{-65}$	10^{-31}	$2 \cdot 10^{-15}$	$6 \cdot 10^{-10}$	10^{-5}	0,01

c) Berechnung des austretenden Elektronenstroms. Der austretende Elektronenstrom wird ganz entsprechend wie beim Richardsoneffekt gegeben durch [vgl. (4.2), (4.3)]

$$J = \int_0^\infty dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y \int_{-\infty}^\infty dv_z \cdot 2 \left(\frac{m}{h}\right)^3 v_x D(v_x) \frac{1}{1 + e^{\frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) - \zeta/kT}}. \quad (19.16)$$

Ein wesentlicher Unterschied gegen die thermische Emission ist aber, daß Elektronen *aller* Geschwindigkeiten austreten können — nur mit verschiedener Wahrscheinlichkeit — und nicht bloß diejenigen, deren Energie größer ist als die Potentialdifferenz zwischen Metall und Vakuum W . Es kann also *nicht* mehr angenommen werden, daß

$$\frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) - \zeta/kT \gg 1$$

ist. Im Gegenteil: Bei der Elektronenemission in elektrischen Feldern spielen die stark mit Elektronen besetzten Zustände niedriger Energie die ausschlaggebende Rolle.

Wir können in (19.16) zunächst die Integration über dv_y und dv_z ausführen. Indem wir im v -Raum Zylinderkoordinaten v_x, ϱ, φ einführen:

$$v_y = \varrho \cos \varphi, \quad v_z = \varrho \sin \varphi$$

und über φ und ϱ integrieren, erhalten wir (exakt)

$$J = \frac{4\pi m^3 kT}{h^3} \int_0^\infty v_x dv_x D(v_x) \lg \left(1 + e^{-\left(\frac{m}{2}v_x^2 - \zeta\right)/kT} \right). \quad (19.17)$$

Wir nehmen nun zunächst an, daß die Temperatur $T = 0$ ist. Wir werden später (Abschnitt d) zeigen, daß die Elektronenemission in starken Feldern in der Tat weitgehend unabhängig von der Temperatur ist. Wir führen weiter als neue Variable ein

$$\varepsilon = \frac{m}{2} v_x^2 - \zeta. \quad (19.18)$$

Dann ist für $T \approx 0$

$$A = \lg \left(1 + e^{-\left(\frac{m}{2}v_x^2 - \zeta\right)/kT} \right) = \lg(1 + e^{-\varepsilon/kT}) = \begin{cases} -\frac{\varepsilon}{kT} & \text{für } \varepsilon < 0, \\ 0 & \text{für } \varepsilon > 0, \end{cases} \quad (19.19)$$

also

$$J = -\frac{4\pi m}{h^3} \int_{-\infty}^0 \varepsilon d\varepsilon D(\varepsilon). \quad (19.20)$$

* Durchlässigkeit 1 bedeutet, daß nach der klassischen Mechanik ein Elektronenaustritt möglich ist.

Den Exponenten des Durchlässigkeitskoeffizienten entwickeln wir nach ε :

$$D = D_0 \cdot e^{\lambda \varepsilon}. \quad (19.21)$$

Dabei ist [vgl. (19.13), (19.15)]

$$D_0 = e^{-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m} w^{\frac{3}{2}}}{\hbar e F}} \varphi \left(\frac{\sqrt{e^2 F}}{w} \right) \quad (19.22)$$

der Durchlässigkeitskoeffizient für Elektronen, deren kinetische Energie im Metallinneren gleich der Grenzenergie ζ der Fermiverteilung ist und die sich senkrecht zur Metalloberfläche bewegen¹. w bedeutet in (19.22) die RICHARDSONSche Austrittsarbeit, $w = W - \zeta$. Endlich ist

$$\lambda = 2 \frac{\sqrt{2m} w}{\hbar e F} \left(\varphi - \frac{2}{3} \gamma \frac{d\varphi}{dy} \right)_{y = \frac{\sqrt{e^2 F}}{w}}, \quad (19.23)$$

wobei die Klammer im allgemeinen gleich Eins gesetzt werden darf. Gehen wir mit (19.21) in (19.20) ein, so wird

$$J = \frac{4\pi m}{\hbar^3 \lambda^2} D_0 \approx \frac{e^2 F^2}{8\pi \hbar w} D_0 \frac{\text{Elektr}}{\text{cm}^2 \text{sec}}. \quad (19.24)$$

Mißt man die Austrittsarbeit w in Volt, die Feldstärke F in Volt/cm, so wird

$$J = 1,55 \cdot 10^{-6} \frac{F^2}{w} \cdot 10^{-2,98} \cdot 10^{\frac{w^{\frac{3}{2}}}{F}} \varphi \left(\frac{3,62 \cdot 10^{-4} \sqrt{F}}{w} \right) \frac{\text{Amp}}{\text{cm}^2}. \quad (19.24a)$$

Daraus ergeben sich folgende numerische Werte für den austretenden Strom:

Tabelle 4. Elektronenstrom in starken elektrischen Feldern in Amp/cm².

Feldstärke		$F = 10^6$	$5 \cdot 10^6$	10^7	$2 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$	F_0
Austrittsarbeit . .	2 Volt	10^{-74}	$1,5 \cdot 10^{-7}$	100	$4 \cdot 10^6$	$7 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^7$
	3 „	10^{-144}	$6 \cdot 10^{-21}$	$4 \cdot 10^{-6}$	500	$3 \cdot 10^5$	$6,4 \cdot 10^7$
	5 „	10^{-322}	$6 \cdot 10^{-58}$	$3 \cdot 10^{-24}$	$3 \cdot 10^{-7}$	0,18	$17,6 \cdot 10^7$

Die Elektronenemission setzt also bei Feldern von einigen Millionen Volt/cm sehr plötzlich ein und erreicht sehr bald nach dem Einsetzen außerordentlich hohe Werte. Sie ist bereits beträchtlich, wenn der Durchlässigkeitskoeffizient der Potentialschwelle noch sehr klein (von der Größenordnung 10^{-10}) ist. Die Anzahl der Elektronen, die in der Zeiteinheit von innen auf die Metalloberfläche auftreffen, ist nämlich so ungeheuer groß, daß der geringe Bruchteil, der durch die Potentialschwelle durchdringt, bereits einen recht beträchtlichen Strom ergibt. In der letzten Spalte der Tabelle 4 sind die kritischen Feldstärken F_0 aufgezeichnet, bei denen nach der klassischen Mechanik der Elektronenaustritt einsetzen würde; sie sind 4- bis 6mal so hoch wie die Felder, die nach der Wellenmechanik zur Erzielung eines Stromes von 1 Amp/cm² erforderlich sind.

Auch diese sind jedoch immer noch sehr viel größer als die Feldstärken, bei denen MILLIKAN und EYRING² experimentell Elektronenemission fanden: 400000 bis 1000000 Volt bei thoriertem Wolfram, dessen Austrittsarbeit etwa 2,6 Volt beträgt. Wir würden hier erwarten, daß etwa 10^7 Volt/cm zur Erzielung

¹ Die Energie E , bezogen auf Vakuum, die in die Formeln des Abschnitts b einzusetzen ist, ist also gleich $\zeta - W = -w$, da die kinetische Energie im Metall gleich ζ ist und die potentielle gleich $-W$.

² R. A. MILLIKAN u. C. F. EYRING, Phys. Rev. Bd. 27, S. 51. 1926. F. ROTHER (Ann. d. Phys. Bd. 81, S. 321) findet dagegen für Tantal etwa $8 \cdot 10^6$ Volt/cm erforderlich, was unserer Rechnung sehr gut entsprechen würde. Für reines Wolfram (Austrittsarbeit fast 5 Volt) fanden MILLIKAN und EYRING nach Ausglühen Emission bei $4 \cdot 10^6$ Volt/cm Feldstärke. Weitere Literatur in der Arbeit von MILLIKAN und EYRING und von STERN, GOSSLING und FOWLER.

beträchtlicher Ströme erforderlich sind. Die Diskrepanz (eine Größenordnung!) ist jedenfalls dadurch zu verstehen, daß kleine Unregelmäßigkeiten in der Metalloberfläche rein elektrostatisch eine starke lokale Erhöhung der Feldstärke bewirken: In der Tat gehen die Ströme, wie MILLIKAN und EYRING gezeigt haben, nicht von der ganzen Oberfläche der Kathode aus, sondern bloß von engbegrenzten Punkten. Eine Herabsetzung der Austrittsarbeit durch Oberflächenverunreinigungen (vgl. Ziff. 20) ist ebenfalls von großer Wirkung; dafür spricht der Befund von MILLIKAN und EYRING, daß längere Entgasung des Metalls durch Erhitzen das erforderliche Feld stark heraufsetzte. Sehr befriedigend ist, daß experimentell $\log J$ eine lineare Funktion $1/F$ ist¹, wie es die Theorie fordert. Es ist also trotz der numerischen Diskrepanz wohl sicher, daß die hier entwickelte Theorie richtig ist. Näheres vgl. die zitierte Arbeit von STERN, GOSSLING und FOWLER.

d) Temperaturabhängigkeit. Bisher haben wir die Elektronenemission im elektrischen Feld bei der Temperatur Null betrachtet. Mit zunehmender Temperatur ändert sich die Emission außerordentlich wenig, und zwar nimmt sie zu, weil schnellere Elektronen häufiger werden und diese die Potentialschwelle leichter durchdringen können. Bei einer kritischen Temperatur erfolgt dann eine rasche Änderung, und die Emission geht in die gewöhnliche thermische Elektronenemission über.

Nach dem Verhältnis von Feldstärke und Temperatur haben wir drei Fälle zu unterscheiden:

1. *Starkes Feld, tiefe Temperatur.* Emittiert werden praktisch nur Elektronen, deren Energie kleiner als die Grenzenergie der Fermiverteilung ist. Für $E > \zeta$ fällt die Anzahl Elektronen pro Quantenzustand

$$f(E) = 1/(1 + e^{(E-\zeta)/kT})$$

zu rasch ab, als daß dieser Abfall durch den Anstieg des Durchlässigkeitskoeffizienten ausgeglichen werden könnte. Da der letztere in der Nähe der Grenzenergie durch (19.21), (19.23) gegeben wird, ist unsere Bedingung erfüllt, falls

$$\frac{2\sqrt{2mw}}{\hbar e F} < \frac{1}{kT}, \quad \text{d. h.} \quad F > T \frac{2k\sqrt{2mw}}{\hbar e} = 9000 T \sqrt{w} \frac{\text{Volt}}{\text{cm}} \quad (19.25)$$

ist. Der Strom ist dann nahezu unabhängig von der Temperatur, er verhält sich zum Strom beim absoluten Nullpunkt und gleicher Feldstärke annähernd wie

$$\frac{J(T)}{J(0)} = 1 + \frac{4\pi^2 k^2 T^2 mw}{e^2 F^2 \hbar^2} = 1 + \frac{4 \cdot 10^8 T^2 w}{F^2}. \quad (19.26)$$

Dies Resultat stimmt gut mit dem Befund von MILLIKAN und EYRING, daß durch Erhöhung der Temperatur eine kleine Erhöhung des Stromes eintritt, welche nahezu proportional dem bei tiefer Temperatur und gleichem Feld gemessenen Strom ist.

2. *Hohe Temperatur und relativ schwaches Feld.* Emittiert werden vorwiegend Elektronen, welche die Potentialschwelle überschreiten können, d. h. solche, deren Energie im Inneren des Metalls mindestens $W + V(x_0) = W - \sqrt{e^3 F}$ beträgt [vgl. (19.3)]: Man hat also im wesentlichen thermische Elektronenemission, nur ist die Austrittsarbeit scheinbar um den Betrag $\sqrt{e^3 F}$ herabgesetzt², d. h. z. B. bei einer Feldstärke $F = 10^7$ Volt/cm um 1,2 Volt. (Nebenbei können auch noch Elektronen mit niedrigerer Energie als $W - \sqrt{e^3 F}$ durch die Potentialschwelle hindurchtreten.) Definieren wir

$$\kappa = \frac{\pi m^{1/2} k T}{2^{1/2} e^{1/4} F^{3/4} \hbar} = \frac{\pi \sqrt{8m} |V(x_0)| k T}{e F \hbar} \quad (19.27)$$

und ist κ mindestens etwa 1,1, so ist der emittierte Strom annähernd

$$J = \frac{4\pi m (kT)^2}{h^3} \frac{\kappa}{\kappa - 1} e^{-\frac{w - \sqrt{e^3 F}}{kT}}. \quad (19.28)$$

Die Emission steigt rasch mit der Temperatur, langsamer mit dem angelegten Feld.

¹ R. A. MILLIKAN u. C. C. LAURITZER, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 14, S. 45. 1928.

² Diese Herabsetzung der Austrittsarbeit in *schwachen* Feldern wurde zuerst von W. SCHOTTKY (ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 63. 1923) theoretisch abgeleitet und verschiedentlich durch die Erfahrung bestätigt, z. B. von W. S. PFORTE, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 333. 1928, und von N. A. DE BRUYNE, Proc. Roy. Soc. London Bd. 120, S. 423. 1928.

3. Im *Übergangsbereich* treten hauptsächlich Elektronen aus, deren Energie *zwischen* der Grenzenergie ζ der Fermiverteilung und der zum Überschreiten des Potentialmaximums nötigen Energie $W - \sqrt{e^3 F}$ liegt, die also gerade durch den obersten Teil des Potentialbergs dringen.

20. Berührung zweier Metalle. Voltadifferenz¹. Elektronenaustritt aus Metallen mit Oberflächenschichten. a) Potentiale zweier sich berührender Metalle. Zwei Metalle 1 und 2 mögen sich berühren. Dann besteht im thermischen Gleichgewicht zwischen dem Inneren des einen und des anderen Metalls die Potentialdifferenz

$$P_i = \zeta_1 - \zeta_2, \tag{20.1}$$

wo ζ_1 und ζ_2 die Grenzenergien der Fermiverteilung des ersten und des zweiten Metalls sind. Ein Elektron, das im ersten Metall ruht, besitzt die gleiche Gesamtenergie wie eines, das sich im zweiten Metall mit der kinetischen Energie $\zeta_1 - \zeta_2$ bewegt, und bekommt diese kinetische Energie, wenn es in das zweite Metall übertritt. Ein Elektron, dessen kinetische Energie im Metall 1 gerade gleich der *Grenzenergie* ζ_1 ist, besitzt auch beim Übertritt ins zweite Metall die Grenzenergie der Fermiverteilung — aber nunmehr diejenige des zweiten Metalls ζ_2 .

Die Angabe der Potentialdifferenz zwischen den Innenräumen der Metalle hat natürlich nur einen Sinn, wenn man sich das Potential im Inneren konstant denkt. Berücksichtigt man die Potentialschwankungen, so hat die Trennung der Energie in kinetische und potentielle keinen Sinn mehr, sondern nur noch die Angabe der Gesamtenergie. Diese ist, wie wir wissen, eine gewisse Funktion der Wellenzahlen des Elektrons, wobei die Abhängigkeit von der Wellenzahl für die beiden Metalle im allgemeinen verschieden sein wird, z. B.

$$\left. \begin{aligned} E &= E_1(k_x, k_y, k_z) && \text{für das erste Metall,} \\ E &= E_2(k_x, k_y, k_z) && \text{für das zweite Metall.} \end{aligned} \right\} \tag{20.2}$$

In den Funktionen E_1 und E_2 ist *eine additive Konstante willkürlich*; sie sei in irgendeiner gerade für das betreffende Metall zweckmäßigen Weise fixiert. Wir wollen z. B. festsetzen, daß jeweils die *untere Grenze des höchsten von Elektronen besetzten Energiebandes* als *Nullpunkt der Energieskala* gewählt wird. Wenn die Energie als Funktion der Wellenzahl bekannt ist, kann man dann nach den Vorschriften der Ziff. 16 die Grenzenergie der Fermiverteilung bestimmen, sie sei ζ_1 bzw. ζ_2 für die beiden Metalle. Unsere Behauptung besagt dann, daß die Nullpunkte der beiden Energieskalen E_1 und E_2 um den Betrag $P_i = \zeta_1 - \zeta_2$ gegeneinander verschoben sind.

Tritt ein Elektron mit den Wellenzahlen $k_x^{(1)} k_y^{(1)} k_z^{(1)}$ vom ersten Metall in das zweite über, so lassen sich mit Hilfe unseres Satzes seine Wellenzahlen im zweiten Metall genau voraussagen: Ist etwa die Trennungsfäche des Metalls die YZ -Ebene, so haben die Wellenzahlen k_y und k_z im zweiten Metall die gleichen Werte wie im ersten². Zweitens ist nach unserer Behauptung die Energie

$$E_2 = E_1(k_x^{(1)}, k_y^{(1)}, k_z^{(1)}) + \zeta_2 - \zeta_1, \tag{20.3}$$

und hieraus kann dann die Komponente $k_x^{(2)}$ der Wellenzahl im zweiten Metall berechnet werden, da $k_x^{(2)}$ als Funktion von E_2, k_y, k_z ja bekannt ist.

¹ C. ECKART, ZS. f. Phys. Bd. 47, S. 38. 1928.

² Das folgt daraus, daß die Eigenfunktion an der Grenzfläche stetig sein muß. Handelt es sich um gebundene Elektronen, so gilt die Bedingung für die y - und z -Komponente der *reduzierten* Wellenzahl (vgl. Ziff. 8c), wenigstens wenn die beiden Metalle das gleiche Gitter haben und die x -Achse in beiden Metallen Kristallachse ist.

Wir kommen zum *Beweis*, den wir so anschaulich wie möglich führen¹: Man muß offenbar fordern, daß im Gleichgewichtszustand ebenso viele Elektronen vom Metall 1 ins Metall 2 übertreten wie umgekehrt. Die erstgenannte Anzahl beträgt pro cm² und Sekunde [vgl. (18.23)]

$$\frac{2}{(2\pi)^3} \int dk_x^1 dk_y^1 dk_z^1 \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_1}{\partial k_x^1} \cdot D(k_x^1, k_y^1, k_z^1) \cdot \frac{1}{e^{(E_1(k_x, k_y, k_z) - \zeta_1)/kT} + 1}. \quad (20.4)$$

Dabei ist D der Durchlässigkeitskoeffizient der Trennungsfläche für Elektronen mit dem Ausbreitungsvektor \mathbf{k}_1 . Die Anzahl der Elektronen, die vom Metall 2 nach 1 übertreten, ist

$$\frac{2}{(2\pi)^3} \int dk_x^2 dk_y^2 dk_z^2 \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_2}{\partial k_x^2} D'(k_x^2, k_y^2, k_z^2) \cdot \frac{1}{e^{(E_2(k_x, k_y, k_z) - \zeta_2)/kT} + 1}. \quad (20.4a)$$

Nun ist der Durchlässigkeitskoeffizient $D'(k_x^2, k_y^2, k_z^2)$ für den Übertritt vom Metall 2 nach 1 genau gleich dem für den umgekehrten Übergang² $D(k_x^1, k_y^1, k_z^1)$, wenn k_x^2, k_y^2, k_z^2 die Wellenzahlen sind, welche das Elektron mit dem Ausbreitungsvektor $\mathbf{k}_1 = (k_x^1, k_y^1, k_z^1)$ nach dem Übertritt ins zweite Metall erhält, wenn also gilt (vgl. oben)

$$k_y^2 = k_y^1, \quad k_z^2 = k_z^1, \quad E_2(k_x^2, k_y^2, k_z^2) = E_1(k_x^1, k_y^1, k_z^1) - P_i. \quad (20.5)$$

P_i ist dabei die *vorläufig noch unbestimmte* Verschiebung der Nullpunkte der Energieskalen E_1 und E_2 gegeneinander. Wir werden nun zweckmäßigerweise die Variablen $k_y = k_y^1, k_z = k_z^1$ und E_1 in unsere Integrale einführen. Dann müssen wir fordern:

$$\left. \begin{aligned} & \int dk_y dk_z dE_1 \cdot D(E_1, k_y, k_z) \cdot \frac{1}{e^{(E_1 - \zeta_1)/kT} + 1} \\ & = \int dk_y dk_z dE_1 D(E_1, k_y, k_z) \frac{1}{e^{(E_1 - P_i - \zeta_2)/kT} + 1}. \end{aligned} \right\} \quad (20.6)$$

Dies ist dann und nur dann erfüllt, wenn die noch unbekannte Größe P_i den Wert

$$P_i = \zeta_1 - \zeta_2$$

hat, wie oben behauptet.

Wenn zwei Metalle frisch aneinandergebracht werden, wird ihre Potentialdifferenz im ersten Moment natürlich nicht den vorgeschriebenen Wert P_i haben. Es fließen dann so lange Elektronen von einem Metall zum anderen, bis sich die richtige Potentialdifferenz eingestellt hat.

Die Potentialdifferenz P_i (Galvanipotentiale) ist natürlich nicht meßbar und hat auch keinen wesentlichen physikalischen Sinn, da ja die Nullpunkte unserer Energieskalen E_1 und E_2 ganz willkürlich fixiert wurden.

Die Abfallstelle der Fermiverteilung liegt in zwei sich berührenden Metallen bei der gleichen Gesamtenergie.

b) *Voltadifferenz.* Wenn zwei Metalle durch einen engen Zwischenraum getrennt sind, so bildet sich in diesem Zwischenraum ein elektrisches Feld aus, welches die Wanderung der Elektronen von dem Metall mit hoher Austrittsarbeit zu dem mit niedriger Austrittsarbeit begünstigt. Die Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten, die in der Nähe der Oberfläche je eines der Metalle, jedoch beide im Vakuum liegen, wird Voltadifferenz genannt; sie ist, wie wir sofort zeigen werden, gleich der Differenz der RICHARDSONSchen Austrittsarbeiten der beiden Metalle.

¹ Vgl. J. FRENKEL, Wave Mechanics, S. 244. Einen thermodynamischen Beweis findet man bei C. ECKART, ZS. f. Phys. Bd. 47, S. 38. 1928.

² Dies folgt aus dem allgemeinen quantenmechanischen Satz, daß die Wahrscheinlichkeit eines Prozesses und des dazu inversen stets gleich sind.

Wir wollen zunächst annehmen, daß unsere beiden Metalle leitend verbunden sind, wie es Abb. 36 zeigt. Dann folgt unsere Behauptung unmittelbar aus dem unter a bewiesenen Satz: Wir konnten ja damals die Nullpunkte unserer Energieskalen ganz willkürlich wählen. Z. B. können wir festsetzen¹, daß ein Elektron, welches sich in der Nähe der Oberfläche des Metalls, jedoch außerhalb von diesem, in Ruhe befindet, die Energie Null haben soll. Dann ist die Grenzenergie der Fermiverteilung gleich der negativen Austrittsarbeit, $-w$. Unser Satz von 'Abschnitt a sagt dann aus, daß die Nullpunkte der für die beiden Metalle gewählten Energieskalen um $w_1 - w_2$ gegeneinander verschoben sind, daß also die potentielle Energie eines Elektrons, das sich (im Vakuum) in der Nähe der Oberfläche des ersten Metalls befindet, um die Differenz der Austrittsarbeiten, $w_1 - w_2$, höher ist als die eines Elektrons nahe der Oberfläche des zweiten Metalls. Das ist gerade unsere Behauptung.

Eine VOLTASche Potentialdifferenz in genau der gleichen Höhe muß aber auch dann vorhanden sein, wenn die beiden Metalle *nicht* leitend verbunden sind.

Aus dem Metall mit der hohen Austrittsarbeit (1) treten ja nur wenig Elektronen aus, aus dem anderen Metall (2) sehr viele: Wenn also kein elektrisches Feld bestehen würde, so würde ein dauernder Strom von Elektronen vom zweiten zum ersten Metall fließen. In Wirklichkeit wird dieser Strom auch im ersten Moment entstehen, dadurch wird aber das erste Metall negativ, das zweite positiv aufgeladen, und es bildet sich dadurch eben die VOLTASche Potentialdifferenz aus, welche die aus dem zweiten Metall austretenden Elektronen dort zurückhält, die aus dem ersten austretenden dagegen ungehindert zum zweiten gelangen läßt und dadurch den resultierenden Elektronenstrom zum Verschwinden bringt. Wenn man die Bedingung stellt, daß z. B. durch die Oberfläche des zweiten Metalls gleichviel Elektronen ein- wie austreten, erhält man wieder genau den Ausdruck $w_1 - w_2$ für die Voltadifferenz, unabhängig von der speziellen Struktur der Metalle.

c) Austritt aus Metallen mit Oberflächenschichten. Wenn auf die Oberfläche eines Grundmetalls 1 eine Schicht eines anderen Metalls 2 aufgebracht wird, so reguliert sich das Potential in diesem zweiten Metall in der Weise ein, daß die Abfallstelle der Fermiverteilung in beiden Metallen bei der gleichen Energie liegt. Wenn also ein Elektron aus dem Metall 1 *durch das Metall 2* hindurch ins Vakuum übertreten soll, so braucht seine Energie *nur um die Austrittsarbeit w_2 des Oberflächenmetalls* größer zu sein als die Grenzenergie der Fermiverteilung, während sie bei *direktem* Austritt aus dem Grundmetall um die Austrittsarbeit w_1 dieses Metalls über der Grenzenergie liegen müßte. Die Austrittsarbeit wird also auf den Wert reduziert, den sie für das reine Oberflächenmetall haben würde. Der austretende Strom ist allerdings meist doch etwas kleiner, als man hiernach erwarten würde, in der Hauptsache liegt das nach FOWLER und WILSON² an der im allgemeinen geringen Leitfähigkeit der üblichen Oberflächenschichten.

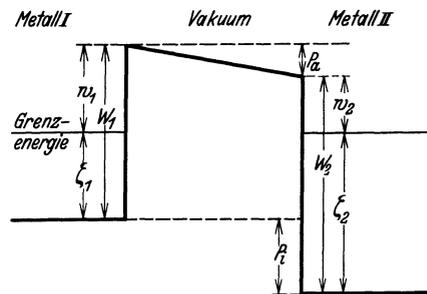


Abb. 36. Zur Voltadifferenz. Stark ausgezogene Kurve: Potentialverlauf zwischen zwei Metallen mit parallelen Oberflächen, die durch Vakuum getrennt sind. Abszisse Ort, Ordinate Potential. W_1 = Potentialdifferenz zwischen dem Inneren des Metalls 1 und Vakuum. $\zeta_{1,2}$ = FERMISCHE Grenzenergien. $w_{1,2}$ = RICHARDSONSCHE Austrittsarbeiten. P_a = Voltadifferenz = Potentialdifferenz im Vakuum. P_i = GALVANISCHE Potentialdifferenz zwischen dem Inneren der beiden Metalle. (Konstantes Potential im Metallinneren vorausgesetzt.)

¹ Anders als in a.

² R. H. FOWLER u. A. H. WILSON, Proc. Roy. Soc. London Bd. 124, S. 493. 1929.

21. Theorie des elektrischen Kontakts¹. Ein Stromkreis sei an einer Stelle durch einen engen Zwischenraum (Vakuum) unterbrochen (Wackelkontakt). Wir fragen nach dem *Potentialabfall an der Kontaktstelle als Funktion der Stromstärke und der Breite des Zwischenraums* (Abb. 37). Der *Potentialabfall* soll dabei *definiert* sein als *Differenz der Grenzenergien der Fermiverteilungen der beiden Metalle*; diese Differenz wäre ja nach Ziff. 20a gleich Null, wenn kein Strom fließt. Die Energien der Elektronen wollen wir (im Gegensatz zu Ziff. 20a) in beiden Metallen nach der gleichen Skala messen, so daß ein Elektron mit der Energie E_1 auch nach dem Übertritt ins zweite Metall die Energie E_1 behält.

a) *Qualitative Theorie.* Der Zwischenraum zwischen den beiden Metallen wirkt natürlich als Potentialschwelle. Deren Durchlässigkeitskoeffizient sei als Funktion der Komponente der Elektronengeschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche bekannt: $D(v_x)$. Er hängt von der Breite der Potentialschwelle und von

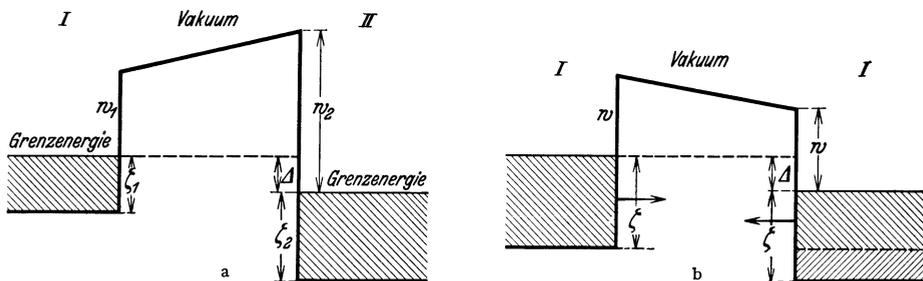


Abb. 37 a u. b. Potentialdifferenz an Kontaktstellen. Stark ausgezogen: Potentialverlauf (ohne Berücksichtigung der Bildkraft). Für den Stromübergang ist die Differenz der FERMISCHEN Grenzenergien der beiden Metalle, die Kontaktpotentialdifferenz Δ , maßgebend. Der Strom fließt von I nach II. a) Potentialverlauf bei Kontakt zweier *ungleicher* Metalle. Die Voltadifferenz ist so gewählt, daß das Potential im Vakuum von I nach II, also in der Stromrichtung, steigt. Schraffiert: Besetzte Energieniveaus. b) Kontakt *gleicher* Metalle. In Abb. 37 b bedeutet /// Elektronen, welche zum anderen Metall übergehen können, //// Elektronen, die nicht übergehen können.

der (gesuchten) Potentialdifferenz ab. Durch die Metalle fließe der Strom J Elektronen/cm²sec.

Der Strom, der durch das Vakuum zwischen den Metallen fließt, setzt sich aus zwei Bestandteilen zusammen, die wir als „Strombestandteil“ und „Spannungsbestandteil“ bezeichnen können. Der erstere würde auch dann vorhanden sein, wenn keine Potentialdifferenz zwischen den beiden Metallen bestünde. Er rührt daher, daß sich in beiden Metallen mehr Elektronen *in* der Stromrichtung bewegen als entgegengesetzt, und daß daher mehr Elektronen von der Kathodenseite her auf den Zwischenraum treffen als von der Anodenseite: entsprechend gelangen auch mehr *in* der Stromrichtung durch den Potentialberg hindurch als umgekehrt. Jedoch ist der Strom, der auf diese Weise durch das Vakuum fließt, stets kleiner als der Strom im Metall, sagen wir gleich $J D_1$, wo D_1 ein mittlerer Durchlässigkeitskoeffizient der Potentialschwelle für die am Strom beteiligten Elektronen ist (Berechnung s. Abschnitt b).

Der Rest des Stroms im Vakuum, $J(1 - D_1)$, muß dadurch zustande kommen, daß die FERMISCHE Grenzenergie im Kathodenmetall 1 um einen gewissen Betrag Δ größer ist als im Anodenmetall 2. Dieser *Spannungsbestandteil* ist unabhängig vom Fließen eines Stroms in den Metallen, d. h. man kann bei seiner Berechnung annehmen, daß die Verteilung der Elektronen auf die Quantenzustände einfach durch die FERMISCHE Funktion geregelt wird, und die wegen des Stromes vor-

¹ W. EHRENBERG u. H. HÖNL, ZS. f. Phys. Bd. 68, S. 289. 1931; J. FRENKEL, Phys. Rev. Bd. 36, S. 1604. 1930.

handene Unsymmetrie der Verteilung außer acht lassen. Der Spannungsbestandteil des Stroms vom Metall 1 nach 2 ist also

$$J_2 = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \int_0^{\infty} dk_x \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x} D(k_x k_y k_z) \left(\frac{1}{e^{(E-\zeta_1)/kT} + 1} - \frac{1}{e^{(E-\zeta_2)/kT} + 1} \right). \quad (21.1)$$

Wenn nun die Grenzenergien ζ_1 und ζ_2 nicht allzusehr voneinander verschieden sind — sagen wir um weniger als 1 Volt —, so hat die Differenz der Verteilungsfunktionen

$$f_1 - f_2 = \frac{1}{e^{(E-\zeta_1)/kT} + 1} - \frac{1}{e^{(E-\zeta_2)/kT} + 1},$$

ein ziemlich scharfes Maximum; sie ist für E zwischen ζ_2 und ζ_1 gleich Eins, sonst Null. Der Durchlässigkeitskoeffizient $D(E, k_y, k_z)$ kann dann (bei festem $k_y k_z$) in dem ganzen Bereich, in dem $f_1 - f_2$ beträchtlich ist, als konstant angesehen werden. Der Spannungsbestandteil des Stroms S ist daher bei kleinem Δ proportional mit $\Delta = \zeta_1 - \zeta_2$, und da $S = J(1 - D_1)$ sein soll, ist der Potentialsprung Δ auch proportional mit dem Gesamtstrom J . Das bedeutet *Gültigkeit des OHMSchen Gesetzes*. Man kann von dem Widerstand der Kontaktstelle sprechen, und dieser ist nur abhängig von der Breite des Zwischenraumes zwischen den beiden Metallen.

Vorausgesetzt ist dabei, wie gesagt, daß der Potentialsprung Δ nicht zu groß ist. Diese Voraussetzung ist aber selbst dann noch erfüllt, wenn der Durchlässigkeitskoeffizient D schon recht klein, der Abstand der Metalle also ziemlich groß geworden ist. Denn die Größenordnung des Stromes im Vakuum ist offenbar gegeben durch die Anzahl Elektronen mit einer Energie zwischen ζ_2 und ζ_1 pro cm^3 des Metalls mal der Geschwindigkeit dieser Elektronen im Metall mal dem mittleren Durchlässigkeitskoeffizienten D_2^* , also

$$J_2 \approx n \frac{\zeta_1 - \zeta_2}{\zeta_1} \sqrt{\frac{2\zeta_1}{m}} \cdot D_2 \frac{\text{Elektr}}{\text{cm}^2 \text{ sec}} = \frac{n \Delta}{\sqrt{\frac{1}{2} m \zeta_1}} D \frac{e}{c} \cdot 10 \frac{\text{Amp}}{\text{cm}^2}. \quad (21.2)$$

Hierin ist n die Gesamtzahl Elektronen pro cm^3 , also etwa (für Ag) $6 \cdot 10^{22}$, die Grenzenergie ζ_1 nehmen wir zu 6 Volt = 10^{-11} erg an. Dann wird

$$J_2 \approx 22 \cdot 10^{10} \cdot \Delta \cdot D_2 \text{ Amp/cm}^2,$$

wenn Δ in Volt gemessen wird. Bei einem Strom von 1 Amp/cm² beträgt also die Potentialdifferenz Δ erst *dann* 1 Volt (der Widerstand des Kontakts also 1 Ohm cm²), wenn der Durchlässigkeitskoeffizient D_2 auf 10^{-11} gesunken ist: Das liegt an der ungeheuren Anzahl der Elektronen, die zum Durchtritt zur Verfügung stehen. Die Elektronen, die normalerweise an der Stromleitung im Metall beteiligt sind, sind eben nur ein verschwindend kleiner Bruchteil der überhaupt vorhandenen.

Unterschreitet der Durchlässigkeitskoeffizient die eben angegebene Grenze von ca. 10^{-11} , so wird der Potentialabfall zwischen den beiden Metallen so groß, daß Elektronen vom Anodenmetall zum Kathodenmetall überhaupt nicht mehr übergehen können¹. Das Phänomen des Stromübergangs ändert dann vollständig seinen Charakter: Während bei kleinem Abstand der beiden Metalle (großer Durchlässigkeit) in beiden Richtungen viele Elektronen durch das Vakuum

* Bezeichnung zur Unterscheidung von dem für den Strombestandteil gültigen Durchlässigkeitskoeffizienten D_1 .

¹ Das tritt ein, sobald ζ_2 kleiner wird als der untere Rand des obersten mit Elektronen besetzten Energiebandes im Metall 1.

fliegen und nur ein kleiner Überschuß von Elektronen besteht, die sich in der Stromrichtung bewegen, gehen bei großem Abstand überhaupt *nur* Elektronen in der Stromrichtung. Die Anzahl dieser Elektronen, d. h. der fließende Strom, richtet sich nach der Durchlässigkeit der Potentialschwelle, und diese wieder wird, wie wir aus Ziff. 19 wissen, durch das elektrische Feld bestimmt, das im Zwischenraum herrscht: Dieses Feld ist übrigens (vgl. Ziff. 19) nur sehr wenig (logarithmisch) vom Strom abhängig. Das OHMSche Gesetz gilt demnach bei großem Abstand der Metalle durchaus *nicht mehr*, vielmehr ist der *Potentialabfall* vom einen Metall zum anderen *fast unabhängig vom Strom* und genau *proportional dem Abstand*, da ja das erforderliche Feld vom Abstand der Metalle unabhängig ist. Abb. 38 zeigt den Potentialverlauf zwischen den beiden Metallen im Fall großen

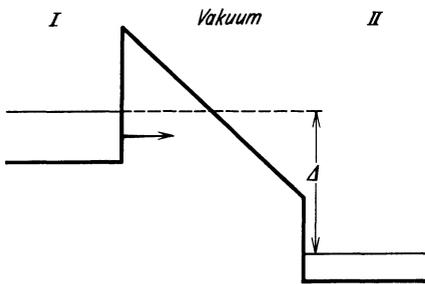


Abb. 38. Potentialverlauf an der Kontaktstelle zweier Metalle bei großem Abstand derselben. Elektronen können nur von I nach II übergehen.

Abstands (starkes homogenes elektrisches Feld im Vakuum), Abb. 37 im Fall kleinen Abstands (schwaches Feld, Potentialdifferenz klein gegen die Austrittsarbeit).

b) Rechnung bei kleinem Abstand der Metalle unter Vernachlässigung der Bildkraft. Wir nehmen zunächst an, daß sich auf beiden Seiten des Vakuums das gleiche Metall befindet, vernachlässigen die Bildkraft und rechnen der Einfachheit halber mit freien Elektronen. Dann hat das Potential den in Abb. 37b gezeichneten Verlauf,

wir bezeichnen das Potential im Vakuum mit 0, im Metall mit $-W$. Der Durchlässigkeitskoeffizient des Zwischenraums beträgt für Elektronen, deren Geschwindigkeit in der x -Richtung im Metall gleich v_x ist:

$$D(v_x) = e^{-2 \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} a \sqrt{W - \frac{m}{2} v_x^2}}, \quad (21.3)$$

wobei a die Breite des Zwischenraums ist. Dabei haben wir (vgl. Ziff. 18b) angenommen, daß das Potential am Rande des Metalls *allmählich*¹ von $-W$ auf 0 steigt.

Die Verteilungsfunktion der Metallelektronen lautet, wenn ein Strom in der x -Richtung fließt,

$$f = f_0(E) + \frac{v_x}{v} \chi(E), \quad (21.4)$$

wobei $f_0(E)$ die gewöhnliche FERMISCHE Funktion ist und $\chi(E)$ eine Funktion mit einem steilen Maximum an der Stelle $E = \text{Grenzenergie } \zeta$ (vgl. Ziff. 5 und 36 bis 38). $\chi(E)$ steht zum Strom in der Beziehung

$$J = \int f v_x \cdot 2 \left(\frac{m}{\hbar} \right)^3 dv_x dv_y dv_z = \frac{16 \pi m \zeta}{3 \hbar^3} \int dE \chi(E) \frac{\text{Elektronen}}{\text{cm}^2}. \quad (21.5)$$

Der Strom durch das Vakuum ist jedenfalls

$$J = 2 \left(\frac{m}{\hbar} \right)^3 \left(\int_0^\infty dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y \int_{-\infty}^\infty dv_z \cdot v_x \cdot D(v_x) \cdot f_1 + \int_{-\infty}^0 dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y \int_{-\infty}^\infty dv_z \cdot v_x \cdot D(v_x) \cdot f_2 \right), \quad (21.6)$$

¹ D. h. auf einer Strecke von atomaren Dimensionen.

wobei f_1 und f_2 die Verteilungsfunktionen für das erste und das zweite Metall sind¹. Setzen wir den Ausdruck (21.4) für die Verteilungsfunktion ein, so zerfällt J in zwei Teile, den „Strombestandteil“

$$J_1 = 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \int_0^\infty dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y dv_z \cdot D(v_x) \frac{v_x^2}{v} \chi(E) \cdot 2 \quad (21.7)$$

und den „Spannungsbestandteil“

$$J_2 = 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \int_0^\infty dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y dv_z \cdot v_x D(v_x) \left(\frac{1}{e^{(E-\zeta_1)/kT} + 1} - \frac{1}{e^{(E-\zeta_2)/kT} + 1} \right). \quad (21.8)$$

Zur Auswertung des Strombestandteils (21.7) führen wir im Geschwindigkeitsraum Zylinderkoordinaten v_x, ϱ, φ ein und beachten, daß $E = \frac{m}{2}(v_x^2 + \varrho^2)$, also $dE = m\varrho d\varrho$ ist. Dann lassen sich die Integrationen über φ und ϱ ausführen, mit Beachtung von (21.5) und $v = \sqrt{2\zeta/m}$ wird

$$J_1 = \frac{3}{v^3} \int_0^v v_x^2 D(v_x) dv_x \cdot J = J \cdot D_1. \quad (21.9)$$

D_1 ist, wie man sieht, stets kleiner als 1; sein genauer Wert interessiert nur, wenn er noch vergleichbar mit Eins ist (vgl. die qualitative Theorie). Unter dieser Voraussetzung kann die Exponentialfunktion (21.3) in eine Potenzreihe entwickelt und die Integration gliedweise ausgeführt werden, man erhält

$$D_1 = 1 - \frac{\sqrt{2mW}a}{\hbar} f\left(\frac{\zeta}{W}\right), \quad (21.10)$$

wo

$$f(x) = \frac{3}{4} \cdot x^{-3/2} [\text{arc sin } \sqrt{x} + \sqrt{x(1-x)}(2x-1)]$$

von 1,66 auf 1,18 fällt, wenn x von 0,5 auf 1 steigt. $\hbar/\sqrt{2mW}$ ist $1/2\pi$ mal der de Broglie-Wellenlänge eines Elektrons der Energie W ; D_1 ist also schon wesentlich von 1 verschieden, wenn a von atomaren Dimensionen wird. Bereits in diesem Fall besteht also eine Potentialdifferenz an der Kontaktstelle. (Man vgl. jedoch den Einfluß der Bildkraft, Abschnitt c.)

Der Spannungsbestandteil (21.8) kann ganz ähnlich ausgewertet werden. Die Integration über $\varrho = \sqrt{v_y^2 + v_z^2}$ ist gleichbedeutend mit einer Integration über die Energie. Nun ist

$$\int dE (f_1 - f_2) = \int dE \left(\frac{1}{e^{(E-\zeta_1)/kT} + 1} - \frac{1}{e^{(E-\zeta_2)/kT} + 1} \right) = \zeta_1 - \zeta_2 = \Delta,$$

also bleibt die Integration über v_x auszuführen:

$$J_2 = 4\pi \frac{m^2}{h^3} \Delta \int_0^{\sqrt{2\zeta/m}} v_x dv_x D(v_x) = 4\pi \frac{m^2}{h^3} \Delta \int_{\sqrt{\frac{2}{m}w}}^{\sqrt{\frac{2}{m}W}} e^{-\frac{2mu a}{\hbar}} u du, \quad (21.11)$$

mit $u = \sqrt{\frac{2}{m}W - v_x^2}$, $\Delta = \zeta_1 - \zeta_2$ und $w = W - \zeta = \text{Austrittsarbeit}$. Die Integration läßt sich exakt ausführen und gibt

$$J_2 = \frac{\Delta}{4\pi h a^2} \left(e^{-2\frac{a}{\hbar}\sqrt{2mw}} \left(1 + 2\frac{a}{\hbar}\sqrt{2mw} \right) - e^{-2\frac{a}{\hbar}\sqrt{2mW}} \left(1 + 2\frac{a}{\hbar}\sqrt{2mW} \right) \right). \quad (21.12)$$

¹ Man beachte, daß im ersten Integral v_x positiv sein muß (Strom von der Kathode zur Anode), im zweiten negativ.

Wird der Abstand a der beiden Metalle groß gegen die Wellenlänge eines Elektrons von der Energie w , $\lambda = \hbar/\sqrt{2mw}$, so ist in genügender Näherung

$$\left. \begin{aligned} J_2 &= \frac{\sqrt{2mw}}{\hbar^2 a} \cdot \Delta \cdot e^{-2\frac{a}{\hbar}\sqrt{2mw}} = \frac{1}{\hbar a \lambda} \cdot \Delta \cdot e^{-4\pi a/\lambda} \frac{\text{Elektronen}}{\text{cm}^2} \\ &= 3,88 \cdot 10^{11} \frac{\Delta}{a \lambda} \cdot 10^{-5,45 a/\lambda} \frac{\text{Amp}}{\text{cm}^2}, \end{aligned} \right\} \quad (21.13)$$

wenn Δ in Volt, a und λ in Ångström gemessen werden. Bei einer Austrittsarbeit $w = 3$ Volt ist z. B. $\lambda = 7$ Å, also

$$\Delta = 1,8 \cdot 10^{-11} a J_2 \cdot 10^{0,78 a} \text{ Volt},$$

J_2 ist (außer bei ganz kleinen Abständen a , bei denen der „Strombestandteil“ J_1 noch eine Rolle spielt) gleich dem Gesamtstrom J . Bei Abständen a von atomarer Größenordnung (2 bis 5 Å) ist der Widerstand der Kontaktstelle $\Omega = \Delta/J$ unmeßbar klein, bei etwa 10 Å beginnt er rasch zu steigen und erreicht bei 12 Å ein Ohm (wenn die Austrittsarbeit größer ist, schon etwas früher). Bis zu diesem Abstand gilt ungefähr das OHMSche Gesetz.

Wenn die beiden Metalle, welche die Kontaktstelle begrenzen, verschieden sind, insbesondere verschiedene Austrittsarbeit haben, ändert sich nichts Wesentliches. Insbesondere tritt keine Begünstigung des Stromes in einer bestimmten Richtung ein¹, da der Durchlässigkeitskoeffizient der Potentialschwelle in beiden Richtungen gleich ist. Quantitativ ändert sich natürlich der Widerstand der Kontaktstelle ein wenig, doch kann man in guter Annäherung einfach die *mittlere* Austrittsarbeit der beiden Metalle in unsere Formeln einsetzen, besonders bei etwas größeren Abständen der beiden Metalle.

c) Einfluß der Bildkraft. Die Bildkraft vermindert die Höhe der zu durchdringenden Potentialschwelle, erhöht also den Durchlässigkeitskoeffizienten bzw. vermindert den Widerstand des Kontaktes.

1. Bei sehr kleinem Abstand der Metalle tritt bei Berücksichtigung der Bildkraft nach der klassischen Elektrodynamik überhaupt keine Potentialschwelle auf. Um dies quantitativ zu verfolgen, muß man natürlich zunächst die Bildkraft berechnen, wenn sich ein Elektron zwischen zwei planparallelen Metallplatten befindet, deren Abstand a beträgt. Ist x der Abstand des Elektrons von einem Metall, so ergibt die klassische Elektrodynamik

$$\begin{aligned} B &= -\frac{e^2}{4} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{a} + \frac{1}{a+x} - \frac{1}{2a} + \dots + \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} + \frac{1}{2a-x} - \frac{1}{2a} + \dots \right) \\ &= -\frac{e^2}{2a} \left(\psi(1) - \frac{1}{2} \psi\left(\frac{x}{a}\right) - \frac{1}{2} \psi\left(1 - \frac{x}{a}\right) \right) \end{aligned}$$

mit

$$\psi(u) = \frac{1}{\Gamma(u)} \frac{d\Gamma(u)}{du}.$$

Das Maximum von B liegt bei $x = \frac{1}{2}a$ (Elektron in der Mitte beider Metalle), in der Umgebung des Maximums ist

$$B = -\frac{e^2}{a} \left(\lg 2 + \left(\frac{2x}{a} - 1\right)^2 \left(1 + \frac{1}{3^3} + \frac{1}{5^3} + \dots\right) \right) = -\frac{e^2}{a} \left(0,694 + \left(\frac{2x}{a} - 1\right)^2 \cdot 1,054 \right). \quad (21.14)$$

Solange also

$$\frac{e^2}{a} \lg 2 > W, \quad a < \frac{e^2 \lg 2}{W} = \frac{10}{W} \quad (W \text{ in Volt, } a \text{ in Ångström})$$

bleibt, ist die potentielle Energie im Zwischenraum nach der klassischen Elektrodynamik überall niedriger als im Metallinneren ($-W$). Wenn das Gitterpotential W also z. B. 15 Volt beträgt, können die Metalle um 0,7 Å voneinander entfernt werden, ohne daß überhaupt eine Potentialschwelle auftritt, ohne daß also irgendeine Änderung gegenüber vollkommener Berührung erfolgt. (Das gilt allerdings nur, wenn der klassische Ausdruck für die Bildkraft bis in beliebige Nähe der Metalloberfläche richtig ist, und das ist bekanntlich in Wirklichkeit nicht der Fall. Immerhin wird durch die Bildkraft, auch wenn man sie quantenmechanisch

¹ Vgl. dazu jedoch Abschnitt e.

berechnet, die Abnahme des Durchlässigkeitskoeffizienten bei geringer Entfernung der beiden Metalle auf jeden Fall stark verlangsamt.)

2. Mittlere Abstände. Der Abstand a sei zwar größer als $e^2 \lg 2/W$, jedoch kleiner als

$$a_0 = e^2 \lg 2/w = 10/w \quad (w \text{ Austrittsarbeit in Volt}). \quad (21.15)$$

Dann müssen zwar die langsameren Elektronen eine Potentialschwelle durchdringen, die schnelleren, für welche v_x nahezu $\sqrt{\frac{2}{m}} \zeta$ ist, gehen dagegen ungehindert über den Potentialberg fort. Es gilt:

$$\begin{cases} D(v_x) = 1 & \text{für } v_x > \sqrt{\frac{2}{m} \left(W - \frac{e^2}{a} \lg 2 \right)}, \\ D(v_x) \text{ nimmt exponentiell ab für } & v_x < \sqrt{\frac{2}{m} \left(W - \frac{e^2}{a} \lg 2 \right)}. \end{cases}$$

Einsetzen in (21.11) gibt

$$J_2 = 4\pi \frac{m}{h^3} \Delta \left(\frac{e^2}{a} \lg 2 - w \right). \quad (21.16)$$

Der Widerstand Δ/J nimmt also nicht exponentiell mit a zu, sondern nur wie $a/(a_0 - a)$, wo der kritische Abstand a_0 für $w = 3$ Volt etwa $3,3 \text{ \AA}$ beträgt. (Bei derartigen Abständen von der Metalloberfläche dürfte die Anwendung der klassischen Bildkrafttheorie bereits legitim sein.)

3. Größere Abstände. Erst für $a > a_0$ [vgl. (21.15)] beginnt der Durchlässigkeitskoeffizient der Kontaktstelle überhaupt merklich abzufallen. Er ist (vgl. Ziff. 19)

$$D(v_x) = e^{-\frac{\sqrt{8m}}{h} \int dx \sqrt{W + B - \frac{m}{2} v_x^2}},$$

wobei das Integral über das Gebiet zu erstrecken ist, in welchem der Ausdruck unter der Wurzel positiv ist. Approximiert man diesen Ausdruck durch eine quadratische Funktion

$$Q = W - \frac{e^2}{a} \lg 2 - \frac{m}{2} v_x^2 - c \left(x - \frac{a}{2} \right)^2,$$

welche die gleichen Nullstellen und das gleiche Maximum hat wie der Wurzelausdruck selbst, so erhält man

$$D = \exp \left[-\frac{\pi}{2h} \sqrt{2m} \left(a - \frac{e^2}{2W - m v_x^2} \right) \sqrt{W - \frac{1}{2} m v_x^2 - \frac{e^2}{a} \lg 2} \right], \quad (21.17)$$

und für den Strom ergibt sich anstatt (21.13)

$$J = \frac{4}{\pi} \frac{\sqrt{2mw}}{h^2 a} \cdot \Delta \cdot e^{-\frac{\pi a}{2h} \sqrt{2mw} \sqrt{1 - \frac{e^2}{aw} \lg 2} \left(1 - \frac{e^2}{2aw} \right)}. \quad (21.18)$$

Der Widerstand $\Omega = \Delta/J$ wird gleich 1 Ohm, wenn der Abstand $a = \text{ca. } 20 \text{ \AA}$ ist (anstatt 12 \AA ohne Bildkraft)¹.

d) Widerstand bei sehr großem Abstand der Metalle. Die Potentialdifferenz Δ wird in diesem Fall, wie schon in Abschnitt a bemerkt, so groß, daß nur noch Elektronen in der Stromrichtung vom einen Metall zum anderen gehen. Die Stärke des Stroms ist ebenso groß, wie wenn ein homogenes Feld der Stärke $F = \Delta/a$ wirken würde. Nach Tabelle 4 (S. 441) ist zur Erzielung eines Stroms von 1 Amp je nach der Austrittsarbeit ein Feld von ca. 8 bis 30 Millionen Volt/cm erforderlich, also ist die Potentialdifferenz an der Kontaktstelle

$$\Delta = 0,08 \text{ bis } 0,3 a, \quad (21.19)$$

wenn a in Ångström gemessen wird und Δ in Volt.

¹ Allerdings kommt der Durchlässigkeitskoeffizient etwas zu groß heraus, wenn man die quadratische Funktion Q statt des richtigen Wurzelausdrucks setzt. Besser setzt man in (21.18) etwa 3,5 bis 3,7, anstatt π , dann wird für $a = \text{ca. } 18 \text{ \AA}$ der Widerstand 1 Ohm erreicht.

Bei einer Änderung des Stroms auf das Zehnfache ändert sich die nötige Potentialdifferenz (vgl. Tab. 4) um etwa 10%, das OHMSche Gesetz gilt also keineswegs.

e) Detektorwirkung¹. Wir haben bisher angenommen, daß die beiden aneinandergrenzenden Substanzen einen genügenden Vorrat von Leitungselektronen besitzen, also Metalle sind. Unter diesen Umständen ist der Strom, der bei gegebener Potentialdifferenz Δ zwischen den Metallen² vom einen zum anderen fließt, praktisch unabhängig davon, welches von beiden Anode ist und welches Kathode. Der Strom wird also durch die Kontaktstelle nicht gerichtet.

Anders, wenn eine der beiden Substanzen ein Halbleiter ist: Bei Halbleitern befinden sich (vgl. Ziff. 17) die weitaus meisten Elektronen in „abgeschlossenen Schalen“, nur ein geringer, mit der Temperatur wachsender Bruchteil ist „frei“ (befindet sich im obersten, un abgeschlossenen Energieband) und kann an der Leitung teilnehmen. Ausschließlich dieser Bruchteil ist auch nur befähigt, in ein angrenzendes Metall überzutreten: Wenn also die potentielle Energie der Elektronen im Halbleiter erhöht wird, so tritt dadurch nur eine sehr begrenzte Steigerung des Stromes vom Halbleiter zum Metall ein: Dieser kann höchstens gleich der Anzahl „freier“ Elektronen pro Volumeinheit mal deren Geschwindigkeit werden, und das ist, besonders bei tiefen Temperaturen, ein verhältnismäßig kleiner Strom. Beim umgekehrten Übergang vom Metall in den Halbleiter wäre dagegen der Sättigungsstrom wegen der großen Anzahl „freier“ Elektronen im Metall außerordentlich groß und wird in praxi nie erreicht.

Wir kommen zur quantitativen Rechnung. Wir wissen aus Ziff. 17, daß bei Halbleitern die Grenzenergie der Fermiverteilung im allgemeinen etwa in der Mitte zwischen zwei Energiebändern liegt. Wir setzen die Grenzenergie willkürlich gleich 0, E_1 sei die Energie des unteren Randes des nächsthöheren Bandes. Dann ist die Verteilung der Elektronen auf dieses höhere Band praktisch die MAXWELLSche, d. h. die Wahrscheinlichkeit der Besetzung eines Zustands, dessen Energie um E höher liegt als der untere Rand des Bandes, ist nahezu

$$f_1 = e^{-(E_1 + E)/kT} \quad (21.20)$$

vorausgesetzt, daß $E_1 \gg kT$. Wir brauchen uns wegen des raschen Abfalls der Verteilungsfunktion mit steigender Energie bloß um die untersten Teile des Energiebandes kümmern. Dort wird die Energie bei kubischer Gitterstruktur dargestellt durch

$$E = \omega_1(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (21.21)$$

wo ω_1 eine Konstante ist. Die Anzahl Quantenzustände pro Energieintervall ist

$$N(E)dE = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{2\pi}{\omega_1^{3/2}} \sqrt{E} dE. \quad (21.22)$$

Die Anzahl Elektronen, die pro Zeiteinheit durch die Flächeneinheit vom Halbleiter ins Metall (Abb. 39) übertreten, ist

$$J_1 = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk_x \int_{-\infty}^\infty dk_y \int_{-\infty}^\infty dk_z e^{-[E_1 + \omega_1(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)]/kT} \cdot D(k_x) \frac{2\omega_1 k_x}{\hbar}. \quad (21.23)$$

Wenn die Grenzenergie der Fermiverteilung im Metall den gleichen Wert hat wie im Halbleiter, so muß der Strom vom Metall in den Halbleiter J_2 nach unseren

¹ J. FRENKEL, Wave Mechanics, S. 249.

² Wenn die Grenzenergie der Fermiverteilung in beiden Metallen die gleiche ist, soll die Potentialdifferenz nach wie vor Null heißen.

allgemeinen Sätzen (Ziff. 20) genau so groß sein wie J_1^* . Ist die potentielle Energie der Elektronen im Metall um Δ höher, so wird

$$J_2 = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk_x \int_{-\infty}^\infty dk_y \int_{-\infty}^\infty dk_z e^{-[E_1 - \Delta + \omega_1(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)]/kT} \cdot D(k_x) \frac{2\omega_1 k_x}{\hbar} \quad (21.24)$$

$$= J_1 e^{\Delta/kT}.$$

Es ergibt sich ein resultierender Strom vom Metall zum Halbleiter

$$J = J_1 (e^{\Delta/kT} - 1). \quad (21.25)$$

Ist umgekehrt die potentielle Energie im Metall *niedriger* als im Halbleiter, so findet man einen Strom in umgekehrter Richtung von der Größe

$$J' = J_1 (1 - e^{-\Delta/kT}). \quad (21,25a)$$

J_1' stimmt nicht genau mit J_1 überein, weil der Durchlässigkeitskoeffizient des Kontakts davon abhängt, ob das Potential vom Halbleiter zum Metall steigt oder fällt. Abb. 39 erläutert die Verhältnisse: Da wir die FERMI'sche Grenzenergie im Halbleiter gleich Null gesetzt haben, ist die potentielle Energie eines Elektrons im Vakuum nahe der Oberfläche des Halbleiters w_1 (Austrittsarbeit des Halbleiters). Die Grenzenergie im Metall ist nach Voraussetzung Δ , die potentielle Energie nahe der Oberfläche also $w_2 + \Delta$. Beträgt die Gesamtenergie eines Elektrons nun E_1 (unterer Rand des oberen Energiebandes im Halbleiter), so ist der Durchlässigkeitskoeffizient des Kontakts bei Absehung von der Bildkraft

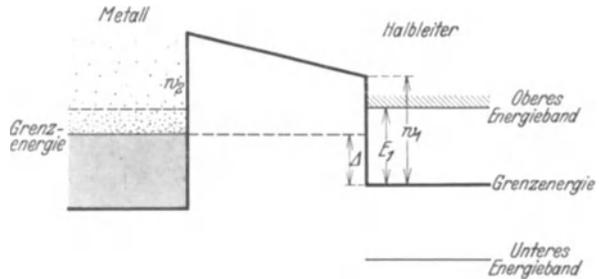


Abb. 39. Detektorwirkung. Dick ausgezogen: Potentialverlauf. Δ = Kontaktpotentialdifferenz. Der Strom fließt vom Metall (links) zum Halbleiter (rechts). Nur die Elektronen oberhalb der gestrichelten Linie links können übertreten. Die Dichte der Punkte links soll der Besetzungszahl der Zustände proportional sein.

$$D(0) = e \left. \begin{aligned} & -2 \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_0^a dx \sqrt{w_1 - E_1 + (w_2 + \Delta - w_1) \frac{x}{a}} - 2 \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} a \left(\frac{1}{2} \sqrt{w_1 - E_1} + \frac{1}{2} \sqrt{w_2 + \Delta - E_1} \right) \\ & \approx D_0 e^{-\sqrt{\frac{m}{2(w_2 - E_1)}} \frac{\Delta}{\hbar} a}, \end{aligned} \right\} \quad (21.26)$$

mit
$$D_0 = e^{-\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} a (\sqrt{w_1 - E_1} + \sqrt{w_2 - E_1})}. \quad (21.26a)$$

Also ist

$$J_1' = J_1 e^{\sqrt{\frac{2m}{w_2 - E_1}} \frac{\Delta}{\hbar} a} \quad (21.27)$$

und

$$J/J' = e^{\Delta \left(\frac{1}{kT} - \frac{a}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{w_2 - E_1}} \right)} = e^{\frac{\Delta}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}, \quad (21.28)$$

wo

$$T_0 = \frac{\hbar}{a k} \sqrt{\frac{w_2 - E_1}{2m}} \quad (21.28a)$$

im allgemeinen sehr groß ist; z. B. wird für $a = 10^{-7}$ cm und $w_2 - E_1 = 1$ Volt $T_0 = 2200^\circ$.

Der Strom vom Metall zum Halbleiter ist also nahezu im Verhältnis $e^{\Delta/kT}$ größer als umgekehrt, der Strom hat eine ausgesprochene Vorzugsrichtung. Diese Vorzugsrichtung wird noch begünstigt durch den Umstand, daß die

* Das sieht auf den ersten Blick unmöglich aus, man erwartet $J_2 \gg J_1$. Daß $J_1 = J_2$ ist, liegt daran, daß der Durchlässigkeitskoeffizient der Kontaktstelle in der Richtung Metall-Halbleiter Null wird, wenn die Energie des Elektrons kleiner als $E_1 + \omega_1(k_y^2 + k_z^2)$ ist, weil dann der betreffende Quantenzustand im Halbleiter nicht existenzfähig ist. Für $E > E_1 + \omega_1(k_y^2 + k_z^2)$ ist der Durchlässigkeitskoeffizient in beiden Richtungen der gleiche.

Potentialdifferenz Δ zwischen Halbleiter und Metall viel größer sein muß, als sie (bei gleichem Abstand der Leiter voneinander zur Erzielung des gleichen Stromes) bei zwei Metallen sein müßte. Das liegt wieder daran, daß nur ganz wenige Elektronen überhaupt im oberen Energieband des Halbleiters vorhanden sind. Ausrechnung von (21.23) gibt

$$J_1 = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \pi \frac{(\hbar T)^2}{\hbar \omega_1} D_0 e^{-\frac{1}{2} \frac{\Delta}{kT_0} - \frac{E_1}{kT}} = \frac{2\pi m^* \hbar^2 T^2}{\hbar^3} D_0 e^{-\frac{E_1}{kT} - \frac{1}{2} \frac{\Delta}{kT_0}}, \quad (21.29)$$

wenn $\omega_1 = \hbar^2/8\pi^2 m^*$ gesetzt wird. Mit $m^* = 2 \cdot 10^{-27}$ g, $E_1 = 1$ Volt und $T = 300^\circ$ wird der Strom

$$J_1 = 2 \cdot 10^{-10} D_0 \cdot e^{-\frac{\Delta}{2kT_0}} \text{ Amp/cm}^2. \quad (21.30)$$

Der Faktor $e^{-E_1/kT}$ reduziert demnach den Strom Halbleiter-Metall auf ein Minimum. *Ein nennenswerter Strom vom Halbleiter zum Metall kann selbst dann nicht fließen, wenn der Kontakt alle Elektronen durchläßt* ($D_0 = 1$). Die Übergangsstelle läßt praktisch überhaupt *nur* einen (Elektronen-) Strom vom Metall zum Halbleiter durch, und auch dieser ist bloß nennenswert, wenn Δ von der Größenordnung E_1 wird, wenn also die Grenzenergie der Fermiverteilung im Metall etwa übereinstimmt mit der unteren Grenze des schwachbesetzten Energiebandes im Halbleiter. Weniger extrem sind die Verhältnisse, wenn E_1 sehr klein, etwa gleich $1/2$ Volt ist, dann wird

$$J_1 = 0,05 \cdot D_0 e^{-\frac{1}{2} \Delta/kT_0} \frac{\text{Amp}}{\text{cm}^2}, \quad (21.34)$$

d. h. ein Strom vom Halbleiter zum Metall ist dann bei inniger Berührung möglich. Bei einigermaßen großem Abstand von Metall und Halbleiter (kleinem Durchlässigkeitskoeffizienten) kann aber auch hier nur ein Strom vom Metall zum Halbleiter übergehen, und zwar muß $\Delta \gg kT$ sein.

Wir haben bisher noch vergessen, daß auch die unbesetzten Zustände am oberen Rande des nächsttieferen, fast vollbesetzten Energiebandes des Halbleiters zur Leitfähigkeit beitragen. Auf den ersten Blick scheint es, als ob die Mitberücksichtigung dieser Zustände den eben besprochenen Detektoreffekt vollkommen wieder aufheben würde. Dies wäre aber nur dann der Fall, wenn der Durchlässigkeitskoeffizient für die betreffenden Elektronen derselbe wäre wie für die Elektronen am unteren Rande des oberen Bandes. In Wirklichkeit ist er viel kleiner als für die letzteren, sobald die Entfernung zwischen Metall und Halbleiter wenigstens etwa 5 \AA beträgt. Dadurch wird der Beitrag dieser Zustände tiefer Energie zum übergehenden Strom sehr stark reduziert und die Detektorwirkung bleibt erhalten.

b) Strahlungsvorgänge.

22. Allgemeines über die Absorption von Metallen. a) Berechnung des Absorptionskoeffizienten. Auf ein Metall falle eine Lichtwelle mit dem Vektorpotential

$$\mathfrak{A} = A_x = \frac{c \cdot F}{2\pi\nu} \cos 2\pi\nu \left(t - \frac{nz}{c}\right), \quad A_y = A_z = 0. \quad (22.1)$$

Die Welle pflanzt sich in der z -Richtung fort, ihr elektrischer Vektor schwingt in der x -Richtung, n ist der Brechungsindex des Metalls für Licht von der Frequenz ν . Die Lichtwelle regt Elektronen zu höheren Energieniveaus an und wird dabei absorbiert.

Um die Wahrscheinlichkeit eines Absorptionsprozesses zu berechnen, gehen wir aus von der zeitabhängigen Schrödingergleichung für ein Elektron im Metall unter dem Einfluß der Lichtwelle:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V\psi + \frac{e\hbar}{mc i} (\mathfrak{A}, \text{grad} \psi). \quad (22.2)$$

Bei Abwesenheit der Lichtwelle wird die Schrödingergleichung durch die Eigenfunktionen der Metallelektronen gelöst:

$$\psi_{n\mathfrak{f}} = G^{-3/2} u_{n\mathfrak{f}}(\mathfrak{r}) e^{i(\mathfrak{f}, \mathfrak{r}) - \frac{i}{\hbar} E_n(\mathfrak{f}) t}. \quad (22.3)$$

Dabei soll \mathfrak{f} die „reduzierte“ Wellenzahl sein (Ziff. 8c), $E_n(\mathfrak{f})$ der n te der zur Wellenzahl \mathfrak{f} gehörigen Eigenwerte; die Funktion $u_{n\mathfrak{f}}(\mathfrak{r})$ hat die Periodizität des Metallgitters und ist pro Elementarzelle normiert, während ψ in einem „Grundgebiet“ normiert ist, welches G^3 Elementarzellen enthält. Die Komponenten des Ausbreitungsvektors \mathfrak{f} müssen die Form haben

$$k_1 = \frac{2\pi}{G a_1} \kappa_1, \quad k_2 = \frac{2\pi}{G a_2} \kappa_2, \quad k_3 = \frac{2\pi}{G a_3} \kappa_3, \quad (22.4)$$

(Periodizitätsbedingung), wobei a_1, a_2, a_3 die Längen der drei Kristallachsen sind und $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$ ganze Zahlen.

Die Lösung der Schrödingergleichung (22.2) kann in bekannter Weise nach den Eigenfunktionen der Metallelektronen ohne Lichtwelle entwickelt werden:

$$\psi = \sum_{n\mathfrak{f}} a_{n\mathfrak{f}}(t) \psi_{n\mathfrak{f}}(\mathfrak{r}). \quad (22.5)$$

Nehmen wir an, daß zur Zeit Null nur der Zustand n, \mathfrak{f} angeregt war:

$$a_{n\mathfrak{f}}(0) = 1, \quad a_{n'\mathfrak{f}'} = 0, \quad \text{wenn } n' \neq n \text{ oder } \mathfrak{f}' \neq \mathfrak{f}, \quad (22.6)$$

so berechnet sich die Wahrscheinlichkeit dafür, daß zur Zeit t der Zustand n', \mathfrak{f}' angeregt ist, nach bekannten Methoden der Störungstheorie (DIRAC) zu

$$\left. \begin{aligned} |a_{n'\mathfrak{f}'}(t)|^2 = & \left(\frac{eF}{4\pi m\nu} \right)^2 \cdot G^{-6} \left| \int e^{i\left(\mathfrak{f}' + \frac{2\pi n\nu}{c}\mathfrak{z} - \mathfrak{f}, \mathfrak{r}\right)} u_{n'\mathfrak{f}'}^* \left(\frac{\partial u_{n\mathfrak{f}}}{\partial x} + i k_x u_{n\mathfrak{f}} \right) d\mathfrak{r} \right|^2 \\ & \cdot \frac{1 - \cos 2\pi \left(\nu - \frac{E_{n'} - E_n}{h} \right) t}{(2\pi)^2 \left(\nu - \frac{E_{n'} - E_n}{h} \right)^2}. \end{aligned} \right\} \quad (22.7)$$

Dabei ist \mathfrak{z} ein Einheitsvektor in der Fortpflanzungsrichtung der Lichtwelle. Die Integration in dem Matrixelement

$$M_{n'\mathfrak{f}'}^{n\mathfrak{f}} = G^{-3} \int e^{i\left(\mathfrak{f}' + \frac{2\pi n\nu}{c}\mathfrak{z} - \mathfrak{f}, \mathfrak{r}\right)} u_{n'\mathfrak{f}'}^* \left(\frac{\partial u_{n\mathfrak{f}}}{\partial x} + i k_x u_{n\mathfrak{f}} \right) d\mathfrak{r} \quad (22.8)$$

ist über das „Grundgebiet“ von G^3 Elementarzellen zu erstrecken. Wegen der Größe des Grundgebietes bedeutet es keine Einschränkung der Allgemeinheit, wenn wir annehmen, daß die Komponenten des Ausbreitungsvektors der Lichtwelle, $\frac{2\pi\nu n}{c}\mathfrak{z}$, in Richtung der drei Kristallachsen die Form $\frac{2\pi}{G a_1} \lambda_1, \frac{2\pi}{G a_2} \lambda_2, \frac{2\pi}{G a_3} \lambda_3$ mit ganzzahligen $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$ haben. Wir können ferner das Integral über das Grundgebiet (22.8) ersetzen durch eine Summe von Integralen über die einzelnen Elementarzellen, indem wir den Ortsvektor \mathfrak{r} zerlegen in den Ortsvektor des nächstbenachbarten Gitterpunkts, \mathfrak{n} , und die Entfernung des Punktes \mathfrak{r} vom Gitterpunkt, $\mathfrak{r}' = \mathfrak{r} - \mathfrak{n}$. Beachtet man dann, daß die Funktionen u die Periodizität des Gitters haben, so wird

$$\left. \begin{aligned} M_{n'\mathfrak{f}'}^{n\mathfrak{f}} = & G^{-3} \int e^{i\left(\mathfrak{f}' + \frac{2\pi n\nu}{c}\mathfrak{z} - \mathfrak{f}, \mathfrak{r}'\right)} \cdot u_{n'\mathfrak{f}'}^*(\mathfrak{r}') \left[\frac{\partial u_{n\mathfrak{f}}}{\partial x} + i k_x u_{n\mathfrak{f}} \right] d\mathfrak{r}_0 \\ & \cdot \sum_{\mathfrak{n}} e^{i\left(\mathfrak{f}' + \frac{2\pi\nu n}{c}\mathfrak{z} - \mathfrak{f}, \mathfrak{n}\right)}, \end{aligned} \right\} \quad (22.9)$$

wobei das erste Integral nur mehr über die Elementarzelle Null geht, während in der Summe \mathfrak{n} alle Gitterpunkte des Grundgebiets durchläuft. Man sieht unmittelbar, daß der Wert der Summe Null ist, außer wenn

$$\mathfrak{f}' = \mathfrak{f} + \frac{2\pi\nu n}{c}\mathfrak{z} (+ 2\pi\mathfrak{g}) \quad (22.10)$$

ist, wo \mathfrak{g} ein Vektor im reziproken Gitter ist.

Es muß also der reduzierte Ausbreitungsvektor des Elektrons nach der Lichtabsorption gleich dem Ausbreitungsvektor vor der Absorption plus demjenigen des absorbierten Lichtes sein (evtl. bis auf einen Vektor im reziproken Gitter). Bei Erfüllung dieser Bedingung ist der Wert der Summe in (22.9) G^3 , also

$$M_{n\mathfrak{f}}^{n'\mathfrak{f}'} = \int u_{n'\mathfrak{v}}^*(\mathfrak{r}') \left[\frac{\partial u_{n\mathfrak{f}}}{\partial x} + i k_x u_{n\mathfrak{f}} \right] d\tau_0, \quad (22.11)$$

wenn, wie im allgemeinen der Fall, der Vektor g in (22.10) verschwindet. Für sichtbares und ultraviolettes Licht ist nun die Wellenzahl $\frac{2\pi\nu n}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$ der Lichtwelle von der Größenordnung 10^4 bis 10^5 cm^{-1} , während die Wellenzahl k der Elektronen von der Größenordnung des reziproken Atomabstands, also 10^8 cm^{-1} , ist. Man kann also sagen, daß die Wellenzahl des Elektrons bei der Absorption praktisch ungeändert bleiben muß. [Das zweite Glied in (22.11) verschwindet dann, da $u_{n'\mathfrak{v}}$ und $u_{n\mathfrak{f}}$ orthogonal sind.] Erst bei der Absorption von Röntgenstrahlen wird das anders.

Damit Absorption eintritt, muß aber außer der Interferenzbedingung (22.10) auch der Energiesatz

$$E_{n'} = E_n + h\nu \quad (22.12)$$

befriedigt (oder mindestens nahezu befriedigt) sein, denn nur dann hat der in (22.7) eingehende zeitabhängige Faktor $\Omega(E + h\nu - E')$ einen beträchtlichen Wert. Dabei ist definiert

$$\Omega(x) = 2 \cdot \frac{1 - \cos \frac{x}{\hbar} t}{\left(\frac{x}{\hbar}\right)^2}. \quad (22.13)$$

Nun interessiert uns nicht die Wahrscheinlichkeit eines einzelnen Absorptionsprozesses, sondern die Gesamtabsorption. Um diese zu erhalten, haben wir (22.7) über alle Zustände \mathfrak{f} zu summieren, für welche der Energiesatz

$$W(\mathfrak{f}) = E_{n'} \left(\mathfrak{f} + \frac{2\pi n\nu}{c} \mathfrak{f} \right) - E_n(\mathfrak{f}) = h\nu \quad (22.14)$$

nahezu erfüllt ist. Um die in Frage kommenden Zustände besser übersehen zu können, zeichnen wir im Raume der Wellenzahlen $\xi = a_1 k_1$, $\eta = a_2 k_2$, $\zeta = a_3 k_3$ die Flächen, auf denen die Energiedifferenz $W(\mathfrak{f})$ konstant ist, insbesondere diejenige, auf der $W(\mathfrak{f})$ gerade den Wert $h\nu$ hat.

Auf dieser Fläche führen wir orthogonale Koordinaten u, v ein sowie eine dritte Koordinate w in der Richtung senkrecht zur Fläche. Nun befinden sich in einem Volumen $(2\pi/G)^3$ des Wellenzahlraumes gerade zwei (Spin!) der durch (22.4) charakterisierten Quantenzustände. Die Gesamtzahl der Absorptionsprozesse in unserem Metallstück beträgt also

$$A' = 2 \int |a_{n'\mathfrak{v}}(\mathfrak{f})|^2 du dv dw \left(\frac{G}{2\pi} \right)^3, \quad (22.15)$$

wobei das Integral über die Umgebung unserer Fläche, also über ein kleines Gebiet der Koordinate w zu erstrecken ist. Beachten wir nun, daß für alle w , für welche $\Omega(W - h\nu)$ beträchtlich ist,

$$E' - E - h\nu = W - h\nu = |\text{grad } W| w \quad (22.16)$$

gilt, so können wir die Integration nach w ausführen und erhalten

$$A' = 2 \left(\frac{G}{2\pi} \right)^3 \left(\frac{eF}{4\pi m\nu} \right)^2 \cdot \int \frac{|M(\mathfrak{f})|^2}{|\text{grad } W|} d\sigma dt$$

für die Anzahl Absorptionsprozesse in einem Metallstück mit G^3 Atomen während der Zeit t .

Also ist

$$A = 2 \frac{N h}{(2\pi)^3} \left(\frac{e F}{4\pi m \nu} \right)^2 \int \frac{|M|^2}{|\text{grad } W|} d\sigma \quad (22.17)$$

die Anzahl der Absorptionsprozesse pro cm^3 und sec, wenn N die Anzahl Atome pro cm^3 bedeutet. Das Integral geht über die Fläche $W = h\nu$ im Wellenzahlraum, das Matrixelement M und der Gradient der Energiedifferenz W variieren auf dieser Fläche von Punkt zu Punkt.

Wir berechnen noch den Absorptionskoeffizienten κ : Der POYNTINGSche Energiestrom der einfallenden Strahlung beträgt $J = \frac{cn}{8\pi} \cdot \frac{F^2}{h\nu}$ Quanten pro sec und cm^2 , so daß der Absorptionskoeffizient

$$\kappa = \frac{A}{J} = \frac{N e^2 \hbar^2}{2\pi^2 m^2 c \nu n} \cdot \int \frac{|M|^2}{|\text{grad } W|} d\sigma = \frac{\rho}{A} \cdot 87 \cdot \lambda_i \cdot \int \frac{|M|^2}{|\text{grad } W|} d\sigma \quad (22.18)$$

wird, wo ρ die Dichte und A das Atomgewicht des absorbierenden Metalls und λ_i die Wellenlänge des Lichts im Metallinnern in Ångström ist, während die Energiedifferenz W und das Matrixelement M (Übergangswahrscheinlichkeit) in atomaren Einheiten (e^2/a_0 bzw. $1/a_0$, $a_0 =$ Wasserstoffradius) zu messen sind und κ in cm^{-1} .

Die Formel (22.18) gewinnt an Klarheit, wenn man sie ein wenig schematischer schreibt. Wir wollen uns für ein Metallstück vom Volum 1 cm^3 sämtliche Energiedifferenzen zwischen je zwei Zuständen gleicher Wellenzahl der Größe nach geordnet denken und die Anzahl der Energiedifferenzen zwischen $h\nu$ und $h(\nu + d\nu)$ mit $h\gamma(\nu) d\nu$ bezeichnen. $\overline{|M|^2(\nu)}$ sei der Mittelwert von $|M|^2$ über alle diese Übergänge. Dann ist

$$\gamma(\nu) \overline{|M|^2(\nu)} = \frac{N}{(2\pi)^3} \int \frac{|M|^2}{|\text{grad } W|} d\sigma,$$

folglich

$$\kappa = \frac{1}{n\nu} \cdot \frac{1}{\pi c} \cdot \left(\frac{e\hbar}{m} \right)^2 \gamma(\nu) \overline{|M|^2(\nu)}. \quad (22.19)$$

b) Allgemeine Struktur des Absorptionsspektrums. Die Absorption von Licht kann natürlich nur dann stattfinden, wenn das untere (Ausgangs-) Niveau von einem Elektron besetzt, das obere (End-) Niveau unbesetzt ist.

Es zeigt sich nun zunächst, daß ein Übergang zwischen zwei Zuständen des gleichen Energiebands durch einen Absorptionsprozeß *nicht möglich* ist. Betrachten wir nämlich zwei Zustände $(\hbar k_x, \hbar k_y, \hbar k_z)$ und $(\hbar k_x, \hbar k_y, \hbar k_z + \Delta \hbar k_z)$ des gleichen Bandes, so unterscheidet sich deren Energie um den Betrag

$$\Delta E = \frac{\partial E}{\partial \hbar k_z} \cdot \Delta \hbar k_z = \hbar v_z \cdot \Delta \hbar k_z, \quad (22.20)$$

wo v_z die Geschwindigkeit des Elektrons in der z -Richtung ist. Nun muß nach den Interferenzbedingungen (22.10), (22.14) die Frequenz des Lichtes den Bedingungen

$$\frac{2\pi\nu n}{c} = \Delta \hbar k_z, \quad \text{also} \quad \nu = \frac{c}{2\pi n} \Delta \hbar k_z, \quad (22.21)$$

und

$$\nu = \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{v_z}{2\pi} \Delta \hbar k_z \quad (22.22)$$

gleichzeitig genügen, was wegen $v_z \ll c$ offenbar unmöglich ist.

Die wichtigste Aussage, die sich rein theoretisch über das Absorptionsspektrum machen läßt, ist die, daß die Absorption stets erst bei höheren Frequenzen, jenseits einer Grenzfrequenz ν_0 , einsetzen kann¹. Damit es nämlich

¹ Wir sprechen dabei von der „eigentlichen“ Absorption, für die wir im vorigen Abschnitt die Formeln abgeleitet haben. Bei dieser Absorption springt ein Elektron in ein anderes Energieband. Davon zu unterscheiden ist die „klassische“ Absorption, die wesentlich durch die Leitfähigkeit bedingt wird (Ziff. 52), und die Absorption, bei der außer einem Elektron auch Gitterschwingungen mit angeregt werden (Ziff. 53).

möglich wäre, daß Licht von der Frequenz Null absorbiert wird, müßten zwei Zustände existieren:

- (1) deren Energie gleich (bzw. fast gleich) ist,
- (2) von denen der eine besetzt ist, der andere unbesetzt,
- (3) welche die gleiche Wellenzahl haben,
- (4) welche verschiedenen Energiebändern angehören.

Um diese Bedingungen zu erfüllen, muß man vor allem verlangen, daß Zustände mit einer Energie nahe gleich der FERMISchen Grenzenergie nicht bloß in einem, sondern in mindestens zwei Energiebändern vorkommen, mit anderen Worten, daß es nicht bloß ein „höchstes besetztes Energieband“ gibt, sondern mindestens zwei sich überdeckende. Diese Überdeckung müßte aber weiterhin derart erfolgen, daß für gewisse Wellenzahlen f die zu den beiden Bändern gehörigen Eigenwerte $E_1(f)$ und $E_2(f)$ gleich sind („ideale Überdeckung“).

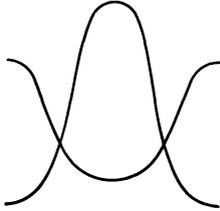


Abb. 40 a.
Schnitt zweier Energiekurven (wellenmechanisch nicht gestattet, vgl. Abb. 40 b). Abszisse: Wellenzahl, Ordinate: Energie.

Was das bedeutet, erkennt man am besten am ein-dimensionalen Fall: Wir denken uns die Kurven der Energie als Funktion der reduzierten Wellenzahl gezeichnet, jedem Energieband entspricht eine Kurve.

Dann müssen sich, damit Licht von der Frequenz Null absorbiert werden kann, zwei der Kurven schneiden (Abb. 40a) und zudem muß die Energie des „Schnittpunktes“ nahezu gleich der Grenzenergie ζ sein. Schon das erste — der Schnitt der Kurven — ist aber bekanntlich unmöglich: Wenn irgendeine noch so kleine „Wechselwirkung“ zwischen den Energiebändern vorhanden ist, müssen die Kurven aneinander vorbeigehen, wie es Abb. 40b zeigt.

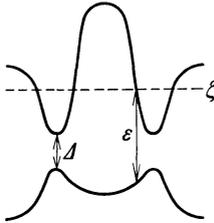


Abb. 40 b.
Verlauf der Energiekurven der Abb. 40 a unter dem Einfluß der Wechselwirkung zwischen den beiden Energiebändern. Statt sich zu schneiden, gehen die Kurven aneinander vorbei, vertauschen also sozusagen ihre Endstücke an beiden Seiten. Δ = minimaler Abstand, ϵ = minimale absorbierbare Energie, ζ = FERMISCHE Grenzenergie.

Die kleinste absorbierbare Frequenz wäre dann $\nu_0 = \Delta/h$, wo Δ der Minimalabstand der beiden Energiekurven ist. Dabei ist aber die Bedingung (2) noch nicht berücksichtigt, und diese wird in den meisten Fällen die Absorption der Frequenz Δ/h verhindern. Denn im allgemeinen wird, wie in Abb. 40b gezeichnet, die Grenzenergie ζ wesentlich über (oder unter) der Energie liegen, bei der sich die Kurven E_1 und E_2 maximal nähern. Die minimale absorbierbare Frequenz ist dann $\nu_0 = \epsilon/h$, dabei ist ϵ (vgl. Abb. 40b) die Energiedifferenz zwischen demjenigen Zustand des oberen Energiebandes, dessen Energie gleich der Grenzenergie ist, und dem Zustand gleicher Wellenzahl im unteren Band. ϵ wird im allgemeinen nicht besonders klein sein.

Beim dreidimensionalen Fall ist die Bedingung (2) nicht ganz so scharf wie im eindimensionalen: Nehmen wir einmal an, zwei Energiebänder hätten keine Wechselwirkung und es gäbe Wellenzahlen f , für welche $E_1(f) = E_2(f)$. Dann werden diese f 's im Wellenzahlraum auf einer Fläche liegen, welche sicher nicht gerade mit einer Fläche $E = \text{konst.}$ zusammenfallen wird: Wenn also im Dreidimensionalen überhaupt eine „ideale Überdeckung“ zweier Energiebänder stattfindet, so gibt es innerhalb eines ganzen Energiebereiches Paare von Zuständen, die bezüglich Energie und Wellenzahl übereinstimmen. In diesem Energiebereich kann dann natürlich auch die Grenzenergie ζ liegen. Als Hauptgrund für die endliche langwellige Grenze der Absorption bleibt also im dreidimensionalen Fall die Wechselwirkung zwischen den Bändern, die eine ideale Überdeckung überhaupt nicht zuläßt.

Die langwellige Grenze selbst kann nun sehr verschiedene Bedeutung haben: Einen Fall haben wir an Hand von Abb. 40b diskutiert. Ein anderer Fall ist

das in Abb. 41 a (wieder im Eindimensionalen) dargestellte Energiespektrum, wo sich das oberste besetzte Band überhaupt mit keinem anderen überdeckt: Hier ist $h\nu_0$ gleich der Energiedifferenz zwischen dem (einigen) Zustand mit der FERMI'schen Grenzenergie und dem nächsthöheren Zustand mit derselben (reduzierten) Wellenzahl. Sowohl im Beispiel der Abb. 40 b wie in Abb. 41 a besaß entweder der Anfangs- oder der Endzustand des Absorptionsprozesses die Energie ζ (Grenzenergie). Dies ist aber nicht allgemein die Regel: Bei der in Abb. 41 b dargestellten Struktur des Energiespektrums z. B. wird die geringstmögliche Frequenz absorbiert, wenn ein Elektron der Wellenzahl Null aus dem obersten besetzten in das erste unbesetzte Energieband übergeht.

Die Termstruktur der Abb. 41 b ist z. B. bei gebundenen Elektronen realisiert, wenn das untere Energieband der *K*-Schale, das erste unbesetzte der *LI*-Schale entspricht (vgl. Ziff. 13 c und Abb. 30 a): In diesen beiden Energiebändern gehört zum Ausbreitungsvektor Null die kleinste Energie, und mit wachsendem Ausbreitungsvektor steigt die Energie im *LI*-Band stärker als im *K*-Band. Vermutlich wird diese Termstruktur aber auch in anderen Fällen realisiert sein.

Diese Beispiele zeigen, daß man recht vorsichtig sein muß mit der Deutung der langwelligeren Absorptionsgrenze der Metalle¹. Nach kurzen Wellen

schließen sich dann — so erwarten wir theoretisch — an die Absorptionsgrenze mehr oder weniger breite Absorptionsbanden an, die durch Lücken größerer Durchlässigkeit getrennt sein oder auch ineinander übergehen können.

c) Vergleich mit dem Experiment. Diese Voraussage wird durch das Experiment vollkommen bestätigt. Dabei ist allerdings — wie besonders FRÖHLICH betont hat — vor allem notwendig, aus dem Experiment eine Größe zu entnehmen, die möglichst direkt auf die atomaren Konstanten des Metalls schließen läßt. Dies ist, wie aus (22.19) hervorgeht, nicht der Absorptionskoeffizient κ selbst, sondern das Produkt²

$$n\kappa\nu = \frac{1}{\pi c} \left(\frac{e\hbar}{m} \right)^2 \gamma(\nu) \overline{|M|^2(\nu)}, \quad (22.23)$$

welches im wesentlichen direkt die Übergangswahrscheinlichkeit $|M|^2$ angibt.

Trägt man nun das experimentell bestimmte „Absorptionsprodukt“ $n\kappa\nu$ als Funktion von ν auf, so findet man allgemein (und ganz besonders bei den Edelmetallen) einen ziemlich flachen Verlauf und niedrigen Wert von $n\kappa\nu$ im Ultraroten und Roten, der dann gegen das Violett hin von einem scharfen Anstieg des Absorptionsprodukts abgelöst wird (vgl. Abb. 42). Mit diesem Anstieg setzt erst die hier besprochene „eigentliche“ Absorption ein.

¹ Die Deutung von H. FRÖHLICH (ZS. f. Phys. Bd. 81, S. 297. 1933) scheint uns z. B. etwas unvorsichtig, obgleich manches Wertvolle in ihr enthalten ist.

² Auch aus der MAXWELLSchen Theorie ergibt sich bereits, daß $n\kappa = 4\pi\sigma/c$ die physikalisch bedeutsame Größe ist, nicht etwa κ selbst.

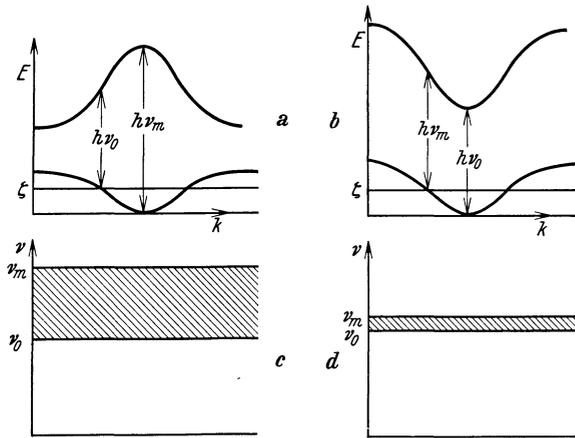
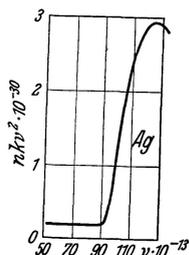
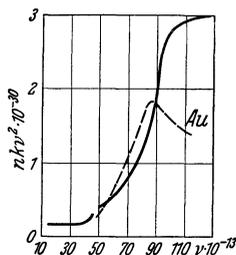


Abb. 41 a bis d. Eindimensionales Beispiel für die Absorption von Metallen. a, b: Typische Kurven für die Energie als Funktion der reduzierten Wellenzahl. ζ = FERMI'sche Grenzenergie. c, d: Absorptionsbanden, welche dem Übergang vom unteren zum oberen Energieband entsprechen. ν_0 = rote, ν_m = violette Grenzfrequenz des Absorptionsspektrums. Im Falle b, d schmales und intensives Absorptionsband, im Falle a, c breites und entsprechend schwächeres.

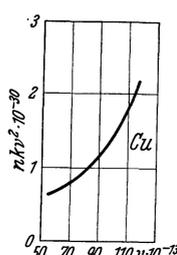
Die kleine Restabsorption im Roten ist jedenfalls von ganz anderer Natur, sie ist vermutlich auf *Doppelprozesse* zurückzuführen, bei denen durch ein und dasselbe Lichtquant gleichzeitig ein Elektron und eine Gitterschwingung angeregt wird (vgl. Ziff. 53).



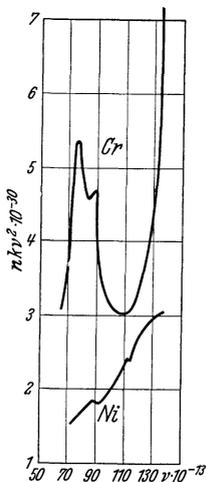
a) Ag. Messungen von MINOR.



b) Au. — — — Messungen von MEIER, — von PFESTORF, $\nu < 50 \cdot 10^{13}$ von FÖRSTERLING und FRÉDRICKSZ.



c) Cu. Messung von PFESTORF.



d) Cr. Messung von FRÉDRICKSZ. Ni. Messung von PFESTORF.

Abb. 42 a bis d. „Absorptionsprodukt“ $n k \nu^2$ als Funktion der Frequenz für verschiedene Metalle. Abszisse: Frequenz in der Einheit 10^{13} sec^{-1} (die Frequenz $30 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ entspricht der Wellenzahl 10000 cm^{-1}), Ordinate: $\frac{n k \nu^2}{4\pi}$ in 10^{30} sec^{-2} . Nach FRÖHLICH.

Bei Schlüssen von der langwelligen Grenze ν_0 der Absorption auf irgendwelche charakteristische Konstanten des Eigenwertspektrums muß man, wie schon oben bemerkt, äußerst vorsichtig sein, da die Bedeutung der langwelligen Grenze allzusehr von der speziellen Struktur des Spektrums abhängt. *Einen* Schluß kann man aber immerhin aus ν_0 ziehen, jedenfalls für die Edelmetalle: daß nämlich die Elektronen sicher nicht „fast frei“ im Sinne der Ziff. 11 sein können.

Wäre das nämlich der Fall, so würden die mit Leitungselektronen besetzten Zustände eine Kugel in der ersten BRILLOUINschen Zone ausfüllen, deren Volum gleich dem halben Zonenvolum ist, da pro Atom ein Leitungselektron vorhanden ist und zwei in der ersten Zone Platz haben würden. Der Radius der Kugel ist bei rein kubischer Struktur

$$k_0 = \sqrt[3]{\frac{3}{\pi} \cdot \frac{\pi}{a}}, \quad \text{da} \quad \frac{4\pi}{3} k_0^3 = \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3,$$

die Kugel berührt also beinahe den Rand der ersten Zone. Abb. 43 stellt die Verhältnisse im Zweidimensionalen dar. Bei der Absorption der langwelligen Grenzfrequenz findet dann etwa ein Übergang vom Zustand P in Abb. 43 zum Zustand Q statt. Dabei ändert sich die Wellenzahl des Elektrons — also auch, wenn es ganz frei ist, seine Energie — fast gar nicht.

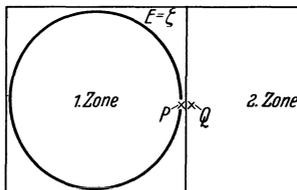


Abb. 43. Energiefläche $E = \zeta$ bei freien Elektronen und halbbesetztem Energieband. Die kleinste Frequenz wird beim Übergang vom Zustand P zum Zustand Q absorbiert.

Die langwellige Grenzfrequenz gibt daher nahezu die Breite des verbotenen Energiebandes an, diese ist also z. B. bei Ag gleich 4 Volt. Sie ist also von der gleichen Größenordnung wie etwa die Energie eines freien Elektrons mit der Wellenzahl $(\pi/a, 0,0)$ (5,5 Volt), während sie sehr viel kleiner sein müßte als diese, falls die Hypothese der freien Elektronen zu Recht bestehen sollte. Die Nichtzulässigkeit dieser Hypothese haben wir schon in Ziff. 11 g theoretisch

nachgewiesen, ein weiterer Beweis ist der thermoelektrische Effekt (Ziff. 6 u. 50) usw.

Für Alkalien ist das Absorptionsspektrum leider sehr unübersichtlich, so daß die Lage der langwelligen Absorptionsgrenze nicht feststellbar ist. Es wäre interessant, ob diese Grenze sehr weit im Ultraroten liegt, wie das nach der Vorstellung freier Elektronen zu erwarten wäre.

Die *Breite* der Absorptionsbanden ist bei den drei Edelmetallen Cu, Ag, Au auffällig verschieden: Beim Silber reicht die erste Bande nur von ca. 32000 cm^{-1} bis gegen 50000 cm^{-1} ($\nu = 95$ bis $150 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$, vgl. Abb. 42a), hat also eine Breite von nur etwa 2 Volt. Bei Gold ist nach Abb. 42b die Breite etwa doppelt so groß, während bei Kupfer von 15000 bis zu 40000 cm^{-1} — also soweit Messungen vorliegen — das Absorptionsprodukt noch dauernd ansteigt. Die Breite des Bandes beträgt hier mindestens etwa 6 Volt. Wir möchten daraus mit allem Vorbehalt folgenden Schluß ziehen: Bei Cu ist die Anordnung der Eigenwerte im obersten besetzten umgekehrt wie im ersten freien Energieband; während im unteren (besetzten) Band z. B. die Energie mit wachsendem Ausbreitungsvektor zunimmt, wird sie im oberen mit wachsendem k kleiner (wie im eindimensionalen Fall der Abb. 41a). Bei dieser Termordnung wird nämlich die Breite des Absorptionsbandes proportional der *Summe* der Breiten des „unteren“ und „oberen“ Energiebandes. Bei Ag dagegen vermuten wir, daß im Gegensatz zu Cu sowohl im obersten besetzten wie im untersten unbesetzten Band die Energie mit wachsendem Ausbreitungsvektor *steigt* (oder auch in *beiden* Bändern fällt), so daß die Termordnung im Eindimensionalen der Abbildung 41b entsprechen würde. In diesem Fall kommt offenbar für die Breite des Absorptionsbandes nur die *Differenz* der Breiten der beiden Energiebänder in Frage. Bei Gold können wir keine Entscheidung treffen.

Endlich interessiert noch die *Stärke* der Absorption. Dazu ist zunächst zu bemerken, daß $n\kappa\nu$ cet. par. natürlich um so größer ist, je *schmäler* das Absorptionsband ist [wegen des Faktors $\gamma(\nu)$ in (22.19)]. Um eine Aussage über das Matrixelement M zu erhalten, integrieren wir am besten über das ganze Absorptionsband: Dabei beachten wir, daß $2h \int \gamma(\nu) d\nu$ offenbar die Gesamtzahl der Elektronen im obersten Energieband angibt, d. h. bei einwertigen Metallen gleich der Anzahl Atome pro cm^3 , N , ist. Dann bekommen wir

$$\overline{|M|^2} = \frac{2\pi c}{N\hbar} \cdot \left(\frac{m}{e}\right)^2 \cdot \int_{\text{Abs. Band}} n\kappa\nu d\nu.$$

(Der zweite Querstrich deutet Mittelung über das ganze Absorptionsband an.) Bei Ag ist das Produkt $n\kappa\nu$ maximal etwa $12 \cdot 10^{29} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, das Absorptionsband erstreckt sich im Frequenzmaß über rund $6 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$, das Integral wird also ungefähr $\frac{1}{2} \cdot 12 \cdot 10^{20} \cdot 6 \cdot 10^{14} \approx 2 \cdot 10^{35} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^{-2}$. Mit $N = 6 \cdot 10^{22}$ wird daher $\overline{|M|^2} \approx 7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, also von der gleichen Größenordnung (wenn auch etwas kleiner) wie das Quadrat des reziproken Abstands der Atome im Gitter $a^{-2} \approx 12 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, in Übereinstimmung mit plausiblen Erwartungen.

23. Absorption und Emission von Röntgenstrahlen. a) Die Feinstruktur des Röntgen-Absorptionsspektrums¹. Wir diskutieren nunmehr speziell den Fall, daß das Elektron vor der Lichtabsorption in einer *inneren* Schale ist. Den inneren Schalen entsprechen im Metall bekanntlich sehr schmale Energiebänder, d. h. die Energie des Elektrons hängt praktisch nicht von seinem Ausbreitungsvektor ab, und alle Zustände sind besetzt, also alle Ausbreitungsvektoren vertreten. Durch die Absorption kann das Elektron in jeden beliebigen Zustand übergehen, dessen Energie höher ist als die Grenzenergie der Fermiverteilung. Das Röntgen-Absorptionsspektrum eines Metalls hat also langwellige Grenzen in der Nähe der Ionisierungsspannungen der Elektronenschalen des freien Atoms. Auf der kurzwelligen Seite jeder Grenze stellt das Absorptionsspektrum ein genaues Abbild des *Energiespektrums* der Metallelektronen dar, d. h. Gebiete fehlender oder schwacher Absorption (Endzustand des Elektrons

¹ Vgl. R. DE L. KRONIG, ZS. f. Phys. Bd. 70, S. 317. 1931; Bd. 75, S. 191 u. 468. 1932.

fällt in verbotenes Energieband!) wechseln mit solchen starker Absorption (erlaubte Energiebänder) ab.

Die exakte Berechnung des Verlaufs des Absorptionskoeffizienten würde die Kenntnis der optischen Übergangswahrscheinlichkeiten vom „unteren“ zum „oberen“ Zustand erfordern, d. h. der Eigenfunktionen des Elektrons in den beiden Zuständen. Da wir diese nicht besitzen, wollen wir der Einfachheit halber annehmen, daß die Übergangswahrscheinlichkeit nahezu unabhängig von der Energie des oberen Zustands ist.

Diese einfachste Annahme wird auch in praxi einigermaßen zutreffen: Denn die Eigenfunktion des inneren Elektrons ist nur in unmittelbarer Nähe des Kerns von Null verschieden, und dort sind die Eigenfunktionen von Elektronen *hoher* Energie relativ unabhängig von dieser.

Wenn unsere Annahme richtig ist, so wird der Absorptionskoeffizient für Röntgenstrahlen der Frequenz ν einfach durch die Anzahl der Eigenwerte im Energieintervall von $E_2 = E_1 + h\nu$ bis $E_2 + h d\nu$ gegeben sein ($E_1 =$ Energie des Elektrons in der inneren Schale), denn die Anzahl der möglichen Absorptionsprozesse ist proportional der Anzahl der Eigenwerte, und jeder Prozeß ist gleich wahrscheinlich¹.

Wir haben also nur die Anzahl Eigenwerte pro Energieintervall zu berechnen. Wären die Elektronen nach der Absorption *frei*, so wäre ihre Energie

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2. \quad (23.1)$$

Wenn das Grundgebiet des Metalls ein Würfel von 1 cm Kante ist, so entfällt ein Quantenzustand auf das Volum $(2\pi)^3$ des Wellenzahlraums. Dem Energieintervall dE entspricht das Volum $4\pi k^2 dk$ im Wellenzahlraum, dieses enthält bei Annahme freier Elektronen

$$N_0(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} k^2 dk = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{E} dE \quad (23.2)$$

Quantenzustände. Im Metall gibt es dagegen, wie wir wissen, Energieintervalle, in denen sich überhaupt kein Quantenzustand befindet, während an den Rändern dieser Intervalle die Quantenzustände besonders dicht liegen. Wir nehmen nun an, die Energie des Elektrons sei nach der Absorption schon so hoch, daß im allgemeinen die Energieformel (23.1) gilt und nur dann Störungen auftreten, wenn die BRAGGSche Reflexionsbedingung nahezu erfüllt ist. Wir betrachten also die Voraussetzungen der Ziff. 11 für gegeben und interessieren uns für die Reflexion an einer bestimmten Netzebene g .

Nach (11.18) ist bei näherungsweise Erfüllung der BRAGGSchen Bedingung die Energie gegeben durch²

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k'^2 + E_g \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{m}\right)^2 (\pi g)^2 \eta^2 + |V_g|^2}, \quad (23.3)$$

wobei $E_g = \frac{\hbar^2}{2m} (\pi g)^2$ ist, ferner $k' = \pi g + \eta$ die Komponente des Ausbreitungsvektors in der Richtung g bedeutet und k'' die Komponente senkrecht dazu. Dabei ist die konstante Zusatzenergie V_0 weggelassen, ein Elektron, das im Vakuum ruht, hat also in unserer Normierung die Energie $-V_0$.

¹ Diese Behauptung folgt auch aus der allgemeinen Formel (22.18). Denn M soll konstant sein (Voraussetzung), die Energiedifferenz W wird lediglich durch die Energie E' des oberen Niveaus bestimmt, da die Energie des unteren Niveaus unabhängig vom Ausbreitungsvektor ist: $W = E' - E_1$. Das Integral $\int d\sigma/|\text{grad} E'|$ ist aber proportional der Anzahl Eigenwerte im Energieintervall E' bis $E' + dE$.

² Da nur für $k' \approx \pi g$ wesentliche Abweichungen von den Formeln für freie Elektronen bestehen, lassen wir das Zusatzglied $\frac{\hbar^2}{2m} (k' - \pi g)^2$ fort.

Bei festgehaltenem ξ'' gibt es keinen Zustand, dessen Energie zwischen $E_{\min} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m} k''^2 - |V_g|$ und $E_{\max} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m} k''^2 + |V_g|$ liegt, bei festem E fehlen entsprechend die Zustände, für die k'' zwischen den Grenzen k_1 und k_2 liegt, wobei

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_1^2 = E - E_g - |V_g|, \quad \frac{\hbar^2}{2m} k_2^2 = E - E_g + |V_g| \quad (23.4)$$

ist. Im übrigen kann k'' alle Werte von 0 bis k_3 annehmen, wobei

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_3^2 = E \quad (23.4a)$$

ist¹. Die Zustände, bei denen $|\xi''|$ zwischen k'' und $k'' + dk''$ und die Energie zwischen E und $E + dE$ liegt, füllen einen Hohlzylinder aus, dessen innerer und äußerer Radius k'' bzw. $k'' + dk''$, und dessen Höhe $dk' = dE \left(\frac{\partial E}{\partial k'} \right)^{-1}$ ist. Da auf das Volumen $(2\pi)^3$ des k -Raumes ein Quantenzustand entfällt, wird demnach die Anzahl Quantenzustände im Energieintervall dE :

$$N(E) dE = \frac{dE}{(2\pi)^3} \int_0^{k_1} + \int_{k_2}^{k_3} 2\pi k'' dk'' \left(\frac{\partial E}{\partial k'} \right)^{-1}. \quad (23.5)$$

Nun folgt aus (23.3)

$$\frac{\partial E}{\partial k'} = \frac{\partial E}{\partial \eta} = \frac{(\hbar^2/m)^2 (\pi g)^2 |\eta|}{\sqrt{(\hbar^2/m)^2 (\pi g)^2 \eta^2 + V_g^2}}, \quad (23.6)$$

während für freie Elektronen

$$\left(\frac{\partial E}{\partial k'} \right)_0 = \frac{\hbar^2}{m} k' \approx \frac{\hbar^2}{m} \pi g \quad (23.7)$$

wäre². Drücken wir in (23.6) η nach (23.3) durch E aus und setzen in (23.5) ein, so erhalten wir

$$N(E) = \frac{1}{8\pi^2} \frac{m}{\hbar^2 \pi g} \left[\int_0^{k_1^2} \frac{(E - E_g - \frac{\hbar^2}{2m} k''^2) dk''^2}{\sqrt{(E - E_g - \frac{\hbar^2}{2m} k''^2)^2 - V_g^2}} + \int_{k_2^2}^{k_3^2} \frac{(\frac{\hbar^2}{2m} k''^2 - (E - E_g)) dk''^2}{\sqrt{(E - E_g - \frac{\hbar^2}{2m} k''^2)^2 - V_g^2}} \right] \quad (23.8)$$

$$= \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{\pi g} (\sqrt{E_g^2 - V_g^2} + \sqrt{(E - E_g)^2 - V_g^2}).$$

Würden wir dagegen den für freie Elektronen gültigen Ausdruck (23.7) einsetzen, so würden wir bekommen

$$N_0(E) = \frac{1}{8\pi^2} \cdot \frac{m}{\hbar^2 \pi g} \int_0^{k_3^2} dk''^2 = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2} \right)^2 \frac{E}{\pi g}. \quad (23.9)$$

Daraus folgt

$$\frac{N(E) - N_0(E)}{N_0(E)} = \frac{E_g - E + \sqrt{(E - E_g)^2 - V_g^2}}{E}, \quad (23.10)$$

wenn wir V_g neben E_g vernachlässigen, was bei unserer Voraussetzung nahezu freier Elektronen gestattet ist³. Nun haben wir bei unserer bisherigen Rechnung stets vorausgesetzt, daß $E > E_g + |V_g|$ ist, sonst würde nämlich die in (23.4) definierte Größe k_1 gar nicht existieren. Wegen $E > E_g$ ist nun aber der Ausdruck (23.10) jedenfalls negativ, d. h. die Anzahl der Elektronen pro Energieintervall ist im Metall *kleiner* als sie im Vakuum sein würde.

¹ Falls $k'' = k_3$ ist, so wird die ganze Energie des Elektrons für die Bewegung parallel zur reflektierenden Netzebene g verbraucht, und es bleibt keine mehr für die Bewegung senkrecht dazu: k' ist Null.

² Die Fortlassung von $\eta = k' - \pi g$ neben πg entspricht der früher bei der Energieformel (23.3) gemachten Annäherung.

³ Dagegen ist $E - E_g$ von derselben Größenordnung wie V_g .

Das Umgekehrte ist der Fall, wenn $E < E_g - V_g$ ist. Dann werden k_1 und k_2 imaginär und

$$N(E) = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{k_2^2} dk'{}^2 \left(\frac{dE}{dk'} \right)^{-1} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{\pi g} \left(\sqrt{E_g^2 - V_g^2} - \sqrt{(E_g - E)^2 - V_g^2} \right), \quad (23.10a)$$

$$\frac{N(E) - N_0(E_0)}{N_0(E_0)} = \frac{E_g - E - \sqrt{(E_g - E)^2 - V_g^2}}{E},$$

was nun wegen $E_g > E$ positiv ist. Wenn schließlich

$$E_g - V_g < E < E_g + V_g$$

ist, so erhält man

$$N(E) = \frac{1}{8\pi^2} \int_{k_2^2}^{k_1^2} dk'{}^2 \left(\frac{\partial E}{\partial k'} \right)^{-1}$$

und

$$\frac{N(E) - N_0(E)}{N_0(E)} = \frac{E_g - E}{E}. \quad (23.10b)$$

Der Verlauf von $N(E)/N_0(E)$ als Funktion der Energie E in der Nähe der kritischen Energie $E_g = \frac{\hbar^2 g^2}{8m}$ ist gemäß Formel (23.10) bis (23.10b) in Abb. 44 dargestellt. Da $N(E)$ dem Absorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlen der Frequenz

$$\nu = \frac{1}{h} (E - E_1)$$

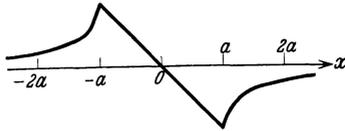


Abb. 44. Verlauf des Absorptionskoeffizienten in der Nähe eines verbotenen Energiebandes. $x = E - E_g$, $a = |V_g|$, Ordinate = Absorptionskoeffizient κ . Auf der Abszissenachse ist κ gleich dem Abs.-Koeff. des Atoms.

proportional ist, gibt die Kurve gleichzeitig den Verlauf des Absorptionskoeffizienten in der Nähe der kritischen Stelle $E = E_g$. Der Absorptionskoeffizient ist, wie man sieht, auf der langwelligen Seite der kritischen Stelle größer als normal, erreicht für $E = E_g - V_g$ ein Maximum, fällt dann linear ab, um bei

$E = E_g + V_g$ ein Minimum zu haben und bei noch kürzeren Wellen wieder zu seinem Normalwert anzusteigen.

Was die Größe der Abweichung des Absorptionskoeffizienten vom Normalwert betrifft, so würde sich im Maximum ($E = E_g \pm V_g$) aus (23.10), (23.10a), (23.10b) übereinstimmend ergeben

$$\frac{N - N_0}{N_0} = \frac{\kappa_{\text{Metall}} - \kappa_{\text{Atom}}}{\kappa_{\text{Atom}}} = \pm \frac{|V_g|}{E_g}. \quad (23.11)$$

Da V_g von der Größenordnung einiger Volt ist, würden die Schwankungen des Absorptionskoeffizienten ein bis einige Prozent ausmachen, falls die Energie des Elektrons nach der Absorption einige hundert Volt beträgt. Man muß aber noch berücksichtigen, daß meist bei der gleichen Energie mehrere BRAGGSche Reflexionen stattfinden können. Sei etwa die reflektierende Netzebene die Ebene (321) eines kubischen Kristalls, also $E_g = \frac{\hbar^2}{8ma^2} (3^2 + 2^2 + 1^2)$. Dann werden Elektronen der Energie E_g nicht bloß an der Ebene (321) reflektiert, sondern auch an (231), (123), (123) usw., insgesamt an 48 Ebenen, deren Indizes aus 321 durch Permutationen und Vorzeichenumkehr hervorgehen. Entsprechend ist die Schwankung des Absorptionskoeffizienten mit 24 zu multiplizieren¹, er-

¹ Nicht mit 48, denn wir haben bei unseren früheren Rechnungen nur die Elektronen berücksichtigt, für die $k' > 0$ ist. Damit der von den anderen Elektronen $k' < 0$ gelieferte Beitrag zum Absorptionskoeffizienten eine gleichartige Schwankung zeigt, ist die Existenz einer zweiten reflektierenden Ebene $-g$ notwendig. Zwei reflektierende Ebenen bringen erst die in (23.10), (23.11) berechnete Schwankung zustande.

reicht also recht hohe Beiträge. Besonders starke Schwankungen des Absorptionskoeffizienten wird man dann erhalten, wenn möglichst viele kritische Energien E_g nahe beieinander liegen.

Um die *Lage* der Sprungstellen des Absorptionskoeffizienten zu berechnen, hat man in dem Ausdruck¹

$$E_g = \frac{\hbar^2}{2m} \pi^2 g^2 = \frac{\hbar^2}{8ma^2} (g_1^2 + g_2^2 + g_3^2) \quad (23.12)$$

die Zahlen g_1, g_2, g_3 alle ganzzahligen Werte durchlaufen zu lassen — mit der Einschränkung, daß z. B. bei flächenzentrierter Struktur des Gitters die g entweder alle gerade oder alle ungerade sein müssen usw. E_g gibt dann die Energie der Sprungstellen des Absorptionskoeffizienten, aber in einer etwas ungewöhnlichen Skala: Die Energie eines ruhenden Elektrons im Vakuum ist, wie oben bereits bemerkt, gleich dem Absolutwerte des mittleren Potential $|V_0|$ gesetzt. Das Bequemste für den Vergleich mit dem Experiment ist andererseits die Angabe des Abstandes der Sprungstellen von der *Absorptionskante*. Letztere ist dadurch definiert, daß die Elektronen nach der Absorption in die energetisch tiefsten unbesetzten Quantenzustände gelangen, daß also ihre Energie gleich der Grenzenergie der Fermiverteilung wird. Diese ist in unserer Skala $|V_0| - w$, also der Abstand der Sprungstelle g von der Kante $E_g - |V_0| + w$.

Die ersten reflektierenden Netzebenen (mit kleinsten Indizes g_1, g_2, g_3) kommen für die Produktion von Anomalien im Absorptionsspektrum nicht in Frage. Denn die Reflexion an einer Ebene g betrifft ja im wesentlichen die Zustände, deren „freier“ Ausbreitungsvektor² ungefähr gleich $\pi g = \frac{\pi}{a} \sqrt{g_1^2 + g_2^2 + g_3^2}$ ist; die Zustände mit kleinem Ausbreitungsvektor sind aber bekanntlich im Metall bereits von Elektronen besetzt (Ziff. 11f), kommen also als Endzustände der Absorption nicht in Betracht. Bei Cu z. B. existieren 29 Elektronen, welche die ersten 14 BRILLOUINSCHEN Zonen (vgl. Ziff. 11f) voll und die fünfzehnte halb besetzen. Die erste BRILLOUINSCHEN Ebene, die völlig außerhalb der besetzten Zonen verläuft, ist die Ebene 321, und diese gibt auch die erste Anomalie im Absorptionsspektrum³.

Schließlich ist noch zu bemerken, daß die von mehreren benachbarten Netzebenen verursachten Diskontinuitäten des Absorptionskoeffizienten miteinander verschmelzen können, da jede einzelne Diskontinuität eine recht beträchtliche Breite hat — von dem Moment, wo der Absorptionskoeffizient merklich seinen Normalwert überschreitet, bis zu dem Punkt, wo er ihn (von unten her) wieder erreicht, steigt die Energie um etwa $4V_g$.

In Abb. 45a haben wir nach KRONIG als Abszisse die Größe $S = g_1^2 + g_2^2 + g_3^2$ aufgetragen. Bei jedem Wert von S , den man erhält, wenn man für g_1, g_2, g_3 ganze (und zwar entweder durchweg gerade oder durchweg ungerade) Zahlen wählt, haben wir ein schwarzes Rechteck errichtet, dessen Höhe angibt, wie viele Zahlentripel g_1, g_2, g_3 auf den betreffenden Wert für S führen (wie viele äquivalente reflektierende Netzebenen es gibt). Man sieht, daß sich bei bestimmten Werten von S die Rechtecke häufen: An diesen Stellen werden starke Diskontinuitäten des Absorptionskoeffizienten zu erwarten sein. Dies ist auch, wie die von COSTER und VELDKAMP⁴ an Cu aufgenommene experimentelle Kurve Abb. 45b zeigt, in der Tat der Fall. Bei größerer Entfernung von der Ab-

¹ (23.12) gilt natürlich nur für kubische Strukturen.

² Bezeichnung wie in Ziff. 8c.

³ Vgl. die zitierte Arbeit von KRONIG.

⁴ D. COSTER u. J. VELDKAMP, ZS. f. Phys. Bd. 70, S. 306. 1931.

sorptionskante glättet sich die Absorptionskurve aus, weil nach (23.11) die Schwankung des Absorptionskoeffizienten proportional V_g/E_g ist, wo E_g direkt den Abstand von der Absorptionskante bedeutet, während V_g mit wachsendem E_g abnimmt.

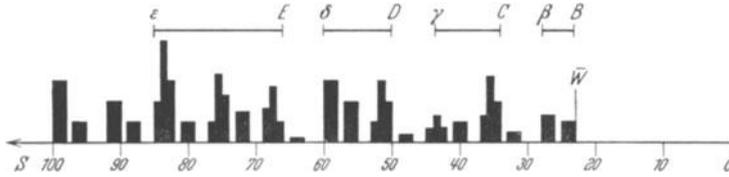


Abb. 45a. Reflektierende Netzebenen nach KRONIG. Abszisse $S = g_1^2 + g_2^2 + g_3^2$, Ordinate = Anzahl der Netzebenen mit bestimmten g_1, g_2, g_3 . Die Häufungsstellen von Netzebenen sind jeweils mit zwei Buchstaben bezeichnet, z. B. γC , sie entsprechen den Anomalien des Absorptionskoeffizienten (siehe Abb. 45b).

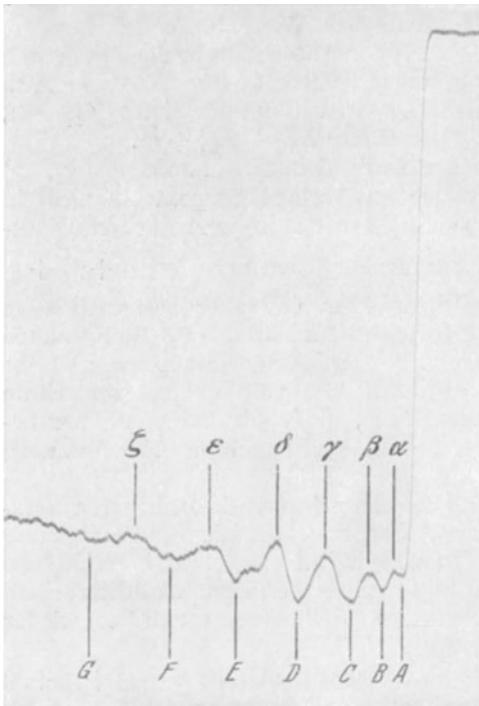


Abb. 45b. Experimentelle Photometerkurve nach COSTER und VELDAMP. Die Frequenz wächst von rechts nach links. Je kleiner die Ordinate, um so stärker die Absorption. Jedem Abfall der Absorption, z. B. $C \gamma$, entspricht eine Gruppe von reflektierenden Netzebenen, die in Abb. 45a mit den gleichen Buchstaben bezeichnet ist.

Abb. 45a und b. Röntgenabsorptionskoeffizient von KUPFER.

wenig Quantenzustände liegen, nimmt auch die Intensität der Emissionsbande nach dem Rande hin ab (Abb. 46a), vorausgesetzt, daß das Energieband, welches den Ausgangspunkt der Röntgenlinie bildet, voll besetzt ist. Liegt dagegen die FERMISCHE Grenzenergie inmitten des Bandes, so zeigt die entstehende Emissions-

Der Anstieg des Absorptionskoeffizienten an der Kante selbst geht natürlich außerordentlich steil. Seine Breite ist von der Größenordnung kT , das ist bei Zimmertemperatur ca. $1/40$ Volt. Denn die Zustände mit einer Energie $\zeta - kT$ sind nach der FERMISCHEN Verteilungsfunktion noch fast vollbesetzt, kommen also als Endzustände für den Absorptionsprozeß noch nicht in Frage, während die Zustände der Energie $\zeta + kT$ fast unbesetzt sind, so daß Licht von der Frequenz $\frac{1}{h}(\zeta + kT - E_1)$ ungehindert absorbiert werden kann.

b) Das Röntgenemissionsspektrum¹. Da die höheren Energieniveaus des Atoms im Metall in Bänder auseinandergezogen werden, entsteht beim Übergang von einem solchen Niveau in eine innere Schale eine Emissionsbande, deren Breite einige Volt beträgt und mit der Breite des oberen Elektronenniveaus übereinstimmt. Die Intensitätsverteilung in der Emissionslinie gibt genau die Verteilung der Eigenwerte im oberen Energieband wieder. Da an den Rändern jedes Energiebandes

¹ W. V. HOUSTON, Phys. Rev. Bd. 38, S. 1997. 1931; Experimente von R. GLOCKER, Phys. ZS. Bd. 33, S. 963. 1932, und anderen.

bande auf der kurzwelligen Seite einen steilen Abfall dessen Lage genau übereinstimmt mit der Absorptionskante (Abb. 46b).

Neben der Verbreiterung der Röntgenlinien im Metall tritt natürlich auch eine kleine Verschiebung (Größenordnung gleichfalls einige Volt) ein, weil die von den Nachbaratomen erzeugte potentielle Energie am Orte der äußeren und inneren Schale im allgemeinen nicht gleich ist.

24. Der lichtelektrische Effekt¹.

Durch Licht können aus einem Metall Elektronen ausgelöst werden, sobald die Energie eines Lichtquants $h\nu$ größer ist als die Austrittsarbeit w .

Dieser lichtelektrische Effekt läßt sich *nicht* mit Hilfe unserer allgemeinen

Absorptionstheorie (Ziff. 22) verstehen. Denn wenn ein Elektron durch Zufuhr der Energie w ausgelöst werden soll, so muß es vorher genau die FERMI'sche Grenzenergie $-w$ besessen haben und nachher genau die Energie Null haben, d. h. nach dem Austritt ins Vakuum ruhen. Jeder andere Auslösungsprozeß würde mehr Energie erfordern. Ein ruhendes Elektron hat aber im Vakuum auf jeden Fall die Wellenzahlen $k'_x = k'_y = k'_z = 0$, es müßte also auch im Metall einen ganz bestimmten Ausbreitungsvektor besitzen ($k_y = k_z = 0$, k_x so groß, daß die Energie gerade Null wird, sagen wir $k_x = k$). Nach unserer Interferenzbedingung (22.10) ändert sich aber beim Absorptionsprozeß der Ausbreitungsvektor nicht (oder, genau genommen, um einen ganz bestimmten, durch den Ausbreitungsvektor des absorbierten Lichtes gegebenen Betrag). Damit also unser Absorptionsprozeß nach dem Mechanismus der Ziff. 22 möglich wäre, müßte unter den Zuständen mit der FERMI'schen Grenzenergie einer sein, dessen Wellenzahlen genau die Werte $k_x = k$, $k_y = k_z = 0$ haben. Dies ist natürlich extrem unwahrscheinlich. Daraus folgt, daß in der Nähe der langwelligen Grenze ν_g der lichtelektrische Effekt *nicht* nach dem einfachen Mechanismus der Ziff. 22 verlaufen kann; dieser Mechanismus setzt erst bei einer „zweiten“ sehr viel höheren „Grenzfrequenz“ ν'_g ein.

Für den lichtelektrischen Effekt in der Nähe der ersten (gewöhnlichen) Grenze ist eine Durchbrechung der Interferenzbedingungen (22.10) nötig. Hierfür sind im wesentlichen drei Mechanismen denkbar:

1. An der *Oberfläche* des Metalls wird die Periodizität der *Elektroneneigenfunktion*, welche für das Zustandekommen der Interferenzbedingung wesentlich ist, gestört und geht in einen *exponentiellen* Abfall über (FRÖHLICH l. c.).

2. Die *Lichtwelle*, welche die Elektronen auslöst, ist in Wirklichkeit nicht rein periodisch, sondern infolge *Absorption* gedämpft. Auch hierdurch wird die Interferenzbedingung zerstört (WENTZEL²).

3. Beim Absorptionsprozeß kann gleichzeitig mit dem Elektron auch noch eine Gitterwelle angeregt werden. Dabei wird nur eine minimale Energie verbraucht und gleichfalls die Interferenzbedingung zerstört. Oder aber, es kann zunächst ein gewöhnlicher Absorptionsprozeß stattfinden, bei dem die Interferenzbedingung gilt, und es kann dann das beschleunigte Elektron durch Zusammenstoß mit dem Gitter die richtige Bewegungsrichtung bekommen³.

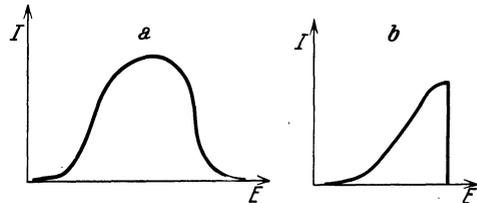


Abb. 46 a und b. Röntgenemissionsbande. a) Bei voller Besetzung des Ausgangsniveaus; b) bei teilweiser Besetzung des Ausgangsniveaus. Abszisse: Frequenz, Ordinate: Intensität.

¹ Vgl. die sehr sorgfältige Diskussion von IG. TAMM u. S. SCHUBIN, ZS. f. Phys. Bd. 68, S. 97. 1931; sowie H. FRÖHLICH, Ann. d. Phys. Bd. 7, S. 103. 1930.

² G. WENTZEL, Sommerfeld-Festschrift S. 79.

³ „Volumeneffekt“ in der zitierten Arbeit von TAMM und SCHUBIN.

a) Lichtelektrischer Effekt an der Oberfläche des Metalls. Zur Behandlung des Effektes der Metalloberfläche kann ohne Einfluß auf die *qualitativen* Resultate von den Potentialschwankungen im Metall abgesehen werden¹. Die Eigenfunktionen der Elektronen sind dann im Metallinnern ebene Wellen, außerhalb des Metalls klingen sie exponentiell ab, sofern die Energie des Elektrons nicht zur Überwindung der Potentialschwelle am Rande ausreicht. Wir wählen als Modell ein Metallstück, das in der x -Richtung die (relativ kleine) Dicke $2l$ hat, in der y - und z -Richtung dagegen sehr ausgedehnt ist (Oberfläche F). Der Potentialsprung an der Oberfläche sei W , die Energie des Elektrons $E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$. Wir nehmen an, daß $\frac{\hbar^2}{2m} k_x^2 < W$, daß also ein Austritt aus dem Metall unmöglich ist. Dann ist die Eigenfunktion im Innern des Metalls ($-l < x < l$)

$$\psi_i = A e^{i(k_y y + k_z z)} \cdot \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} k_x x, \tag{24.1}$$

während sie außerhalb exponentiell abklingt:

$$\left. \begin{aligned} \psi_a &= a \cdot e^{i(k_y y + k_z z) - \kappa(x-l)} && \text{für } x > l, \\ \psi_a &= \pm a e^{i(k_y y + k_z z) + \kappa(x+l)} && \text{für } x < -l. \end{aligned} \right\} \tag{24.2}$$

Dabei ist

$$\frac{\hbar^2}{2m} \kappa^2 = W - \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2. \tag{24.3}$$

Die Form (24.1) für die Eigenfunktion im Innern folgt unmittelbar aus der Symmetrie des Problems, in der zweiten Gleichung (24.2) steht + oder -, je nachdem in (24.1) der cos oder sin steht. Aus den Grenzbedingungen, daß ψ und $\partial\psi/\partial x$ an den Oberflächen $x = \pm l$ stetig sein müssen, folgt eine Quantenbedingung für k_x :

$$\begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} k_x l = \pm \frac{\hbar_x}{\sqrt{\hbar_x^2 + \kappa^2}}, \tag{24.4}$$

und der Wert von a :

$$a = A \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} k_x l. \tag{24.5}$$

Wenn andererseits das Elektron zum Austritt imstande ist, $\hbar^2 k_x^2/2m > W$, so lautet die Eigenfunktion im Außenraum $x > l$

$$\psi'_a = B \left(\sin k'_x l \cdot \cos \lambda(x-l) + \frac{\hbar'_x}{\lambda} \cos k'_x l \cdot \sin \lambda(x-l) \right) e^{i(k'_y y + k'_z z)}, \tag{24.6}$$

falls innen

$$\psi'_i = B \sin k'_x x \cdot e^{i(k'_y y + k'_z z)}, \tag{24.7}$$

gilt und

$$\frac{\hbar^2}{2m} \lambda^2 = \frac{\hbar^2}{2m} k_x'^2 - W \tag{24.8}$$

gesetzt wird. Eine Quantenbedingung gibt es in diesem Fall nicht, das Spektrum ist kontinuierlich.

Die Normierung hat im ersten Fall (diskreter Zustand) in üblicher Weise zu erfolgen:

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1, \quad A = (F \cdot l)^{-1/2}, \tag{24.9}$$

im zweiten Fall (kontinuierliches Spektrum) ist zu fordern

$$\int dx dy dz \psi^*(\lambda, k_y, k_z) \int_{\lambda - \Delta\lambda}^{\lambda + \Delta\lambda} \psi(\lambda', k_y, k_z) d\lambda' = 1. \tag{24.10}$$

¹ Für die normale Absorption des Metalls (Ziff. 22) ist dies nicht möglich, sie würde für freie Elektronen (Eigenfunktionen ebene Wellen) verschwinden.

Von den drei Wellenzahlen λ, k_y, k_z ist nämlich nur die erste kontinuierlich variabel, die beiden anderen sind nur diskreter Werte fähig, weil die Eigenfunktion ψ nur in einem Zylinder definiert sein soll, der in der x -Richtung (Höhe) unendlich ausgedehnt ist, dessen Querschnitt in der yz -Ebene jedoch den endlichen, wenn auch sehr großen, Wert F haben soll (F gleich Oberfläche des Metalls)¹. Aus (24.8) folgt

$$B = F^{-1/2} \pi^{-1/2} \lambda \{k_x'^2 - (k_x'^2 - \lambda^2) \sin^2 k_x' l\}^{-1/2}. \tag{24.11}$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Elektron unter dem Einfluß einer in der Richtung ξ polarisierten Lichtwelle im Verlaufe der Zeit t aus dem „gestrichenen“ Zustand (24.1), (24.2) in den „gestrichenen“ (24.6), (24.7) übergeht, beträgt nach (22.7), (22.13)

$$|a'(t)|^2 = \left(\frac{eF}{4\pi m v}\right)^2 \cdot \left|\int \psi'^* \frac{\partial \psi}{\partial \xi} d\tau\right|^2 \cdot \Omega(E' - E - h\nu), \tag{24.12}$$

wenn im Matrixelement der langsam veränderliche Faktor $\exp\left(\frac{2\pi i n \nu \delta}{c}\right)$ (Ortsabhängigkeit der Lichtamplitude) fortgelassen wird. Wir haben zwei Fälle zu unterscheiden:

α) Die Lichtwelle ist *parallel* zur Metalloberfläche polarisiert, z. B. $\xi = y$. Dann ist $\frac{\partial \psi}{\partial \xi} = i k_y \psi$, das Matrixelement in (24.12) wird $i k_y \int \psi'^* \psi d\tau$ und verschwindet wegen der Orthogonalität der Eigenfunktionen ψ und ψ' . Bei Polarisation parallel zur Metalloberfläche gibt also unser Mechanismus *keinen* Photoeffekt. Dieses Resultat ist allerdings wesentlich dadurch bedingt, daß wir mit völlig freien Elektronen im Metall gerechnet haben: Berücksichtigt man die Potentialschwankungen, so läßt sich ψ nicht mehr separieren in je einen von x, y und z abhängigen Bestandteil und $\partial \psi / \partial y$ wird nicht mehr ein einfaches Multiplum von ψ . Wir werden aber insbesondere für die Alkalien, deren Elektronen als weitgehend frei zu betrachten sind, erwarten können, daß parallel zur Oberfläche polarisiertes Licht einen viel kleineren Photoeffekt gibt als senkrecht polarisiertes. In der Tat findet man experimentell für das Verhältnis der lichtelektrischen Effekte durch parallel und senkrecht zur Oberfläche polarisiertes Licht an Kalium etwa 1 : 10.

β) Polarisation *senkrecht* zur Oberfläche (parallel x): Wenn die Eigenfunktion anfangs symmetrisch zu $x = 0$ war (cos-Funktion in 24.1), muß sie nach der Absorption antisymmetrisch sein [Funktion (24.7)]. Die Wellenzahlen k_y und k_z können sich bei der Absorption nicht ändern. Das für die Absorption maßgebende Matrixelement wird

$$\left. \begin{aligned} & \int \psi'^* \frac{\partial \psi}{\partial x} d\tau = -B^* A \int dy dz e^{-i(k_y y + k_z z)} \cdot e^{i(k_y y + k_z z)} \cdot 2 \\ & \cdot \left[\int_0^l dx \sin k_x' x \cdot k_x \cdot \sin k_x x + \int_l^\infty e^{-\kappa(x-l)} \cdot \cos k_x l \cdot \kappa dx \right. \\ & \cdot \left. \left(\sin k_x' l \cdot \cos \lambda(x-l) + \frac{k_x'}{\lambda} \cos k_x' l \cdot \sin \lambda(x-l) \right) \right] \\ & = -2B^* A F \frac{k_x \sqrt{k_x'^2 + \kappa^2}}{\kappa^2 + \lambda^2} \sin k_x' l = -2B^* A F \frac{\sqrt{W \frac{\hbar^2}{2m} k_x^*}}{h\nu} \sin k_x' l. \end{aligned} \right\} \tag{24.13}$$

Der Faktor 2 rührt von der Symmetrie des Problems bezüglich $x = 0$ her.

¹ Würde man ψ (bei endlicher Oberfläche des Metalls) im ganzen Raum definieren, so wäre eine Separation $\psi = \psi_1(x) \psi_2(y) \psi_3(z)$ nicht möglich.

Bei der Ausrechnung der letzten Zeile von (24.13) hat man außer der Quantenbedingung (24.4) noch zu berücksichtigen, daß

$$\lambda^2 + \kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E' - E) = \frac{2m}{\hbar^2} h\nu = k'_x{}^2 - k_x^2 \quad (24.14)$$

ist [vgl. (24.3), (24.8)]. Wir setzen nun (24.13) in (24.12) ein und berechnen die Gesamtabsorption des Zustandes (24.1): Da die kontinuierlichen Eigenfunktionen „pro $d\lambda'$ “ normiert sind [vgl. (24.10)], haben wir zu diesem Zweck zu bilden

$$\left. \begin{aligned} \int |\alpha'(t)|^2 d\lambda &= \left(\frac{eF_x}{4\pi m\nu} \right)^2 (\pi l)^{-1} \cdot \lambda^2 \cdot \frac{4W}{(h\nu)^2} \cdot \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2 \frac{\sin^2 k'_x l}{k'_x{}^2 - (k'_x{}^2 - \lambda^2) \sin^2 k'_x l} \\ &\cdot \int \Omega(E' - E - h\nu) d\lambda. \end{aligned} \right\} \quad (24.15)$$

Das Integral über $d\lambda$ ist über einen kleinen Bereich zu erstrecken, in dem der Energiesatz $E' = E + h\nu$ nahezu erfüllt ist, wegen $E' = \text{konst.} + \frac{\hbar^2}{2m} \lambda^2$ erhält man

$$\int \Omega(E' - E - h\nu) d\lambda = 2\pi t \frac{m}{\hbar \lambda}. \quad (24.16)$$

Der Ausdruck unmittelbar vor dem Integral in (24.15) ist sehr rasch veränderlich, wenn sich k'_x nur wenig ändert; für die Beobachtung kann nur sein Mittelwert, etwa über eine Periode des $\sin k'_x l$, in Frage kommen, er beträgt

$$\left(\frac{\sin^2 k'_x l}{k'_x{}^2 - (k'_x{}^2 - \lambda^2) \sin^2 k'_x l} \right) = \frac{1}{\lambda(k'_x + \lambda)}. \quad (24.17)$$

Nun interessiert uns nicht so sehr die Wahrscheinlichkeit, daß ein *bestimmtes* Elektron des Metalls photoelektrisch ausgelöst wird, sondern die Gesamtzahl der Photoelektronen pro Zeiteinheit. Diese erhalten wir, indem wir (24.15) nach t differenzieren, mit der Anzahl der Metallelektronen im Wellenzahlintervall k_x bis $k_x + dk_x^*$,

$$N(k_x) dk_x = (2\pi)^{-3} \cdot 8Fl \cdot \pi \left(\frac{2m}{\hbar^2} \zeta - k_x^2 \right) dk_x \quad (24.18)$$

multiplizieren und über dk_x integrieren. Wollen wir nur die Elektronen erfassen, die auf *einer* Seite des Metalls austreten, so haben wir dann noch durch 2 zu dividieren.

Wir erhalten für die Gesamtzahl der austretenden Elektronen pro Zeiteinheit

$$J = \frac{e^2 F_x^2}{16\pi^5 m^2 \nu^3} \cdot \frac{W}{h\nu} \cdot F \cdot \int_{\max(0, k_3)}^{k_1} \frac{k_x^2 (k_1^2 - k_x^2)}{\sqrt{k_2^2 + k_3^2} + \sqrt{k_x^2 - k_3^2}} dk_x, \quad (24.19)$$

wobei

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_1^2 = \zeta, \quad \frac{\hbar^2}{2m} k_2^2 = h\nu, \quad \frac{\hbar^2}{2m} k_3^2 = W - h\nu, \quad \frac{\hbar^2}{2m} (k_1^2 - k_3^2) = h(\nu - \nu_g) \quad (24.20)$$

und ν_g die langwellige Grenze des Photoeffekts ist. An der Formel (24.19) fällt auf, daß die Dicke des Metalls, l , herausgefallen ist, ein Zeichen, daß wir es mit einem Oberflächeneffekt zu tun haben.

Das Integral in (24.19) kann nicht exakt ausgewertet werden, zur Abschätzung setzen wir für den Nenner

$$k_x \left(\sqrt{1 + \frac{k_x^2}{k_3^2}} + \sqrt{1 - \frac{k_x^2}{\frac{2}{3}k_3^2 + \frac{1}{3}k_1^2}} \right) \approx \frac{k_x}{k_3} \left(\sqrt{k_3^2 + k_x^2} + \sqrt{\frac{1}{3}(k_1^2 - k_3^2)} \right),$$

* In unserem Metallstück vom Volum $F \cdot 2l$ gibt es pro Volumeinheit des Wellenzahlraumes $F \cdot 2l \cdot (2\pi)^{-2} \pi^{-1} G$ Zustände, wo der Gewichtsfaktor $G=2$ wegen des Spins auftritt und einmal π^{-1} statt $(2\pi)^{-1}$ steht, weil die x -abhängige Eigenfunktion reell definiert ist: Auf jedes Intervall $\Delta k_x = \frac{2\pi}{2l}$ entfallen zwei Eigenfunktionen, eine cos- und eine sin-Eigenfunktion [vgl. (24.4)]. Die Elektronen füllen im Wellenzahlraum eine Halbkugel (k_x ist positiv) vom Radius $k_0 = \sqrt{2m\zeta/\hbar}$ aus, zwischen den Ebenen k_x und $k_x + dk_x$ liegt eine zylinderförmige Schicht der Kugel mit dem Volum $\pi(k_0^2 - k_x^2) dk_x$.

was darauf hinauskommt, daß für h_z^2 ein Mittelwert gewählt wird, und zwar in der zweiten, empfindlicheren Wurzel $\frac{2}{3}h_z^2 + \frac{1}{3}h_1^2$, in der ersten, gegen Änderungen von h_z unempfindlicheren, einfach h_z^2 . Natürlich geht das nur, solange h_z^2 positiv ist. Damit wird das Integral in (24.19) einfach

$$\frac{h_3}{\sqrt{h_2^2 + h_3^2} + \sqrt{\frac{1}{3}(h_1^2 - h_3^2)}} \cdot \frac{1}{4} \cdot (h_1^2 - h_3^2)^2 = \frac{m^2}{h^4} \frac{\sqrt{W - h\nu}}{\sqrt{W} + \sqrt{\frac{1}{3}h(\nu - \nu_0)}} h^2 (\nu - \nu_0)^2.$$

Die photoelektrische Ausbeute, d. h. der austretende Strom dividiert durch die Anzahl der einfallenden Quanten,

$$N_0 = c \frac{F_0^2}{8\pi h\nu} F \cos \psi, \tag{24.21}$$

(ψ = Winkel zwischen Richtung des einfallenden Strahls und der Normalen auf der Oberfläche), ergibt sich jetzt zu¹

$$A = \frac{8e^2}{h^2 c} \cdot \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\nu^3} \cdot W \cdot \frac{\sqrt{W - h\nu}}{\sqrt{W} + \sqrt{\frac{1}{3}h(\nu - \nu_0)}} \cdot \frac{\sin^2 \psi}{\cos \psi}. \tag{24.22}$$

Vorausgesetzt ist dabei, daß W mindestens etwa $1,5 h\nu$ beträgt (bei der Auswertung des Integrals in 24.19). Im entgegengesetzten Grenzfall, $h\nu > W$, bekommt man durch eine ähnliche Approximation

$$A = \frac{8e^2}{h^2 c} \cdot \frac{(\zeta/h)^2}{\nu^3} \cdot W \cdot \frac{16}{15} \frac{\sqrt{\frac{1}{2}\zeta}}{\sqrt{\zeta + 2h\nu} + \sqrt{\zeta + 2(h\nu - W)}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\sin^2 \psi}{\cos \psi}. \tag{24.23}$$

Bei hohen Frequenzen fällt also der Oberflächenphotoeffekt wie $\nu^{-7/2}$, bei 1,5 bis 1,8 ν_0 hat er ein Maximum. Die Ausbeute beträgt dort 1 bis $5 \cdot 10^{-4}$, was den Experimenten sehr gut entspricht. Unter der Annahme $W = \zeta + w = 2\zeta = 2w = 2h\nu_0$, die bei den Alkalien ziemlich richtig zu sein scheint (vgl. Ziff. 15), haben wir die gestrichelte Kurve der Abb. 47 berechnet, sie stimmt mit der Beobachtungskurve (ausgezogen) an Kalium recht befriedigend überein, wenn man die Einfachheit unserer Annahmen (freie Elektronen) berücksichtigt. Nur ist die experimentelle Kurve etwas steiler. Der zweite Anstieg der experimentellen Kurve jenseits 2800 Å ist darauf zurückzuführen, daß dann durch einen gewöhnlichen Absorptionsprozeß im Metallinnern ein Photoelektron erzeugt werden kann (zweite photoelektrische Grenze, vgl. den Anfang dieses Paragraphen).

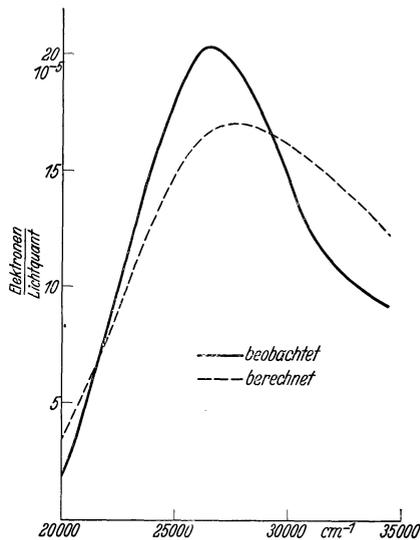


Abb. 47. Photoeffekt an Kalium. Ordinate Anzahl austretende Elektronen pro einfallendes Quant, Abszisse Frequenz in cm^{-1} . Beobachtete Kurve gestrichelt, berechnete ausgezogen.

Die Energieverteilung der austretenden Photoelektronen hat ein Maximum in unmittelbarer Nähe der Maximalenergie $h(\nu - \nu_0)$, sie stimmt nach FRÖHLICH befriedigend mit der Beobachtung überein.

b) Lichtelektrischer Effekt durch Abklingen der Lichtwelle². Infolge der Absorption im Metallinneren klingt die erregende Lichtwelle exponentiell ab, es ist also statt (22.1) für ihr Vektorpotential zu setzen

$$\mathfrak{A} = A_{\xi} = \frac{F_0 c}{2\pi\nu} \cos 2\pi\nu \left(t - \frac{n\eta}{c} \right) e^{-\alpha x} \tag{24.24}$$

¹ Die x -Komponente der Feldstärke, F_x , ist bei natürlichem Licht $\sqrt{\frac{1}{2}} F_0 \sin \psi$.

² G. WENTZEL, Sommerfeld-Festschrift. S 79.

(2κ = Absorptionskoeffizient, η = Fortpflanzungsrichtung, ξ = Polarisationsrichtung des Lichts). An die Stelle des Matrixelements (22.8) tritt, wenn wir wieder freie Elektronen annehmen und von dem in a) erörterten Oberflächeneffekt absehen:

$$M_{n't'}^{n''v} = V^{-1/2} F^{-1/2} (2\pi)^{-1/2} \int e^{i(\mathbf{f}-\mathbf{f}',v) + \frac{2\pi i n v}{c} \eta - \kappa x} \cdot i k_{\xi} d\tau. \quad (24.25)$$

Dabei ist V das Volumen des Metalls, F seine Oberfläche (yz -Ebene). Die Normierung der Eigenfunktion vor der Absorption (Ausbreitungsvektor \mathbf{f}) ist im Volum V , die der anderen Eigenfunktion pro $d\lambda$ vorgenommen [vgl. (24.10)]. Der Ausdruck (24.25) verschwindet *nicht*, wenn sich \mathbf{f} und \mathbf{f}' bezüglich ihrer x -Komponente unterscheiden. Vernachlässigen wir $2\pi n v/c$, da die Wellenlänge des Lichtes groß ist verglichen mit atomaren Dimensionen, so erhalten wir

$$M_{n't'}^{n''v} = V^{-1/2} F^{-1/2} (2\pi)^{-1/2} \int_0^{2l} e^{i(k_x - k'_x)x - \kappa x} i k_{\xi} d x d y d z = (2\pi V)^{-1/2} F^{1/2} i \frac{k_{\xi}}{\kappa + i(k'_x - k_x)}, \quad (24.26)$$

wenn die Dicke $2l$ sehr groß angenommen wird ($2\kappa l \gg 1$). Einsetzen in (22.7) gibt

$$|a'(t)|^2 = \left(\frac{e F_0}{4\pi m v} \right)^2 (2l)^{-1} (2\pi)^{-1} \frac{k_{\xi}^2}{(k'_x - k_x)^2 + \kappa^2} \cdot \Omega(E' - E - \hbar\nu). \quad (24.27)$$

Dieser Ausdruck ist ähnlich gebaut und *von gleicher Größenordnung* wie (24.15). Der Absorptionskoeffizient κ fällt, wie man sieht, heraus, da er klein gegen k_x ist. Dies ist natürlich sehr erwünscht.

Trotzdem halten wir den hier entwickelten Mechanismus des lichtelektrischen Effekts *nicht* für richtig. Denn die Elektronen werden nach der „Lichtabsorptionstheorie“ in tieferen Schichten des Metalls ausgelöst, und zwar so tief, wie das Licht noch einzudringen imstande ist. Auf dem verhältnismäßig langen Weg zur Oberfläche werden die Elektronen sicher mehrfache Zusammenstöße erleiden. Von diesen sind die Zusammenstöße mit Gitterwellen (Atomen) noch relativ harmlos, da sie nur eine Ablenkung des Elektrons bedingen. Viel schlimmer sind die Zusammenstöße mit anderen Elektronen, weil dabei dem Photoelektron Energie verlorenght. Die Häufigkeit solcher Prozesse ist sehr schwer zu berechnen, man kann aber abschätzen, daß wahrscheinlich nur ganz wenige Atomabstände erforderlich sind, um das Elektron so weit abzubremesen, daß es nicht mehr austreten kann. Von den erzeugten Photoelektronen kommen also nur *die* wirklich zum Austritt, die etwa in den obersten 10^{-7} cm erzeugt sind, und da die Lichtwelle ungefähr 10^{-5} cm eindringt, sind dies nur etwa 1% der Photoelektronen, die nach (24.27) entstehen müssen. Folglich ist der *lichtelektrische Effekt*, der durch das Abklingen der Lichtwelle hervorgerufen wird, in Wirklichkeit etwa 100mal kleiner als der in a) behandelte Oberflächeneffekt.

Gegen den in b) gegebenen Mechanismus sprechen auch noch folgende experimentelle Gründe: Erstens nimmt experimentell der lichtelektrische Effekt mit dem Dünnerwerden der Metallschicht nicht merklich ab, was er nach der Theorie b) tun müßte, sobald die Schicht durchsichtig wird. Und zweitens müßte nach der Theorie b) parallel zur Oberfläche polarisiertes Licht fast ebenso wirksam sein wie senkrecht polarisiertes, entgegen der auf S. 469 erwähnten Erfahrung.

c) Der Volumeneffekt. Jenseits einer „zweiten photoelektrischen Grenze“, welche weit im Ultraviolett liegt, kann durch Absorption eines Lichtquants im *Metallinnern* ein Photoelektron erzeugt werden. Bei genügend hoher Frequenz des Lichtes müßte, wenn keine Sekundäreffekte vorhanden wären, pro einfallendes Lichtquant ein halbes¹ Elektron austreten, wenn das Metall dick genug ist, um alles Licht zu absorbieren. Diese Ausbeute wird allerdings wegen der Bremsung der Elektronen auf ihrem Weg zur Oberfläche praktisch doch nie erreicht werden: Die wirklich zu beobachtende Ausbeute wird etwa $\frac{1}{3}$ mal der Reichweite der Photoelektronen durch die Reichweite des Lichtquants sein, das ist etwa 1%, also über eine Größenordnung mehr als die Ausbeute, die man beim Oberflächeneffekt zwischen der „ersten“ und „zweiten“ lichtelektrischen Grenze erzielt.

¹ Die Hälfte der Elektronen bewegt sich nach der rückwärtigen Oberfläche des Metalls und wird auf dem Wege dorthin auf Null abgebremst.

Zur Berechnung der zweiten lichtelektrischen Grenze wäre die genaue Kenntnis des Eigenwertspektrums im Metall notwendig. Man muß dann zu jedem Wert des Ausbreitungsvektors \mathfrak{k} einerseits den höchsten von einem Elektron besetzten Zustand $E_1(\mathfrak{k})$ aufsuchen, andererseits den tiefsten aller Zustände, deren Energie den kritischen Wert

$$E_0(\mathfrak{k}) = W + \frac{\hbar^2}{2m} (k_y^2 + k_z^2)$$

überschreitet, $E_2(\mathfrak{k})$. Daraufhin muß man das Minimum von $E_2(\mathfrak{k}) - E_1(\mathfrak{k})$ als Funktion von \mathfrak{k} bestimmen. Dies ist gleich h mal $\frac{1}{2}$ der zweiten lichtelektrischen Grenze ν'_g . Unter der Annahme völlig freier Elektronen berechnen TAMM und SCHUBIN

$$h\nu'_g = 2 \cdot \sqrt{\frac{\hbar^2}{2ma^2} W} - \frac{\hbar^2}{2ma^2},$$

wobei a die Gitterkonstante des einfach-kubisch gedachten Gitters ist. Sie kommen damit in die richtige Größenordnung, betonen jedoch selbst, daß die Annahme äußerst roh ist.

Schon unterhalb der „zweiten lichtelektrischen Grenze“ kann ein Elektron, welches durch Lichtabsorption im Metallinneren beschleunigt ist, durch Zusammenstöße mit Gitterschwingungen derart günstig abgelenkt werden, daß es zum Austritt befähigt wird. Dieser Effekt muß von der Anregung der Gitterschwingungen, d. h. von der Temperatur, stark abhängen. Der Photoeffekt durch parallel zur Oberfläche des Metalls polarisiertes Licht, der nach unseren Auseinandersetzungen in a) sehr klein sein sollte, zeigt nun nach IVES und JOHNSRUD tatsächlich eine starke Temperaturabhängigkeit, ist also wahrscheinlich in der eben angegebenen Weise zu erklären.

c) Magnetische Eigenschaften.

25. Paramagnetismus¹. Wirkt auf die Elektronen eines Metalls ein magnetisches Feld H , so versuchen sich die Spins parallel zum Felde zu stellen, da dann die Energie um den Betrag $2H\mu$ geringer ist als bei entgegengesetzter Stellung. μ ist dabei das BOHRsche Magneton

$$\mu = \frac{e\hbar}{2mc}. \quad (25.1)$$

Durch die Einstellung der Spins erhält das Metall ein magnetisches Moment in der Feldrichtung, es wird paramagnetisch. Die Stärke des Paramagnetismus ist, wie wir sehen werden, praktisch unabhängig von der Temperatur und läßt wichtige Schlüsse auf das Eigenwertspektrum der Metallelektronen, insbesondere auf die Breite der Energiebänder, zu. Die Theorie des temperaturabhängigen Paramagnetismus rührt von PAULI¹ her und gab den Anstoß zur ganzen Entwicklung der Elektronentheorie der Metalle.

Beim absoluten Nullpunkt läßt sich der Paramagnetismus ganz elementar berechnen². Es sind stets die energetisch tiefsten Zustände besetzt. Wirkt zunächst kein Magnetfeld, so ist die Energie eines Elektrons einfach die seiner „Bahnbewegung“ in den elektrischen Potentialfeldern des Metalls. Alle Zustände mit einer Bahnenergie kleiner als ζ_0 sind von je zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt.

Schalten wir nun das Magnetfeld ein, so wird die Energie eines Elektrons mit feldparallelem Spin um $H\mu$ herabgesetzt, während bei antiparallelem Spin eine Energievermehrung um $H\mu$ eintritt. Die Elektronen werden nun wieder alle Zustände besetzen, deren Energie kleiner ist als eine gewisse Grenzenergie ζ ; da aber nunmehr die Gesamtenergie gleich Bahnenergie *plus* magnetischer Energie ist, besetzen die Elektronen, deren Spin *parallel* zum Magnetfeld ist,

¹ W. PAULI, ZS. f. Phys. Bd. 41, S. 81. 1926.

² J. FRENKEL, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 31. 1928.

alle Zustände mit einer Bahnenergie kleiner als $\zeta + H\mu$, die mit antiparallelem Spin dagegen bloß die Zustände, deren Bahnenergie kleiner als $\zeta - H\mu$ ist. Die Zustände mit Bahnenergie kleiner als $\zeta - H\mu$ sind daher nach wie vor *doppelt* besetzt, die Zustände im Energieintervall $\zeta - H\mu$ bis $\zeta + H\mu$ dagegen nur einfach, und zwar mit Elektronen, deren Spin parallel zum Magnetfeld liegt. Die Anzahl der einfach besetzten Zustände beträgt

$$N(\zeta) \cdot 2H\mu, \tag{25.2}$$

wenn $N(\zeta)dE$ die Anzahl der Quantenzustände pro Energieintervall dE in der Umgebung der FERMISCHEN Grenzenergie ζ ist. Jedes der in einfach besetzten Zuständen befindlichen Elektronen besitzt ein magnetisches Moment μ in der Feldrichtung, während die magnetischen Momente der beiden Elektronen, die in einem doppelt besetzten Zustand sind, sich natürlich aufheben. Das gesamte magnetische Moment des Metalls ist daher

$$M = 2H\mu^2 N(\zeta_0)$$

und die Suszeptibilität
$$\chi = \frac{M}{HV} = 2\mu^2 N_1(\zeta_0), \tag{25.3}$$

wo V das Volum des Metalls und $N_1(\zeta_0)$ die Anzahl Quantenzustände pro Energieintervall in einem Metallstück vom Volum 1 cm^3 ist.

Um die Größenordnung abzuschätzen, setzen wir für N_1 den für freie Elektronen gültigen Wert [vgl. (5.8)]

$$N_1 = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\zeta_0} = (3\pi^2 n)^{1/3} \frac{2m}{h^2}, \tag{25.4}$$

wobei ζ_0 nach (2.6) eingesetzt ist. Nach (25.1), (25.3) wird dann

$$\chi = \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{1/3} \frac{e^2}{4\pi m c^2} = 1,88 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\rho n_0}{A}\right)^{1/3}, \tag{25.5}$$

wo ρ die Dichte, A das Atomgewicht der Substanz und n_0 die Anzahl „freier“ Elektronen pro Atom ist. Für die Alkalien ergibt sich ($n_0 = 1$):

Tabelle 5a. Temperaturunabhängiger Paramagnetismus der Alkalien.

	Li	Na	K	Rb	Cs
ρ	0,534	0,97	0,86	1,52	1,87
A	6,94	23	39,10	85,5	132,8
χ_{ber}	0,81	0,66	0,52	0,49	$0,45 \cdot 10^{-6}$
χ_{beob}	+0,27	+0,63	+0,48	+0,13	$-0,19 \cdot 10^{-6}$
Differenz.	(0,54)	0,03	0,04	0,36	0,64
Diam. des Ions ¹ (beob.)	0,05	0,25	0,29	0,50	0,54

Die Differenzen zwischen Berechnung und Beobachtung sind durch den Diamagnetismus zu erklären. Dabei ist in erster Linie an den Diamagnetismus des Atomrumpfes zu denken. Dieser nimmt mit zunehmender Größe des Rumpfes bekanntlich stark zu, wie dies aus der letzten Zeile der Tabelle 5 a hervorgeht¹.

¹ Der Diamagnetismus der Atomrümpfe, d. h. der Ionen $\text{Na}^+\text{K}^+\text{Rb}^+\text{Cs}^+$, ist aus den Messungen von K. IKENMEYER (Ann. d. Phys. Bd. 1, S. 169. 1929) an Alkalihalogeniden entnommen. Dabei ist für die Suszeptibilität von Li^+ der aus dem HARTREESCHEN Atommodell berechnete Wert $0,6 \cdot 10^{-6}$ pro Mol eingesetzt und Additivität der Ionensuszeptibilitäten angenommen. Dann ergibt sich die Suszeptibilität pro Mol für $\text{Na}^+\text{K}^+\text{Rb}^+\text{Cs}^+$ bzw. zu $6,13, 28, 37 \cdot 10^{-6}$. Aus diesen Werten wurden durch Inter- bzw. Extrapolation die Suszeptibilitäten der Schwermetallionen berechnet. (Unsere Auswertung der IKENMEYERSCHEN Messungen weicht von der seinigen wesentlich ab, letztere scheint uns abwegig. Auch dem Vorschlag von B. MROWKA [ZS. f. Phys. Bd. 80, S. 495. 1933] vermögen wir nicht zu folgen, da dort grobe Näherungsformeln von KIRKWOOD zwischen Diamagnetismus und Dielektrizitätskonstante zu weitgehend benutzt werden.)

Dementsprechend ist χ_{beob} anfangs wenig, später viel kleiner als χ_{ber} , um schließlich bei Cs sogar negativ zu werden: Dort überwiegt der Diamagnetismus des Rumpfes über den Paramagnetismus der Leitungselektronen. Die Differenz zwischen beobachtetem und nach Formel (25.5) berechneten Paramagnetismus stimmt größenordnungsmäßig mit dem beobachteten Diamagnetismus des Rumpfes.

In zweiter Linie ist dann aber noch zu berücksichtigen, daß auch die Leitungselektronen selbst, und zwar vermöge ihrer Bahnbewegung, gleichfalls einen Beitrag zum Diamagnetismus liefern. Dieser beträgt bei freien Elektronen, wie wir sie hier vorausgesetzt haben, ein Drittel des Paramagnetismus des Spins (vgl. Ziff. 26). Von diesem Standpunkt aus ist die gute Übereinstimmung von beobachteter und berechneter Suszeptibilität bei Na und K eigentlich sehr unbefriedigend. Man sollte z. B. bei Na erwarten, daß die effektive Suszeptibilität gleich $\frac{2}{3} \cdot 0,66 - 0,25 = 0,19$ ist (zwei Drittel des Paramagnetismus des Spins minus Diamagnetismus des Rumpfes). Der höhere Beobachtungswert zeigt, daß der Paramagnetismus der Leitungselektronen in Wirklichkeit um ca. 50% größer ist, als nach Formel (25.5) herauskommt.

Dasselbe Ergebnis, nur noch schärfer ausgeprägt, findet man bei anderen Metallen, von denen wir in Tabelle 5 b einige herausgreifen.

Tabelle 5b. Paramagnetismus einiger Metalle.

1 Element	2 $\chi_{\text{beob}} \cdot 10^6$	3 Diamagnetismus des Rumpfes		5 Paramagnetismus der Leitungselektronen (Sp. 2 + Sp. 4)	6 n_0	7 χ_{ber} nach (25.5)	8 Breite des Energiebands Volt
		pro Mol	pro cm^3				
Cu	-0,8	20	2,9	2,1	1	0,99	4,5
Ag	-1,5	33	3,2	1,7	1	0,87	3,7
Au	-3,1	48	4,7	1,6	1	0,87	4,0
Mg	0,99	7	0,5	1,5	2	0,99	4,3
Ca	1,70	14	0,5	2,2	2	0,80	2,9
Sr	(0,88?)	29	0,9	1,7	2	0,74	3,8
Ba	6,6	38	1,0	7,6	2	0,71	0,86
Al	1,8	8	0,8	2,6	3	1,24	2,5
Pb	-1,4	50	2,7	1,3	4	0,90	2,7
Cr	26	17	2,4	28	6	1,80	0,32
Pd	60	33	3,6	64	10	1,95	0,11
Os	0,5	45	5,4	5,9	8	1,86	1,32
Ir	4,9	46	5,5	10,4	9	1,92	0,74
Pt	23	47	5,2	28	10	1,95	0,25

Um den „beobachteten“ Wert des Paramagnetismus zu erhalten, haben wir zu dem experimentellen Wert der Suszeptibilität des Metalls die diamagnetische Suszeptibilität des Atomrumpfs addiert. Die letztere haben wir durch Interpolation aus den bekannten Suszeptibilitäten der Alkaliionen (vgl. Anm. vor. Seite) gewonnen, sie bezieht sich demgemäß auf das einfach geladene Ion, kann also als Näherungswert für den gesamten Diamagnetismus einschließlich demjenigen der Leitungselektronen betrachtet werden. Bei der Berechnung nach Formel (25.5) (Spalte 7) andererseits haben wir für n_0 die Gesamtzahl der Elektronen außerhalb abgeschlossener Schalen eingesetzt, χ_{ber} sollte daher eher zu hoch ausfallen. In Wirklichkeit beträgt es nur 3 bis 70% des „beobachteten“ Wertes.

Daraus geht hervor, daß die Anzahl der Quantenzustände pro Energieintervall sicher größer ist, als aus der Annahme freier Elektronen folgt. Das läßt darauf schließen, daß das Energieband, welches die Leitungselektronen

enthält, *schmäler* ist als bei freien Elektronen. Man kann die Breite ΔE der Energiebänder ganz roh abschätzen, wenn man annimmt, daß

1. die Anzahl der Zustände pro dE durch das ganze Band hindurch konstant ist und

2. sich nicht mehrere Energiebänder überdecken. Auf diese Weise würde man erhalten

$$\Delta E = \frac{N}{N_1(\zeta_0)} = \frac{2\mu^2 N}{\chi} = \frac{6,4 \cdot 10^{-5}}{\chi} \cdot \frac{\rho}{A} \text{ Volt.} \quad (25.6)$$

(N = Anzahl Atome pro cm^3 des Metalls). Aus (25.6) folgen die in der letzten Spalte verzeichneten Breiten der Energiebänder, welche sich, wie man sieht, zwischen 0,1 und 5 Volt bewegen. Die kleineren dieser Zahlen dürften allerdings falsch sein. Denn bei den betreffenden Elementen werden sich vermutlich mehrere – sagen wir n – Energiebänder überdecken, bei der Abschätzung (25.6) hätte man daher im Zähler die Anzahl der Zustände in sämtlichen Energiebändern, Nn , statt derjenigen in einem Band, N , einzusetzen. Nehmen wir z. B. an, daß sich bei den Elementen der Übergangsguppen (Cr bis Pt) 5 Energiebänder überdecken, entsprechend den 5 magnetischen Zuständen eines d -Elektrons, so würden wir einen 5 mal größeren Wert für die Breite der Bänder bekommen und damit auch hier in die übliche Größenordnung 1 bis 5 Volt gelangen. Eine Ausnahme würde dann nur noch Pd und allenfalls Pt machen. Es scheint bemerkenswert, daß bei diesen Elementen gerade die d -Schale abgeschlossen wird und die entsprechenden Energiebänder im Metall daher fast voll sind. Es wäre möglich, daß am oberen Rande der Bänder die Eigenwerte besonders dicht liegen, also $N_1(E)$ besonders groß ist. Evtl. haben wir hier aber einen Effekt des Elektronenaustauschs (vgl. Ziff. 27) vor uns, d. h. einen dem Ferromagnetismus sich nähernden Paramagnetismus.

Wir haben eingangs behauptet, der Paramagnetismus sei im wesentlichen temperaturunabhängig. Wir beweisen dies nunmehr, indem wir das magnetische Moment des Metalls bei der Temperatur T berechnen. Wenn E die Bahnenergie eines Zustands ist, so ist die Gesamtenergie, falls der Spin parallel zum Magnetfeld steht, $E - H\mu$, die Wahrscheinlichkeit der Besetzung des Zustands also

$$f(E - H\mu) = \frac{1}{e^{(E - H\mu - \zeta)/kT} + 1},$$

und die Gesamtzahl der Elektronen mit Spin parallel zum Feld

$$Z_1 = \int_0^{\zeta + H\mu} N(E) f(E - H\mu) dE = \int_0^{\zeta + H\mu} N(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left(\frac{dN}{dE} \right)_{\zeta + H\mu}, \quad (25.7)$$

die Gesamtzahl der Elektronen mit antiparallelem Spin

$$Z_2 = \int_0^{\zeta - H\mu} N(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left(\frac{dN}{dE} \right)_{\zeta - H\mu}, \quad (25.7a)$$

die Differenz beträgt

$$Z_1 - Z_2 = 2H\mu \left[N(\zeta) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left(\frac{d^2 N}{dE^2} \right)_{\zeta} \right]. \quad (25.8)$$

Da nun nach (16.9)

$$\zeta(T) = \zeta_0 - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \cdot \frac{1}{N(\zeta_0)} \left(\frac{dN}{dE} \right)_{\zeta_0},$$

so ergibt sich für das magnetische Moment des Metalls

$$M = (Z_1 - Z_2)\mu = 2H\mu^2 N(\zeta_0) \left[1 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left(\frac{d^2 \log N}{dE^2} \right)_{\zeta_0} \right]. \quad (25.9)$$

Die Temperaturabhängigkeit ist also außerordentlich gering, nämlich von der Größenordnung $(kT/\zeta_0)^2 \approx 10^{-3}$ bei Zimmertemperatur. Auch experimentell ist kaum eine Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus der Metalle feststellbar¹, nur bei Pd und Pt ist zwischen 300 und 1400° abs. eine Abnahme um 65 bzw. 35% beobachtet. Diese erklärt sich, wie uns scheint, zwanglos aus der Annahme, daß wir uns in der Nähe des Randes eines Energiebandes befinden, wo $N(E)$ jedenfalls stark von der Energie abhängt. Bemerkenswert scheint uns noch, daß die Suszeptibilität ebenso häufig mit der Temperatur zu- wie abnimmt. Das würde man nach (25.9) auch erwarten, während die WEISSsche phänomenologische Theorie des Paramagnetismus nur eine Abnahme mit wachsender Temperatur kennt.

26. Diamagnetismus der Leitungselektronen². In der klassischen Theorie besitzt ein Gas freier Elektronen keinen Diamagnetismus. Das liegt daran, daß das Magnetfeld an den Elektronen keine Arbeit leistet. Die Energie aller Zustände des Elektrons bleibt daher unverändert, es gibt im Magnetfeld genau ebenso viele Zustände, deren Energie in einem bestimmten Intervall liegt, wie ohne Feld. Die Gesamtenergie des Elektronengases wird daher unabhängig vom Magnetfeld. Nun wird die Suszeptibilität bekanntlich definiert durch die Beziehung

$$E = E_0 - \frac{1}{2} \chi H^2, \quad (26.1)$$

wo E die Energie der Volumeinheit des betreffenden Körpers im Magnetfeld H und E_0 die gleiche Energie ohne Feld ist. Da $E = E_0$ ist, wird also die Suszeptibilität Null.

In der Quantentheorie ist dagegen, wenn man vom Elektronenspin absieht, ein Gas freier Elektronen *diamagnetisch*. Im Gegensatz zur klassischen Theorie wird nämlich durch das magnetische Feld die Energie der Zustände der Elektronen verändert: Es bilden sich Bahnen heraus, deren magnetische Momente Vielfache des BOHRschen Magneton sind, das Energiespektrum der Elektronen wird (teilweise) *diskret*. Dadurch wird natürlich auch die *Gesamtenergie* des Elektronengases geändert.

a) Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen eines freien Elektrons im Magnetfeld. Auf ein Elektron soll ein Magnetfeld in der z -Richtung von der Stärke H wirken, sonst seien keine äußeren Kräfte vorhanden. Das Magnetfeld läßt sich aus dem Vektorpotential

$$A_x = -Hy, \quad A_y = A_z = 0 \quad (26.2)$$

ableiten, welches, wie man sich unmittelbar überzeugt, die zu stellenden Forderungen $\text{div} \mathfrak{A} = 0$ und $\text{rot} \mathfrak{A} = (0, 0, H)$ erfüllt. Die Schrödingergleichung lautet bekanntlich bei Anwesenheit eines Vektor- und bei Abwesenheit eines skalaren Potentials

$$E\psi - \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \text{grad} - \frac{e}{c} \mathfrak{A} \right)^2 \psi = 0,$$

ausgerechnet:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi - \frac{ie\hbar}{mc} (\mathfrak{A}, \text{grad} \psi) + \left(E - \frac{e^2}{2mc^2} A^2 \right) \psi = 0, \quad (26.3)$$

oder, wenn wir (26.2) einsetzen,

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + iH \frac{e\hbar y}{mc} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \left(E - \frac{e^2}{2mc^2} H^2 y^2 \right) \psi = 0. \quad (26.4)$$

¹ Z. B. bei Cu und Au keine meßbare Änderung zwischen 300 und 1300° abs., bei Ag ca. 10% Verminderung von 300 bis 1400°, Pb keine meßbare Änderung von Zimmertemperatur bis Schmelzpunkt (600° abs.), Cr 10% Zunahme von 300 bis 1400° usw.

² L. LANDAU, ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 629. 1930; vgl. auch E. TELLER; ebenda Bd. 67, S. 311. 1931; R. PEIERLS, ebenda Bd. 80, S. 763. 1933.

Die Koordinaten x und z kommen hier nicht explizit vor, die Gleichung wird also gelöst durch den Ansatz

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar}(-\kappa x + \lambda z)} \cdot \varphi(y), \quad (26.5)$$

— κ und λ sind die Impulse in der x - bzw. z -Richtung. Durch Einsetzen ergibt sich für φ die Differentialgleichung

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \left(E' - \frac{1}{2m} \left(\frac{eH}{c} y - \kappa \right)^2 \right) \varphi = 0, \quad (26.6)$$

mit

$$E' = E - \frac{\lambda^2}{2m}. \quad (26.6a)$$

(26.6) ist die Differentialgleichung eines harmonischen Oszillators, dessen Ruhepunkt an der Stelle

$$y_0 = \frac{c\kappa}{eH} \quad (26.7)$$

gelegen ist und dessen Frequenz

$$\nu_0 = \frac{eH}{2\pi mc}$$

beträgt (Frequenz der Larmorpräzession). Die Energieniveaus sind also

$$E' = \hbar \nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) = \frac{e\hbar}{mc} H \left(n + \frac{1}{2} \right) = H\mu(2n + 1), \quad (26.8)$$

wobei μ das in (25.1) eingeführte BOHRsche Magneton ist. Die Eigenfunktionen sind HERMITESche Funktionen; sie werden bekanntlich sehr klein, wenn die Entfernung des Elektrons von seinem Ruhepunkt y_0 größer ist als die klassische Amplitude

$$a = \frac{c}{eH} \cdot \sqrt{2mE} = \sqrt{\frac{\hbar c}{eH} (2n + 1)}, \quad (26.9)$$

das Elektron bewegt sich also im wesentlichen zwischen $y_0 - a$ und $y_0 + a$.

Um nachher die Gesamtenergie des Metalls berechnen zu können, müssen wir die Anzahl der Energieniveaus pro Energieintervall kennen, besser gesagt die Anzahl der Niveaus mit gegebener Quantenzahl n und gegebenem Impuls λ in der z -Richtung — von κ hängt die Energie ja nicht ab. Wir verlangen in üblicher Weise Periodizität der Eigenfunktion in x, y, z mit den großen Perioden A, B, C . Dann gibt es offenbar

$$\frac{AC}{\hbar^2} \Delta \kappa \Delta \lambda \quad (26.10)$$

Zustände im Impulsintervall $\Delta \kappa \Delta \lambda$ bei festgehaltenem n . Während aber λ ganz beliebig variiert werden kann, ist dies bei κ nicht der Fall. Denn der Ruhepunkt der y -Bewegung des Elektrons hängt ja nach (26.7) von κ ab, und dieser Ruhepunkt muß natürlich in das Innere unseres Grundgebietes fallen, d. h.

$$0 < y_0 < B, \quad 0 < \kappa < \frac{eHB}{c}. \quad (26.10a)$$

Indem wir κ alle zulässigen Werte annehmen lassen, d. h. in (26.10) $\Delta \kappa = eHB/c$ setzen, bekommen wir

$$N(n) d\lambda = ABC \frac{eH}{\hbar^2 c} d\lambda = V \frac{eH}{\hbar^2 c} d\lambda, \quad (26.11)$$

für die Anzahl Zustände im Impulsbereich λ bis $\lambda + d\lambda$ bei festgehaltenem n . Dabei ist $V = ABC$ das Volumen unseres „Grundgebiets“. — Wenn wir H gegen Null gehen lassen, erhalten wir aus (26.11) die Eigenwertverteilung im freien Elektronengas.

b) Energie des Metalls. Es wäre das Nächstliegende, die Energie des Metalls im Feld H beim absoluten Nullpunkt zu berechnen. Leider stößt das auf rechnerische Schwierigkeiten aus Gründen, die wir späterhin noch zu erörtern haben. Wir berechnen daher die Energie bei *endlicher* Temperatur T .

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Zustand mit der Energie E_i besetzt ist, beträgt in der FERMI'schen Statistik bekanntlich

$$2f(E_i) = \frac{2}{1 + e^{(E_i - \zeta)/kT}}$$

(Faktor 2 wegen des Spins), die Gesamtenergie des Metalls daher

$$E = \sum_i 2E_i f(E_i) = \sum_i \frac{2E_i}{1 + e^{(E_i - \zeta)/kT}}.$$

Dabei ist ζ selbst im allgemeinen mit dem Magnetfeld veränderlich und muß daraus bestimmt werden, daß

$$\sum_i 2f(E_i) = N$$

ist. Setzen wir den Wert der Energieniveaus aus (26.6a), 26.8) und die Anzahl Niveaus pro Energieintervall aus (26.11) ein, so ist für ein Metall von 1 cm³ Volumen

$$N = \frac{2eH}{h^2 c} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\lambda \frac{1}{1 + \exp \left[\left(H\mu(2n+1) + \frac{\lambda^2}{2m} - \zeta \right) / kT \right]}. \quad (26.12)$$

Bezeichnen wir das Integral über λ mit $f(n + \frac{1}{2})$, so ist

$$N = \frac{2eH}{h^2 c} \sum_{n=0}^{\infty} f\left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (26.13)$$

Dies läßt sich nach der bekannten Formel von EULER

$$\sum_{n=a}^{b-1} f\left(n + \frac{1}{2}\right) = \int_a^b f(x) dx - \frac{1}{24} [f'(x)]_a^b \quad (26.14)$$

auswerten. Die Formel gilt allerdings, wie man weiß, nur, wenn für alle n

$$|f(n) - f(n-1)| \ll |f(n)|$$

ist. Dies setzt, wie man leicht nachrechnet, $H\mu \ll kT$ voraus¹.

Hier liegt der Grund, weswegen die Rechnung nur bei endlicher Temperatur T durchführbar ist.

Zur Berechnung von $\int_0^{\infty} f(x) dx$ kann man einfach setzen

$$f(x) = 2 \int_0^{\infty} d\lambda \cdot \frac{1}{e^{\left(2H\mu x + \frac{\lambda^2}{2m} - \zeta \right) / kT} + 1} = 2\bar{\lambda},$$

wobei $\bar{\lambda}$ die Abfallstelle der Fermiverteilung² ist, d. h.

$$\bar{\lambda} = \begin{cases} \sqrt{2m(\zeta - 2H\mu x)}, & \text{wenn } x < \zeta/2H\mu, \\ 0, & \text{wenn } x > \zeta/2H\mu. \end{cases}$$

¹ Andernfalls ändert sich $f(n)$ sehr rasch, sobald $n \approx n_0 = \zeta/2H\mu$ wird. Ist z. B. $T = 0$, so erhält man bekanntlich

$$f(n) = 2\bar{\lambda} = 2\sqrt{2m(\zeta - 2H\mu n)} = 4\sqrt{H\mu m} \sqrt{n_0 - n},$$

also eine für $n \approx n_0$ in hohem Maße unstetige Funktion. Die Energie hängt dann in sehr komplizierter Weise von dem genauen Wert von H ab, das magnetische Moment dE/dH wird eine äußerst komplizierte Funktion der Feldstärke H . Nach PEIERLS (ZS. f. Phys. Bd. 81, S. 186. 1933) ist hierauf die komplizierte Feldabhängigkeit des Diamagnetismus von *Wismut* bei tiefen Temperaturen zurückzuführen, die von DE HAAS beobachtet worden ist.

² Dabei begeht man im Fall $|\zeta - 2H\mu x| \ll kT$ einen kleinen Fehler, der aber nicht ins Gewicht fällt, weil dort $\bar{\lambda}$ sowieso sehr klein ist.

Dann ergibt sich

$$\int_0^{\infty} f(x) dx = \frac{2}{3} \cdot \frac{\sqrt{2m}}{H\mu} \zeta^{3/2}. \quad (26.15)$$

Andererseits ist, wenn wir abkürzend $2H\mu x + \frac{\lambda^2}{2m} - \zeta = \varepsilon$ setzen:

$$\frac{df}{dx} = 2 \int_0^{\infty} d\lambda \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{1 + e^{\varepsilon/kT}} \right) = 4H\mu \int_{2H\mu x - \zeta}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{\lambda} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\frac{1}{1 + e^{\varepsilon/kT}} \right). \quad (26.16)$$

Wir brauchen [vgl. (26.13), (26.14)] die Werte von df/dx für $x = 0$ und ∞ . Im zweiten Fall wird die untere Grenze für ε gleich ∞ und daher nach (26.16) $f' = 0$. Im ersten Fall hat die Ableitung $\partial/\partial \varepsilon$ in (26.16) ein scharfes Maximum an der Stelle $\varepsilon = 0$, d. h. $\lambda = \sqrt{2m\zeta}$, so daß

$$\left(\frac{df}{dx} \right)_0 = 4H\mu \frac{m}{\sqrt{2m\zeta}} \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\frac{1}{1 + e^{\varepsilon/kT}} \right) = -2H\mu \sqrt{\frac{2m}{\zeta}}. \quad (26.17)$$

Einsetzen von (26.14), (26.15), (26.17) und (25.1) in (26.13) gibt

$$N = \frac{8\pi}{3} \frac{(2m\zeta)^{3/2}}{h^3} \left(1 - \frac{1}{8} \frac{(H\mu)^2}{\zeta^2} \right). \quad (26.18)$$

Auf genau dieselbe Weise berechnet man

$$E = \left. \begin{aligned} & \frac{2eH}{h^2 c} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\lambda [H\mu(2n+1) + \lambda^2/2m]}{1 + e^{\dots}} \\ & = \frac{8\pi}{3} \frac{(2m\zeta)^{3/2}}{h^3} \zeta \left(\frac{3}{5} + \frac{1}{8} \frac{(H\mu)^2}{\zeta^2} \right). \end{aligned} \right\} \quad (26.19)$$

Bezeichnen wir nun die Grenzenergie in Abwesenheit des Magnetfeldes mit ζ_0 , so folgt aus (26.18)

$$N = \frac{8\pi}{3} \frac{(2m\zeta_0)^{3/2}}{h^3} \quad \text{also} \quad \zeta_0^{3/2} = \zeta^{3/2} \left(1 - \frac{1}{8} \frac{(H\mu)^2}{\zeta^2} \right).$$

Daraus ergibt sich ζ , und durch Einsetzen in (26.19)

$$E = \left. \begin{aligned} & \frac{8\pi}{3} \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} \zeta_0^{3/2} \left[\frac{3}{5} \left(1 + \frac{5}{3} \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{(H\mu)^2}{\zeta_0^2} \right) + \frac{1}{8} \frac{(H\mu)^2}{\zeta_0^2} \right] \\ & = E_0 + \frac{2\pi}{3} \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{\zeta_0} (H\mu)^2, \end{aligned} \right\} \quad (26.20)$$

wo E_0 die Energie ohne Magnetfeld ist. Da nun [vgl. (5.8), (25.4)] die Anzahl Eigenwerte pro Energieintervall

$$N_1 = 2\pi(2m)^{3/2} h^{-3} \sqrt{\zeta_0}$$

ist, so folgt

$$E = E_0 + \frac{1}{3} N_1 (H\mu)^2 \quad (26.21)$$

und für die Suszeptibilität nach (26.1)

$$\chi = -\frac{2}{3} N_1 \mu^2. \quad (26.22)$$

Das ist genau ein Drittel des im vorigen Paragraphen behandelten PAULISCHEN Paramagnetismus des Spins. Vom letzteren bleiben also nur zwei Drittel übrig.

Es geht aus unserer Ableitung klar hervor, daß der LANDAUSCHE Diamagnetismus nur dadurch zustande kommt, daß das Eigenwertspektrum durch das Magnetfeld *diskret* gemacht wird. Stünde in (26.12) das Integral über n anstatt der Summe, so würde das typische Zusatzglied $f'(x)$ in (26.14) fehlen,

und dieses ist es, was in den Formeln (26.18), (26.19) die Abhängigkeit vom Magnetfeld hervorbringt. Ein klassisches Elektronengas, in dem die Energie nicht gequantelt ist, hat, wie anfangs bemerkt, keine diamagnetische Suszeptibilität.

Die Formel für die Suszeptibilität läßt sich übrigens natürlich nicht bloß durch Berechnung der Energie der Volumeinheit gewinnen, sondern auch durch Betrachtung des *Stromes*, der unter dem Einfluß des Magnetfeldes um ein Metall herumfließt, und direkte Berechnung seines magnetischen Momentes. Dies ist von TELLER¹ ausgeführt worden.

c) Diamagnetismus gebundener Elektronen. Der Einfluß der Bindung auf den Diamagnetismus der Leitungselektronen ist von PEIERLS² untersucht worden. Die wesentliche Erschwerung gegenüber dem Fall der freien Elektronen besteht darin, daß die Energieniveaus bei gleichzeitiger Wirkung eines Magnetfeldes und eines periodischen elektrischen Feldes nicht leicht angegeben werden können. PEIERLS hat daher eine Methode ausgearbeitet, um ohne Kenntnis der Eigenwerte die diamagnetische Suszeptibilität berechnen zu können. Dies ist durchführbar, solange $\mu H \ll kT$ ist, also für nicht zu starke Felder.

Wesentlich ist, daß die HAMILTONSche Funktion in geeigneten Variablen geschrieben wird. Die Wellenzahlen k_x , k_y , k_z eignen sich hierzu *nicht*, genau sowenig wie beim *freien* Elektron die Impulse: Die Energie eines freien Elektrons im homogenen Magnetfeld $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_z = H$ ist nämlich bekanntlich

$$E = \frac{1}{2m} \left(p - \frac{e}{c} \mathfrak{A} \right)^2 = \frac{1}{2m} \left[p^2 + H(p_x y - p_y x) + \frac{e^2}{4c^2} H^2 (x^2 + y^2) \right], \quad (26.23)$$

wenn, etwas symmetrischer als in (26.2), für das Vektorpotential gesetzt wird

$$A_x = -\frac{1}{2} H y, \quad A_y = \frac{1}{2} H x, \quad A_z = 0. \quad (26.23 a)$$

Wenn sich daher das Elektron nicht gerade in der Nähe der Ebene $x = 0$ befindet, ist der vom Magnetfeld abhängige Anteil in der Hamiltonfunktion keineswegs klein und kann daher nicht als Störung behandelt werden, was für eine einfache Übersicht sehr erstrebenswert wäre. Hingegen sind — immer noch beim freien Elektron — die *Geschwindigkeitskomponenten* geeignete Variable: Die Energie beträgt im Magnetfeld einfach

$$E = \frac{1}{2} m v^2, \quad (26.24)$$

genau wie ohne Feld. Dafür muß man in Kauf nehmen, daß die Komponenten v_x und v_y der Geschwindigkeit nicht mehr vertauschbar sind: Aus

$$m v_x = p_x - \frac{e}{c} A_x = p_x + \frac{e}{2c} H y; \quad m v_y = p_y - \frac{e}{2c} H x \quad (26.25)$$

folgt sofort

$$v_x v_y - v_y v_x = i \frac{e \hbar}{m^2 c} H = 2 \frac{i \mu H}{m}. \quad (26.26)$$

Auf der Unabhängigkeit der Energie vom Magnetfeld in der Formel (26.24) beruht die Abwesenheit des Diamagnetismus freier Elektronen in der klassischen Mechanik, auf der Nichtvertauschbarkeit der Geschwindigkeitskomponenten sein Vorhandensein in der Quantenmechanik.

¹ E. TELLER, ZS. f. Phys. Bd. 67, S. 311. 1931.

² R. PEIERLS, ZS. f. Phys. Bd. 80, S. 763. 1933.

Als geeigneter Ersatz für die Geschwindigkeit bei (stark) gebundenen Elektronen erwies sich nun der Operator

$$\mathfrak{H} = \frac{a}{\hbar} \left(\mathfrak{p} + \frac{e}{2c} [\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_0, \mathfrak{H}] \right), \quad (26.27)$$

wobei der Operator \mathfrak{r}_0 definiert ist durch

$$\mathfrak{r}_0 \varphi_m = m \varphi_m, \quad (26.28)$$

(φ_m = Eigenfunktion des am Gitterpunkt m befindlichen Atoms, a = Gitterabstand). Von den Komponenten von \mathfrak{H} hängt die Energie ganz ähnlich ab wie im Fall verschwindenden Magnetfeldes von den drei Wellenzahlen ξ , η , ζ ; z. B. ist für ein einfach-kubisches Gitter ([vgl. (12.14)]

$$E = E_1 + 2A (\cos K_x + \cos K_y + \cos K_z). \quad (26.29)$$

Dabei ist A ein Austauschintegral, das allerdings selbst noch eine geringe Abhängigkeit vom Magnetfeld besitzt; ferner ist

$$E_1 = E_0 + \frac{1}{2} \chi_e H^2 \quad (26.30)$$

bis auf eine additive Konstante die Energie des Leuchtelektrons des freien Atoms im Magnetfeld, insbesondere ist χ_e ungefähr die Suszeptibilität des Leuchtelektrons im Atom.

Die Komponenten von \mathfrak{H} sind, wie aus (26.27) hervorgeht, im Magnetfeld nicht vertauschbar, genau sowenig wie v_x und v_y beim freien Elektron. Will man z. B. E durch die K_i ausdrücken, so hat man zu beachten, daß $e^{i(K_x + K_y)}$, $e^{iK_x} \cdot e^{iK_y}$ und $e^{iK_y} \cdot e^{iK_x}$ alle voneinander verschieden sind; dies ist auch bei der Berechnung der Verteilungsfunktion $f_0 = \left(e^{\frac{E - \zeta}{kT}} + 1 \right)^{-1}$ zu beachten. Die Rechnung läßt sich aber durchführen, solange K_x und K_y *nahezu* vertauschbar sind, und dies ist bei nicht zu starken Magnetfeldern der Fall. Man kann dann nach Potenzen der Nichtvertauschbarkeit entwickeln.

Das *Resultat* von PEIERLS ist, daß die Suszeptibilität aus drei Anteilen besteht¹: Der erste Anteil ist der Diamagnetismus des Atoms

$$\chi_1 = \chi_a. \quad (26.31)$$

Zweitens ist das Austauschintegral von H abhängig, der betreffende Beitrag zur Suszeptibilität ist von der Größenordnung²

$$\chi_2 \sim \frac{1}{10} \chi_e \cdot \frac{\zeta a^2}{Ry \cdot a_0^3}, \quad (26.32)$$

wo ζ die FERMIsche Grenzenergie ist, Ry die Ionisierungsspannung des Wasserstoffs, a_0 der Wasserstoffradius und χ_e die Suszeptibilität des Leuchtelektrons des freien Atoms. Wenn ζ den gleichen Wert hat wie für freie Elektronen, so ist χ_2 etwa gleich χ_e , χ_2 kann übrigens positiv und negativ sein.

Der dritte und interessanteste Beitrag ist derjenige, der von der Nichtvertauschbarkeit von K_x und K_y herrührt, er beträgt pro Atom

$$\chi_3 = - \frac{e^2 a^4}{12 \hbar^2 c^2} \int \frac{d\sigma}{|\text{grad } E|} \cdot \left[\frac{\partial^2 E}{\partial \xi^2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial \eta^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \xi \partial \eta} \right)^2 \right]. \quad (26.33)$$

Das Integral geht dabei über die Fläche $E = \zeta$ im Wellenzahlraum, $d\sigma$ ist das Flächenelement auf der Fläche, der Gradient ist im Wellenzahlraum (Raum der ξ , η , ζ) verstanden. Die eckige Klammer stellt im wesentlichen die Krümmung

¹ Dazu käme noch der Spin-Paramagnetismus (Ziff. 25) und der quasiferromagnetische Effekt der Ziff. 27.

² Der Faktor $\frac{1}{10}$, der bei PEIERLS fehlt, ergibt sich durch genauere Abschätzung.

der Energiefläche dar. Sie kann im Mittel ebensowohl positiv wie negativ sein, χ_3 entspricht im ersten Fall einem Diamagnetismus, im zweiten einem Paramagnetismus. Bei *freien* Elektronen ist χ_3 natürlich negativ und entspricht genau dem LANDAUSchen Diamagnetismus (Abschnitt b), die beiden anderen Beiträge fallen dann fort. Bei gebundenen Elektronen ist χ_3 *dann* negativ, wenn die Energiefläche noch nahezu eine Kugel ist, d. h. wenn nur sehr wenige (oder fast alle) Plätze im obersten Energieband besetzt sind. Ist aber z. B. bei einfach-kubischer Struktur gerade die *Hälfte* aller Plätze besetzt (ein Elektron pro Atom), so entspricht χ_3 einem *Paramagnetismus* ($\chi_3 > 0$). Denn bei einfach-kubischer Struktur ist

$$E = E_0 + 2A(\cos\xi + \cos\eta + \cos\zeta), \quad (26.34)$$

also wird die eckige Klammer in (26.33)

$$[] = 4A^2 \cos\xi \cos\eta. \quad (26.35)$$

Der Mittelwert hiervon über den ganzen Elementarwürfel ($-\pi < \xi, \eta, \zeta < +\pi$) ist Null; andererseits wissen wir, daß in der Nähe des Nullpunktes und der Würfecken $\cos\xi \cdot \cos\eta$ *positiv* ist. Infolgedessen muß in der Mitte — also in der Umgebung der Energiefläche $E = \zeta$, die uns interessiert — das Produkt $\cos\xi \cdot \cos\eta$ im Durchschnitt negativ sein. Dies wird durch eine genauere Überlegung bestätigt. Bei anderen Strukturen, insbesondere kubisch-flächenzentriert und kubisch-raumzentriert, ist χ_3 wohl häufiger negativ als positiv, da die Energieflächen dort viel mehr der Kugelgestalt angenähert sind als bei einfach-kubischer Struktur (vgl. Fig. 23 und 25). Im übrigen ist der Beitrag χ_3 um so größer, je freier die Elektronen sind.

27. Ferromagnetismus freier Elektronen. Austausch. Gültigkeitsgrenzen unserer Theorie¹. Wir haben bisher stets angenommen, daß in jedem durch die „Bahnbewegung“ definierten Quantenzustand *zwei* Elektronen mit verschiedenem Spin sitzen, sofern die Energie des Zustands kleiner als die FERMIsche Grenzenergie ζ ist². Nur bei der Behandlung des PAULISchen Paramagnetismus, Ziff. 25, fanden wir, daß sich unter der Einwirkung eines Magnetfelds die Spins einiger weniger Elektronen gleichrichten, so daß einzelne Quantenzustände mit nur einem Elektron besetzt sind: Dabei erhöhte sich zwar die Bahnenergie der Elektronen, was aber durch eine Verminderung der magnetischen Energie überkompensiert wurde. Unter gewissen Umständen kann es nun aber vorkommen, daß die Spins *sämtlicher* Leitungselektronen sich parallel stellen — und zwar bereits ohne äußeres Magnetfeld —, obwohl zu diesem Zweck natürlich doppelt so viele Quantenzustände der räumlichen Bewegung besetzt werden müssen und die Grenzenergie der Fermiverteilung sich dementsprechend sehr stark erhöht. *Hervorgehoben* wird eine solche Gleichrichtung der Spins durch *Austauschkraft* zwischen den Elektronen; die Gleichrichtung tritt dann ein, wenn die durch sie bedingte Verminderung der Austauschenergie *größer* ist als die Vermehrung der kinetischen Energie der Elektronen. Sind in einem Metall alle Elektronenspins gleichgerichtet, so ist das Metall ferromagnetisch. Es besitzt ein permanentes magnetisches Moment, welches gleich der Summe der Spinmomente aller Leitungselektronen ist.

Wir haben schon gesagt, daß die Gleichrichtung durch die Austauschkräfte bewirkt wird, d. h. durch die Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Es genügt also *nicht*, wie bisher die Energie einzelner Elektronen zu berechnen und zu addieren, man muß vielmehr die Energie des ganzen Metalls betrachten.

¹ F. BLOCH, ZS. f. Phys. Bd. 57, S. 545. 1929.

² Der einfacheren Ausdrucksweise zuliebe sprechen wir von den Verhältnissen beim absoluten Nullpunkt.

Diese ist nach SLATER¹ gleich der Summe der Eigenwerte der einzelnen Elektronen vermehrt um die COULOMBSche Wechselwirkungsenergie der Elektronen und vermindert um die Summe aller Austauschintegrale zwischen irgend zwei Elektronen mit gleichem Spin. Dabei ist vorausgesetzt:

1. Die Eigenfunktionen und Eigenwerte der einzelnen Elektronen sind nach dem HARTREESchen Verfahren des self-consistent field berechnet².

2. Soweit die Elektronen nicht paarweise in den Quantenzuständen sitzen (zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin), sind ihre Spins alle gleichgerichtet. Beide Voraussetzungen treffen in unserem Falle zu.

Das Austauschintegral zwischen zwei Elektronenzuständen m, n lautet bekanntlich

$$J_{mn} = e^2 \int \psi_m(r_1) \psi_n^*(r_1) \psi_m^*(r_2) \psi_n(r_2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2, \quad (27.1)$$

es ist stets positiv³, da es das Selbstpotential der Ladungsverteilung $\psi_m \psi_n^*$ darstellt. Die Energie des Metalls wird also durch die Subtraktion der Austauschintegrale stets vermindert.

Die Berechnung des Austauschintegrals wollen wir nur für ganz freie Elektronen durchführen, wir setzen also

$$\psi_m = \Omega^{-1/2} e^{i(t \cdot r)}, \quad \psi_n = \Omega^{-1/2} e^{i(t' \cdot r)}, \quad (27.2)$$

(Ω das Volumen des Metalls). Dann ist⁴

$$U(r_2) = \int \psi_m(r_1) \psi_n^*(r_1) \frac{1}{r_{12}} d\tau_1 = \Omega^{-1} \int e^{i(t-t' \cdot r_1)} \frac{1}{r_{12}} d\tau_1, \quad (27.3)$$

das Potential der Ladungsverteilung $\Omega^{-1} e^{i(t-t' \cdot r_1)}$ auf den Punkt r_2 . Es gilt also die Poisson'sche Gleichung

$$\Delta U(r_2) = -4\pi \Omega^{-1} e^{i(t-t' \cdot r_2)}, \quad (27.3a)$$

woraus unmittelbar folgt

$$U(r_2) = \frac{4\pi}{|\mathfrak{t} - \mathfrak{t}'|^2} \Omega e^{i(t-t' \cdot r_2)}. \quad (27.4)$$

Dies sowie (27.2) in (27.1) eingesetzt, gibt

$$J_{mn} = e^2 \int e^{-i(t-t' \cdot r_2)} \Omega^{-1} d\tau_2 U(r_2) = \frac{4\pi e^2}{|\mathfrak{t} - \mathfrak{t}'|^2} \Omega^{-1}. \quad (27.5)$$

Wir müssen nun die Austauschintegrale J_{mn} über alle Paare von Elektronen mit gleichem Spin summieren. Dabei interessieren uns nur die N Leitungselektronen, und zwar nehmen wir zunächst an, daß deren Spins alle gleichgerichtet sind. Sie füllen dann im Wellenzahlraum eine Kugel vom Radius

$$k_0 = 2\pi \left(\frac{3N}{4\pi\Omega} \right)^{1/3} \quad (27.6)$$

aus, innerhalb dieser Kugel entfällt auf das Volumen $(2\pi)^3/\Omega$ des Wellenzahlraumes ein Elektron (ein Quantenzustand). Wir berechnen die Summe der Austauschintegrale zwischen

¹ J. C. SLATER, Phys. Rev. Bd. 36, S. 57. 1930.

² Die COULOMBSche Störungsenergie ist

$$C = e^2 \int \left[\sum_{k < l} \frac{1}{r_{kl}} - \sum_{i < k} \frac{Z_i}{r_{ik}} + \sum_{i < j} \frac{1}{R_{ij}} - \sum_k V(r_k) \right] \prod_m \psi_m^2(m) d\tau_m,$$

r_{kl} Abstand des k ten Elektrons vom l ten, r_{ik} Abstand des k ten Elektrons vom i ten Kern, $Z_i e$ dessen Ladung, R_{ij} Abstand des i ten vom j ten Kern, $V(r_k)$ ungestörtes Potential auf das k te Elektron, $\psi_m(m)$ Eigenfunktion des m ten Elektrons. Ist V das HARTREESche Potential, so ist C besonders klein.

³ Im Gegensatz zu dem LONDON-HEITLERSchen Austauschintegral, vgl. Ziff. 56. Der Unterschied liegt darin, daß bei LONDON und HEITLER die ungestörten Eigenfunktionen nicht alle Lösung des gleichen Eigenwertproblems sind, so daß zur Wechselwirkungsenergie e^2/r_{12} noch weitere Glieder hinzukommen.

⁴ Vgl. zum Folgenden H. BETHE, Ann. d. Phys. Bd. 5, S. 325. 1930 (Ziff. 3).

einem Zustand n mit der Wellenzahl \mathfrak{k} und allen übrigen; hierzu legen wir die Achse eines Polarkoordinatensystems in die Richtung \mathfrak{k} . Dann ist

$$|\mathfrak{k} - \mathfrak{k}'|^2 = k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \vartheta$$

und

$$\left. \begin{aligned} \sum_m J_{mn} &= \frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{k_0} k'^2 dk' \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \cdot 2\pi \frac{1}{k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \vartheta} \\ &= \frac{e^2}{\pi k} \int_0^{k_0} k' dk' \lg \left| \frac{k+k'}{k-k'} \right| = \frac{e^2}{\pi} \left(\frac{k_0^2 - k^2}{2k} \lg \frac{k_0 + k}{k_0 - k} + k_0 \right). \end{aligned} \right\} \quad (27.7)$$

Dies haben wir nun über alle Zustände n zu summieren:

$$\sum_n \sum_m J_{nm} = \frac{e^2}{\pi} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{k_0} 4\pi k^2 dk \left(\frac{k_0^2 - k^2}{2k} \lg \frac{k_0 + k}{k_0 - k} + k_0 \right) = \frac{2e^2 \Omega}{(2\pi)^3} k_0^4. \quad (27.8)$$

Hierbei haben wir jedes Austauschintegral *doppelt* gezählt, die Verminderung der Energie durch den Austausch beträgt also, wenn wir noch k_0 nach (27.6) einsetzen:

$$J = \frac{1}{2} \sum_n \sum_m J_{nm} = \frac{3}{2} e^2 N \left(\frac{3N}{4\pi\Omega} \right)^{1/3}. \quad (27.9)$$

Wenn andererseits alle Quantenzustände *doppelt* besetzt sind, so dürfen wir nur die Austausche von Elektronen gleicher Spinrichtung berücksichtigen. Die Summe der Austauschintegrale zwischen allen Elektronen mit nach rechts gerichtetem Spin erhalten wir, wenn wir in (27.9) $\frac{1}{2}N$ statt N einsetzen, sie ist also $2^{-4/3}J$. Ebenso groß ist die Summe der Austauschintegrale zwischen den Elektronen mit Linkspin, also die Summe aller Austauschintegrale

$$J' = 2J \cdot 2^{-4/3} = 2^{-1/3}J. \quad (27.9a)$$

Die Bahnenergie der Elektronen beträgt, wenn alle Elektronen gleichgerichteten Spin haben

$$E = \frac{3}{5} N \zeta = \frac{3}{5} N \frac{\hbar^2}{2m} k_0^2 = \frac{3}{10} N \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{3n}{4\pi} \right)^{2/3}, \quad (27.10)$$

wobei $n = N/V$ die Anzahl Elektronen pro Volumeinheit ist. Die Gesamtenergie wird also bei gleichgerichteten Spins

$$F = E - J = N \left(\frac{3}{10} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{3n}{4\pi} \right)^{2/3} - \frac{3}{2} e^2 \left(\frac{3n}{4\pi} \right)^{1/3} \right). \quad (27.11)$$

Wenn dagegen, wie wir das früher immer angenommen haben, *zwei* Elektronen in jedem Quantenzustand sind, so wird k_0 um den Faktor $2^{-1/3}$ und die Grenzenergie ζ um den Faktor $2^{-2/3}$ kleiner, also die Gesamtenergie

$$F' = E' - J' = E \cdot 2^{-2/3} - J \cdot 2^{-1/3}. \quad (27.11a)$$

Bei der Gleichrichtung der Spins muß also an Arbeit aufgewendet werden

$$F - F' = E(1 - 2^{-2/3}) - J(1 - 2^{-1/3}). \quad (27.12)$$

Damit dieser Arbeitsaufwand negativ wird, muß also

$$J > E(1 + 2^{-1/3}) \quad (27.13)$$

sein, oder wenn wir (27.9), (27.10) einsetzen:

$$n^{-1/3} > \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{1}{5} \frac{\hbar^2}{m e^2} (1 + 2^{-1/3}) = 8,8 a_0 = 4,7 \text{ \AA}. \quad (27.14)$$

Nun ist $n^{-1/3}$ bei einfach-kubischer Gitterstruktur gleich dem Abstand zweier Atome: Ferromagnetismus der Leitungselektronen tritt also bei unserer Annäherung auf, wenn der Gitterabstand eine gewisse Grenze überschreitet.

Dieses Resultat würde natürlich noch modifiziert werden, wenn man zur Berechnung der Austauschintegrale die richtigen Eigenfunktionen einsetzen würde anstatt der ebenen Wellen. Es hat aber nicht viel Zweck, die Rechnung derart zu verfeinern, denn die Bedingung für das Eintreten des Ferromagnetismus ist gleichzeitig die Bedingung dafür, daß unsere Annäherung überhaupt versagt. Denn wenn es überhaupt einen Sinn haben soll, die Bewegung der Elektronen in erster Näherung als voneinander unabhängig zu betrachten, so müssen wir doch verlangen, daß die „ungestörte Energie“, das ist im wesentlichen die Nullpunktsenergie des Elektronengases, *groß* sein soll gegenüber der Störungs-, d. h. der Austauschenergie. Für das Zustandekommen des Ferromagnetismus ist gerade das Umgekehrte notwendig. Konsequenter kann also der Ferromagnetismus nur behandelt werden, wenn man von vornherein das Metall als Ganzes betrachtet (Ziff. 54ff.). Jedoch ist es interessant, daß auch das Modell der freien Elektronen einen Ferromagnetismus zu liefern imstande ist.

Übrigens wird die Austauschenergie, auch wenn sie zur Erzielung von Ferromagnetismus nicht ausreicht, doch stets die Parallelstellung der Spins, also den *Paramagnetismus, begünstigen*. Bei völlig freien Elektronen vergrößert sich dadurch der Paramagnetismus der Ziff. 25 im Verhältnis

$$\zeta / (\zeta - \frac{2}{3} J). \quad (27.15)$$

d) Streuung von Elektronen.

28. Allgemeines über die elastische Streuung¹ (Elektronenbeugung). Fallen von außen auf einen Kristall (Metall oder Isolator) Elektronen auf, so werden sie teilweise ohne Geschwindigkeitsverlust abgelenkt, teilweise gebremst. Nur der erste Prozeß, die elastische Streuung, soll uns hier interessieren. Er bildet bekanntlich den direktesten Beweis für die Wellennatur der Elektronen. Wir werden hier nur die „dynamische“ Theorie der Elektronenbeugung behandeln, welche mit den Eigenfunktionen eines Elektrons im periodischen Potentialfeld in engem Zusammenhang steht; die elementare (wellenkinematische) Theorie setzen wir als bekannt voraus.

a) Bestimmung der Richtung der reflektierten Strahlen. Der Kristall werde begrenzt von den Ebenen $z = 0$ und $z = D$, seine Achsen seien orthogonal², die Gitterkonstanten a, b, c in der x, y, z -Richtung. Die einfallende Welle sei

$$\psi_0 = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}, \quad (z < 0) \quad (28.1)$$

sonst sollen außerhalb des Metalls nur vom Metall *fortlaufende* Wellen vorhanden sein, die Wellenfunktion auf der Einfallseite, d. h. für $z < 0$, soll also die Form haben

$$\psi_a = \psi_0 + \sum_n a_n e^{i(k_{xn} x + k_{yn} y - k_{zn} z)}. \quad (28.2)$$

Dabei sind die Wellenzahlen k_{xn}, k_{yn} vorläufig beliebig, k_{zn} muß dagegen unter allen Umständen positiv sein und ist auch dem Betrag nach festgelegt, da außer k_{xn}, k_{yn} auch die Energie des Elektrons:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{xn}^2 + k_{yn}^2 + k_{zn}^2) \quad (28.3)$$

vorgegeben ist. Auf der Rückseite des Metalls gilt entsprechend

$$\psi'_a = \sum_n a'_n e^{i(k'_{xn} x + k'_{yn} y + k'_{zn} z)}. \quad (28.2a)$$

¹ H. BETHE, Ann. d. Phys. Bd. 87, S. 55. 1928; und besonders PH. M. MORSE, Phys. Rev. Bd. 35, S. 1340. 1930.

² Die Theorie läßt sich genau so für nichtorthogonale Achsen durchführen.

Die *Eigenfunktionen* im Metallinneren können bekanntlich als Fourierreihen geschrieben werden (vgl. Ziff. 8):

$$\psi = \sum_{\lambda, \mu, \nu = -\infty}^{+\infty} a_{\lambda, \mu, \nu} e^{i\left(k_x + \frac{2\pi\lambda}{a}\right)x + i\left(k_y + \frac{2\pi\mu}{b}\right)y + i\left(\kappa_z + \frac{2\pi\nu}{c}\right)z}. \quad (28.4)$$

An den Oberflächen des Metalls müssen die Wellenfunktion und ihre erste Ableitung in der Richtung z stetig sein. Selbstverständlich ist es unmöglich, diese Grenzbedingung etwa dadurch zu befriedigen, daß man im Inneren nur eine einzige Eigenfunktion der Form (28.4) als angeregt annimmt. Die Wellenfunktion wird vielmehr im Inneren ein Linearaggregat von Eigenfunktionen der Form (28.4) sein. Dabei sieht man ohne weiteres, daß man nur solche Funktionen heranzuziehen braucht, für die

$$\kappa_x = k_x, \quad \kappa_y = k_y \quad (28.5)$$

ist¹. Außerdem müssen die Eigenfunktionen alle zum Eigenwert E gehören (Energie der ankommenden Elektronen). Es gibt nun, wie man sich leicht überlegt², zwei zweifach unendliche Scharen von Eigenfunktionen, welche die genannten Bedingungen befriedigen: Die beiden Scharen unterscheiden sich dadurch, daß der Elektronenstrom bei der einen nach positiven, bei der anderen nach negativen z gerichtet ist, wir unterscheiden die zugehörigen Eigenfunktionen durch links oben angebrachte Indizes 1 und 2; innerhalb der Scharen numerieren wir mit l und m . Es sei z. B.

$$\left. \begin{aligned} {}^1\psi_{lm} &= \sum_{\lambda, \mu, \nu} {}^1a_{\lambda, \mu, \nu} e^{i\left(k_x + \frac{2\pi\lambda}{a}\right)x + i\left(k_y + \frac{2\pi\mu}{b}\right)y + i\left(\kappa_{\lambda, \mu} + \frac{2\pi\nu}{c}\right)z}, \\ {}^2\psi_{lm} &= \sum_{\lambda, \mu, \nu} {}^2a_{\lambda, \mu, \nu} e^{i\left(k_x + \frac{2\pi\lambda}{a}\right)x + i\left(k_y + \frac{2\pi\mu}{b}\right)y - i\left(\kappa_{\lambda, \mu} + \frac{2\pi\nu}{c}\right)z}. \end{aligned} \right\} \quad (28.6)$$

Bei den meisten Kristallstrukturen ist ${}^2a_{\lambda, \mu, \nu}^{lm} = ({}^1a_{\lambda, \mu, \nu}^{lm})$. Die Indizes lm können wir etwa so wählen, daß nach Möglichkeit jeweils die Amplituden a_{lm}^{lm} die größten werden.

Die gesamte Wellenfunktion im Innern setzen wir nunmehr an:

$$\psi_i = \sum_{lm} {}^1\gamma_{lm} {}^1\psi_{lm} + {}^2\gamma_{lm} {}^2\psi_{lm}. \quad (28.7)$$

Die γ sind gewisse noch zu bestimmende Koeffizienten. Da nun die Eigenfunktionen im Innern Wellen mit den Wellenzahlen

$$k'_x = k_x + \frac{2\pi\lambda}{a}, \quad k'_y = k_y + \frac{2\pi\mu}{b} \quad (28.8)$$

enthalten, ist es klar (Grenzbedingungen!), daß auch vom Kristall ins Vakuum Streuwellen mit diesen Wellenzahlen laufen müssen, und daß *nur* Wellenzahlen

¹ Eigentlich $\kappa_x = k_x + \frac{2\pi\lambda_0}{a}$, $\kappa_y = k_y + \frac{2\pi\mu_0}{b}$ mit beliebigen ganzen Zahlen λ_0, μ_0 .

Jedoch ist der Ausbreitungsvektor einer Elektronenwelle im Metall nach Ziff. 8 sowieso nur bis auf einen Vektor im reziproken Gitter definiert, (28.5) ist daher keine Einschränkung der Allgemeinheit.

² Man betrachte etwa fast freie Elektronen. Dann sind die Eigenfunktionen, die in Frage kommen, in erster Näherung

$$e^{i\left(k_x + \frac{2\pi l}{a}\right)x + i\left(k_y + \frac{2\pi m}{b}\right)y \pm i\kappa z}, \quad (a)$$

wobei κ durch die Energie festgelegt ist:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(k_x + \frac{2\pi l}{a}\right)^2 + \left(k_y + \frac{2\pi m}{b}\right)^2 + \kappa^2 \right] = E. \quad (b)$$

Man kann nun erstens l und m alle ganzen Zahlen durchlaufen lassen und zweitens in (a) bei $i\kappa z$ das positive und negative Vorzeichen wählen.

von der Form (28.8) vorkommen können. Daher können wir die Ansätze (28.2), (28.2a) für die Wellen im Außenraum präzisieren in

$$\psi_a = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} + \sum_{rs} \alpha_{rs} e^{i\left(k_x + \frac{2\pi r}{a}\right)x + i\left(k_y + \frac{2\pi s}{b}\right)y - k_{rs} z}, \quad (28.9)$$

$$\psi'_a = \sum \beta_{rs} e^{i\left(k_x + \frac{2\pi r}{a}\right)x + i\left(k_y + \frac{2\pi s}{b}\right)y + k_{rs} z}, \quad (28.9a)$$

wobei k_{rs} wieder nach (28.3) aus der Energie und den Wellenzahlen in der x - und y -Richtung zu berechnen ist.

Die Gleichungen (28.9), (28.9a) enthalten schon ein sehr wichtiges Resultat: Die Richtung der Streuwellen, die von einer planparallelen Kristallplatte ausgehen, ist durch die Einfallrichtung und die Wellenlänge (Energie) der Elektronen eindeutig festgelegt, und zwar in genau derselben Weise wie in der elementaren LAUESchen Interferenztheorie: Die Projektion des Ausbreitungsvektors jeder Streuwelle auf die Kristalloberfläche unterscheidet sich von der entsprechenden Größe bei der einfallenden Welle um das 2π -fache eines Vektors im reziproken Gitter¹.

Wir möchten betonen, daß wir bei der Ableitung von (28.8) nicht die mindeste Annahme über das Potentialfeld im Kristall gemacht haben (außer über dessen Periodizität), die Interferenzbedingung ergibt sich ausschließlich aus der Grenzbedingung für die Eigenfunktion an der Oberfläche $z = 0$: (28.8) ist eigentlich die Bedingung für das Auftreten von *Flächengitterinterferenzen* und würde schon gelten, wenn der Kristall nur aus einer einzigen Netzebene bestünde. Während sie invariant ist gegen alle Einzelheiten des Kristallinneren, hängt ihre Gütigkeit aber wesentlich von der Lage der Oberfläche des Kristalls im Raum (x, y -Ebene) ab.

b) Formale Bestimmung der Intensitäten. Wir müssen nun die Grenzbedingungen

$$\psi_a(x, y, 0) = \psi_i(x, y, 0), \quad \frac{\partial \psi_a}{\partial z}(x, y, 0) = \frac{\partial \psi_i}{\partial z}(x, y, 0) \quad (28.10)$$

bzw.

$$\psi'_a(x, y, D) = \psi_i(x, y, D), \quad \frac{\partial \psi'_a}{\partial z}(x, y, D) = \frac{\partial \psi_i}{\partial z}(x, y, D) \quad (28.10a)$$

durch Wahl der Konstanten $\alpha\beta\gamma$ erfüllen. Indem wir (28.6), (28.7), (28.9) einsetzen und die Koeffizienten von $\exp\left[i\left(k_x + \frac{2\pi r}{a}\right)x + i\left(k_y + \frac{2\pi s}{b}\right)y\right]$ vergleichen, bekommen wir aus (28.10)

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{rs} &= \sum_{l,m} \left({}^1\gamma_{lm} \sum_{\nu} {}^1a_{rs\nu}^{lm} + {}^2\gamma_{lm} \sum_{\nu} {}^2a_{rs\nu}^{lm} \right) \\ - i k_{rs} \alpha_{rs} &= i \sum_{lm} \left[{}^1\gamma_{lm} \sum_{\nu} {}^1a_{rs\nu}^{lm} \left(x_{rs} + \frac{2\pi\nu}{c} \right) - {}^2\gamma_{lm} \sum_{\nu} {}^2a_{rs\nu}^{lm} \left(x_{rs} + \frac{2\pi\nu}{c} \right) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (28.11)$$

Hieraus kann α_{rs} eliminiert werden. Setzen wir zur Abkürzung²

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\nu} {}^1a_{rs\nu}^{lm} &= {}^1b_{rs}^{lm}; & \sum_{\nu} {}^1a_{rs\nu}^{lm} \frac{x_{rs} + \frac{2\pi\nu}{c}}{k_{rs}} &= {}^1c_{rs}^{lm}; \\ \frac{1}{2} ({}^1b_{rs}^{lm} + {}^1c_{rs}^{lm}) &= {}^1d_{rs}^{lm}; & \frac{1}{2} ({}^2b_{rs}^{lm} - {}^2c_{rs}^{lm}) &= {}^2d_{rs}^{lm}, \end{aligned} \right\} \quad (28.12)$$

¹ Daß durch die Projektion von \mathfrak{k}' auf die Oberfläche, also durch k'_x und k'_y die Richtung der Streuwelle bereits festgelegt ist, liegt daran, daß der Betrag von \mathfrak{k}' durch die Energie ein für allemal bestimmt ist.

² Die in (28.12) definierten Größen sind *bekannte* Größen, die für die Eigenfunktionen der Metallelektronen charakteristisch sind. Die γ 's dagegen sind *unbekannte*.

so folgt aus (28.11)
$$\sum_{lm} {}^1\gamma_{lm} {}^1d_{rs}^{lm} + {}^2\gamma_{lm} {}^2d_{rs}^{lm} = 0. \quad (28.13)$$

Dies gilt für alle rs außer $r = s = 0$, in diesem Fall ist wegen des Vorhandenseins der einfallenden Welle

$$\sum_{lm} {}^1\gamma_{lm} {}^1d_{00}^{lm} + {}^2\gamma_{lm} {}^2d_{00}^{lm} = 1. \quad (28.13a)$$

Aus den Grenzbedingungen für $z = D$ folgen entsprechende Beziehungen von der Form

$$\sum_{lm} {}^1\gamma_{lm} {}^1d_{rs}'^{lm} + {}^2\gamma_{lm} {}^2d_{rs}'^{lm} = 0. \quad (28.13b)$$

Das lineare Gleichungssystem (28.13) bis (28.13b) enthält gerade genügend Gleichungen, um die γ 's zu berechnen: sie lassen sich in Determinantenform anschreiben. Durch Einsetzen in (28.11) erhält man dann die Amplituden der Streuwellen α_{rs} bzw. deren Intensität $|\alpha_{rs}|^2$.

Die hiermit durchgeführte formale Lösung des Streuproblems ist zwar insofern wichtig, als sie zeigt, daß die Grenzbedingungen gerade zu einer vollständigen Bestimmung der Streuintensitäten ausreichen. Um aber praktisch etwas auszusagen, müssen wir spezielle Annahmen über das Potential des Kristalls machen.

29. Die reguläre Reflexion. a) Spezialisierung des Modells. Wir nehmen an:

1. Die Elektronen seien im Kristall „nahezu frei“, ihre Eigenfunktion sei also im allgemeinen nahezu eine einzige ebene Welle. D. h. in dem Ansatz (28.6) für die Eigenfunktion soll ein bestimmter Koeffizient, sagen wir a_{m0}^{lm} , über alle anderen dominieren.

2. Das Potential, das auf die Elektronen wirkt, bestehe aus drei Summanden, die je nur von einer Koordinate abhängen:

$$V = V_0 + V_1(x) + V_2(y) + V_3(z). \quad (29.1)$$

V_0 ist der räumliche Mittelwert des Potentials. Die Mittelwerte von V_1, V_2, V_3 seien Null. Dann ist

$$\psi_i = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z), \quad (29.2)$$

und die Energie besteht gleichfalls aus drei Bestandteilen:

$$E = E_1(k_x) + E_2(k_y) + E_3(k_z) + V_0. \quad (29.3)$$

Wir beschränken uns außerdem auf die Untersuchung der regulär reflektierten Welle [$\lambda = \mu = 0$ in (28.8)]. Für die Eigenfunktion im Außenraum soll also gesetzt werden

$$\psi_a = e^{i(k_x x + k_y y)} (e^{i k_z z} + a e^{-i k_z z}), \quad z < 0 \quad (29.4)$$

$$\psi_a' = b e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}, \quad z > D \quad (29.4a)$$

unter Vernachlässigung der (als schwach angenommenen) Streuwellen $\lambda, \mu \neq 0$. Wegen der Grenzbedingung $\psi_a(z=0) = \psi_i(z=0)$ muß im Innern des Kristalls

$$\psi_1(x) = e^{i k_x x} + \text{kleine Glieder}; \quad \psi_2(y) = e^{i k_y y} + \text{kleine Glieder} \quad (29.5)$$

sein. Zu diesen Eigenfunktionen gehören gewisse Energiewerte E_1, E_2 [vgl. (29.3)]; da die Elektronen fast frei sein sollen, wird

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2 + \varepsilon_1(k_x), \quad E_2 = \frac{\hbar^2}{2m} k_y^2 + \varepsilon_2(k_y) \quad (29.6)$$

sein, wobei ε_1 und ε_2 relativ kleine Korrekturen von der Größenordnung ein bis einige Volt sind. Nehmen wir speziell den KRONIGSchen Potentialansatz für V_1, V_2, V_3 (Ziff. 10), so sind die Korrekturen ε stets positiv, und zwar am größten am unteren Rande eines jeden Energiebandes (d. h. wenn k_x etwas größer als $n\pi/a$ ist) (vgl. Abb. 14). Unabhängig vom speziellen Potential nehmen die ε 's durchschnittlich mit zunehmenden Wellenzahlen k_x, k_y ab.

Aus (29.3), (29.6) ergibt sich

$$E_3(\kappa) = E - E_1(k_x) - E_2(k_y) - V_0 = \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2 - V_0 - \varepsilon_1(k_x) - \varepsilon_2(k_y). \quad (29.7)$$

E_3 ist durch die Einfallrichtung und die Gesamtenergie eindeutig festgelegt.

b) Gewöhnliche und selektive Reflexion. Es können nun zwei Fälle eintreten:

1. *Gewöhnliche Reflexion.* Die Energie E_3 , die man nach (29.7) berechnet, fällt in ein *erlaubtes* Energieband. Dann gehören zur Energie E_3 zwei Wellenzahlen, κ und $-\kappa$ (vgl. z. B. die Theorie des KRONIGSchen Modells, Ziff. 10). Die Wellenfunktion $\psi_3(z)$ hat also sicher die Form

$$\psi_3(z) = c_1 e^{i\kappa z} + c_2 e^{-i\kappa z}. \quad (29.8)$$

Die Grenzbedingungen (28.10), (28.10a) führen dann zu folgenden Gleichungen:

$$1 + a = c_1 + c_2; \quad 1 - a = (c_1 - c_2) \frac{\kappa}{k_z}, \quad (29.9)$$

$$b e^{i k_z D} = c_1 e^{i \kappa D} + c_2 e^{-i \kappa D} = \frac{\kappa}{k_z} (c_1 e^{i \kappa D} - c_2 e^{-i \kappa D}). \quad (29.9a)$$

Daraus folgt

$$c_1 = \frac{k_z(k_z + \kappa) e^{-i \kappa D}}{2 k_z \kappa \cos \kappa D - i(k_z^2 + \kappa^2) \sin \kappa D}; \quad c_2 = \frac{k_z(\kappa - k_z) e^{i \kappa D}}{2 k_z \kappa \cos \kappa D - i(k_z^2 + \kappa^2) \sin \kappa D}, \quad (29.10)$$

$$a = \frac{(k_z^2 - \kappa^2) \sin \kappa D}{(k_z^2 + \kappa^2) \sin \kappa D + 2i k_z \kappa \cos \kappa D}; \quad b = \frac{2 k_z \kappa e^{-i k_z D}}{2 k_z \kappa \cos \kappa D - i(k_z^2 + \kappa^2) \sin \kappa D}. \quad (29.11)$$

Da κD sehr groß ist, schwanken die Ausdrücke sehr stark bei kleinen Schwankungen der Dicke. Mitteln wir die reflektierte Intensität über D , so erhalten wir

$$R = \overline{|a|^2} = \frac{(\kappa - k_z)^2}{\kappa^2 + k_z^2}; \quad \overline{|b|^2} = 1 - R. \quad (29.12)$$

Da sich bei unseren Annahmen (fast freie Elektronen!) κ und k_z nur sehr wenig voneinander unterscheiden, ist der Reflexionskoeffizient im allgemeinen sehr klein. Setzen wir, analog zu (29.6)

$$E_3 = \frac{\hbar^2}{2m} \kappa^2 + \varepsilon_3(\kappa), \quad (29.6a)$$

so wird angenähert

$$\left. \begin{aligned} \kappa - k_x &= \frac{-m}{\hbar^2 k_z} (V_0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3), \\ R &= \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^2 \frac{1}{2 k_z^4} (V_0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)^2 = \frac{(V_0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)^2}{8 E^2 \cos^4 \vartheta}, \end{aligned} \right\} \quad (29.13)$$

falls ϑ der Einfallswinkel der Elektronen ist. Der Reflexionskoeffizient nimmt daher bei unseren Annahmen rasch mit wachsender Energie ab.

2. *Selektive Reflexion.* Die Energie E_3 fällt in ein *verbotenes* Energieband. Dies ist immer dann der Fall, wenn

$$E_3 \approx \frac{\hbar^2}{8 m c^2} n^2 \quad (29.14)$$

ist (n eine ganze Zahl). Wenn man nämlich in (29.6a) die kleine Korrektur ε_3 vernachlässigt, so wird, falls E_3 den Wert (29.14) hat,

$$\kappa = \frac{n\pi}{c}, \quad (29.15)$$

und dies ist gerade die BRAGGSche Bedingung für Reflexion n ter Ordnung an der zur Oberfläche parallelen Schar von Netzebenen. Wir wissen aber aus Ziff. 11,

daß durch BRAGGSche Reflexion jedesmal ein verbotenes Energieband entsteht. Die Breite des verbotenen Bandes ist nach Ziff. 11 bei fast freien Elektronen doppelt so groß wie der Fourierkoeffizient V_{00n} des Potentials, die Mitte des Bandes ist etwas verschoben gegen die „ideale Energie der BRAGGSchen Reflexion“ (29.14). Das Band reicht also von

$$E_3^{\min} = \frac{\hbar^2}{8mc^2} n^2 + \varepsilon_3(n) - |V_{00n}| \quad \text{bis} \quad E_3^{\max} = \frac{\hbar^2}{8mc^2} n^2 + \varepsilon_3(n) + |V_{00n}|. \quad (29.16)$$

Beim KRONIGSchen Modell ist ε_3 wiederum positiv und übrigens gleich $|V_{00n}|$. $\varepsilon_3(n)$ und $|V_{00n}|$ nehmen mit wachsendem n ab und betragen einige Volt.

Liegt die Energie E_3 innerhalb des verbotenen Energiebandes, so läßt sich keine Eigenfunktion mit reeller Wellenzahl κ angeben, die zum Eigenwert E_3 gehört. Wohl aber existieren zwei Wellenfunktionen, die beim Fortschreiten ins Innere des Kristalls exponentiell ab- bzw. zunehmen. Beide sind, vom Standpunkt des unendlichen Kristalls betrachtet, *keine* Eigenfunktionen, da sie entweder für $z = -\infty$ oder $+\infty$ unendlich werden würden. Für den begrenzten Kristall, mit dem wir es hier zu tun haben, kommt die exponentiell zunehmende Funktion natürlich auch nicht in Frage¹, wohl aber die exponentiell abklingende.

Für diese machen wir den Ansatz

$$\psi = e^{-\kappa z} \left(\alpha e^{\frac{\pi i n z}{c}} + \beta e^{-\frac{\pi i n z}{c}} \right), \quad (29.17)$$

welcher der Tatsache Rechnung tragen soll, daß die Elektronenwelle BRAGGSche Reflexion an der Netzebene (00n) erleidet. Einsetzen in die Schrödingergleichung ergibt

$$\left. \begin{aligned} \alpha \left(E_3 - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n}{c} + i\kappa \right)^2 \right) - \beta V_{00n} &= 0, \\ -\alpha V_{00n}^* + \beta \left(E_3 - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n}{c} - i\kappa \right)^2 \right) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (29.18)$$

Dabei ist das Potential V_3 in (28.14) in eine Fourierreihe

$$V_3 = \sum_n V_{00n} e^{\frac{2\pi i n}{c} z}, \quad (29.19)$$

entwickelt und der kleine Einfluß der Koeffizienten $V_{00\nu}$ ($\nu \neq n$) vernachlässigt, wie das unserer Annäherung „fast freier“ Elektronen entspricht. Aus (29.18) können κ und α/β berechnet werden; man sieht aber auch ohne Rechnung, daß α und β gleichen Absolutwert haben müssen und daher speziell konjugiert komplex gewählt werden können

$$\alpha = \gamma + i\delta; \quad \beta = \gamma - i\delta. \quad (29.20)$$

Dabei ist δ/γ durch (29.18) festgelegt, der Absolutwert von γ jedoch willkürlich. Die Grenzbedingungen an der Oberfläche $z = 0^*$ lauten nun:

$$\begin{aligned} 1 + a &= \alpha + \beta = 2\gamma; \\ 1 - a &= \left(\frac{\pi n}{c\hbar} + \frac{i\kappa}{\hbar} \right) \alpha + \left(-\frac{\pi n}{c\hbar} + \frac{i\kappa}{\hbar} \right) \beta = 2i \left(\frac{\pi n}{c\hbar} \delta + \frac{\kappa}{\hbar} \gamma \right). \end{aligned}$$

Also wird

$$a = \frac{\gamma - i \left(\frac{\pi n}{c\hbar} \delta + \frac{\kappa}{\hbar} \gamma \right)}{\gamma + i \left(\frac{\pi n}{c\hbar} \delta + \frac{\kappa}{\hbar} \gamma \right)}. \quad (29.21)$$

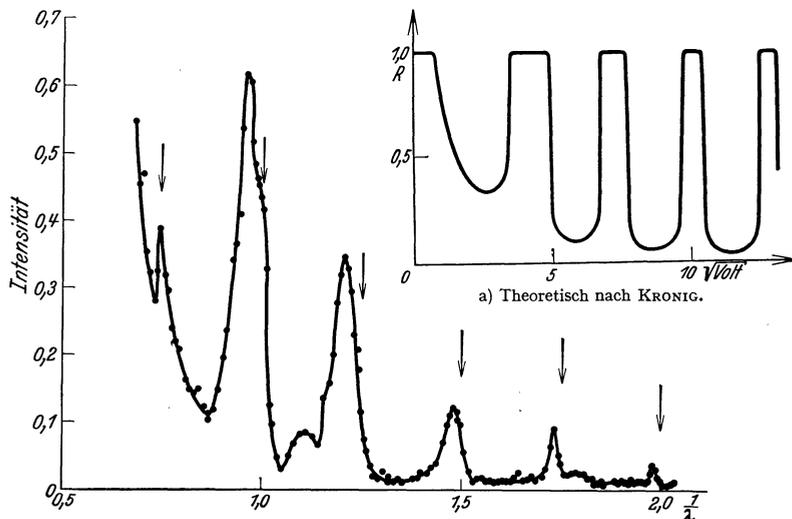
¹ Das gilt in Strenge nur für den einseitig begrenzten, auf der anderen Seite bis ins Unendliche ausgedehnten Kristall. Doch hat die Funktion auch für den endlichen, mindestens ca. 10 Atomschichten dicken, Kristall eine sehr kleine Amplitude.

* Die rückwärtige Oberfläche $z = D$ interessiert uns nun nicht mehr, weil die Eigenfunktion dort praktisch auf Null abgeklungen ist.

Daraus folgt unmittelbar für den Reflexionskoeffizienten

$$R = |a|^2 = 1. \tag{29.22}$$

Wenn also die einfallende Energie gerade so gewählt ist, daß E_3 in ein verbotenes Energieband fällt, so wird die gesamte einfallende Intensität regulär reflektiert¹. Liegt E_3 in der Nähe eines verbotenen Bandes, so ist die Reflexion sehr stark, aber nicht vollständig. Trägt man bei festgehaltener Einfallrichtung des Elektronenstrahls den Reflexionskoeffizienten als Funktion der Energie auf, so erhält man das in Abb. 48a dargestellte Bild, welches theoretisch von KRONIG berechnet worden ist (Potential der Ziff. 10). Zum Vergleich ist in Abb. 48b der beobachtete Reflexionskoeffizient für die Reflexion an Ni-Einkristallen nach Experimenten von DAVISSON und GERMER aufgezeichnet.



b) Experimentell nach DAVISSON und GERMER. Reflexion an Ni. Die Pfeile geben die Lage der Maxima für den Fall, daß der Kristall den Brechungsindex 1 hat ($V = 0$).

Abb. 48a und b. Reflexionskoeffizient für Elektronen als Funktion der Energie bei festgehaltenem Einfallswinkel.

c) Lage der Reflexionsmaxima. Brechungsindex. Das Interessanteste ist natürlich die Lage der BRAGGSchen Reflexionsmaxima, d. h. die Bestimmung der Energien, bei denen die reguläre Reflexion maximale Intensität erreicht. Hierzu hat man von (29.7), (29.16) auszugehen. Die Mitte eines BRAGGSchen Reflexionsmaximums wird erreicht, wenn

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_z^2 = E \cos^2 \vartheta = \frac{\hbar^2}{8mc^2} n^2 + (V_0 + \varepsilon_1(k_x) + \varepsilon_2(k_y) + \varepsilon_3(n)) = \frac{\hbar^2}{8mc^2} n^2 + V \tag{29.23}$$

ist. Würde der Kristall die Elektronenwelle nicht wesentlich beeinflussen, so wäre $V = 0$ und für die de-Broglie-Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ würde gelten

$$n\lambda = 2c \cos \vartheta; \tag{29.24}$$

das ist das gewöhnliche BRAGGSche Reflexionsgesetz². Für reale Kristalle ist aber V nicht Null, sondern von der Größenordnung 10 bis 20 Volt. Das ist

¹ In Wirklichkeit findet doch eine kleine Schwächung des reflektierten Strahles durch Abspaltung anderer Interferenzstrahlen und vor allem durch unelastische Streuung statt.

² ϑ ist der Einfallswinkel, $\frac{\pi}{2} - \vartheta$ der Glanzwinkel und $\pi - 2\vartheta$ der Ablenkungswinkel des Strahls.

gleichbedeutend damit, daß der Kristall einen *Brechungsindex*¹ für Elektronenwellen

$$\mu = \sqrt{1 - \frac{V}{E}} \quad (29.25)$$

hat, dessen Größe von der Energie und von der Richtung des einfallenden Strahls abhängt.

Um die Verhältnisse genauer zu verfolgen, fassen wir etwa eine bestimmte Reflexionsordnung n ins Auge und nehmen außerdem an, daß der einfallende (und damit auch der reflektierte) Strahl in der xz -Ebene liegt. Dann haben ε_2 und ε_3 in Formel (29.23) feste Werte, und es ist praktisch, die Größe

$$V_1 = (V_0 + \varepsilon_2(0) + \varepsilon_3(n)) \quad (29.26)$$

einzuführen: V_1 wird im allgemeinen, ebenso wie V_0 , negativ sein, da die Größen ε_2 , ε_3 , wenigstens bei einfachen Ansätzen für das Potential, im allgemeinen nur wenige Volt betragen, während V_0 von der Größenordnung minus 20 Volt ist. Beim KRONIGSchen Potentialansatz (Ziff. 10) sind übrigens ε_2 und ε_3 stets positiv, also $|V_1| < |V_0|$. Mit (29.26) wird

$$V = V_1 + \varepsilon_1(k_x) = V_1 + \varepsilon_1(E \sin^2 \vartheta). \quad (29.27)$$

Im allgemeinen ist nun ε_1 eine stetige Funktion seines Arguments, ebenfalls von der Größenordnung weniger Volt. Trägt man also etwa die Wellenlänge, bei der das n te Reflexionsmaximum auftritt

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = 2c \cos \vartheta \left[n^2 + \frac{8mc^2}{h^2} (V_1 + \varepsilon_1) \right]^{-1/2} \quad (29.28)$$

als Funktion von $\cos \vartheta$ auf, so erhält man fast eine gerade Linie, die durch den Nullpunkt geht. Man würde *genau* eine Gerade bekommen, wenn ε_1 von seinem Argument unabhängig wäre. In diesem Fall wäre die Beziehung zwischen Wellenlänge und Einfallswinkel genau die BRAGGSche Beziehung (29.24), nur daß die ganze Zahl n (Ordnung der Reflexion) durch die gebrochene Zahl

$$n' = \sqrt{n^2 + \frac{8mc^2}{h^2} V} \quad (29.28a)$$

zu ersetzen wäre. Je höher die Reflexionsordnung, um so geringer sind übrigens nach (29.28) die Abweichungen vom BRAGGSchen Gesetz. (29.28a) stellt die Modifikation dar, die am BRAGGSchen Gesetz anzubringen ist, wenn der Brechungsindex des Kristalls entsprechend Formel (29.25) von der Energie abhängt und das Potential V eine Konstante ist.

d) *Anomale Dispersion*. Die kleinen Schwankungen von ε_1 werden verursachen, daß unsere Kurve, welche λ bei festgehaltener Reflexionsordnung n als Funktion von $\cos \vartheta$ darstellt, kleine Abweichungen von der Geraden zeigt. Dies wäre an sich nicht sehr interessant: Viel wichtiger ist, daß ε_1 keine durchweg stetige Funktion seines Arguments ist, sondern an gewissen Stellen *einen Sprung hat*. Und zwar tritt ein Sprung jedesmal auf, wenn

$$k_x = \frac{\pi l}{a} \quad (29.29)$$

¹ Die Wellenlänge beträgt also im Inneren $\lambda' = \lambda/\mu$, die Wellenzahl $k' = k\mu$. Das Brechungsgesetz $\sin \vartheta' = \sin \vartheta/\mu$ besagt, daß $k' \sin \vartheta' = k \sin \vartheta$, d. h. die Komponente des Ausbreitungsvektors *parallel* zur Oberfläche ist innerhalb und außerhalb des Kristalls gleich. Für die Normalkomponente ergibt sich

$$k' \cos \vartheta' = \sqrt{k'^2 - k^2 \sin^2 \vartheta} = k \sqrt{\cos^2 \vartheta + \mu^2 - 1}.$$

Durch Einsetzen von (29.23), (29.25) findet man, daß für k' und ϑ' tatsächlich die BRAGGSche Beziehung (29.24) erfüllt ist.

ist, wo l eine beliebige ganze Zahl bedeutet, also dann, wenn die BRAGGSche Bedingung für die x -Richtung erfüllt ist. Wenn k_x einen der kritischen Werte hat, ist die Elektronenwelle im Kristall keine nach positiven x zu fortschreitende Welle mehr, sondern eine stehende Welle. Es findet neben der regulären Reflexion eine starke Reflexion des einfallenden Strahls in sich statt, d. h. in die Richtung, welche der Einfallrichtung genau entgegengesetzt ist.

An den kritischen Stellen (29.29) springt die Energie E_1 , welche der Bewegung des Elektrons in der x -Richtung zugeordnet ist, bei fast freien Elektronen um das Doppelte des Fourierkoeffizienten V_{100} des Potentials, und zwar von

$$E_1^{\min} = \frac{\hbar^2}{8ma^2} l^2 + \varepsilon_1(l) - |V_{100}| \quad \text{auf} \quad E_1^{\max} = \frac{\hbar^2}{8ma^2} l^2 + \varepsilon_1(l) + |V_{100}|, \quad (29.30)$$

d. h. es ist, falls δ eine sehr kleine positive Größe bezeichnet,

$$\varepsilon_1\left(\frac{\pi l}{a} - \delta\right) = \varepsilon_1(l) - |V_{100}|; \quad \varepsilon_1\left(\frac{\pi l}{a} + \delta\right) = \varepsilon_1(l) + |V_{100}|. \quad (29.31)$$

$\varepsilon_1(l)$ ist eine Korrekturgröße von wenigen Volt. Die fast lineare Abhängigkeit der Wellenlänge λ_n von $\cos \vartheta$ wird also durch einen Sprung unterbrochen, sobald

$$E \sin^2 \vartheta = \frac{\hbar^2}{8ma^2} l^2, \quad (29.32)$$

$$\lambda_n = \frac{2a}{l} \sin \vartheta, \quad (29.33)$$

also

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{l}{\sqrt{n^2 + \frac{8mc^2}{\hbar^2} (V_1 + \varepsilon_1(l) \pm |V_{100}|)}} \cdot \frac{c}{a} \quad (29.34)$$

wird.

Die Abhängigkeit der „Wellenlänge n ter Ordnung“ λ_n vom Cosinus des Einfallswinkels ϑ ist in Abb. 49 dargestellt. Zur Berechnung der verschiedenen

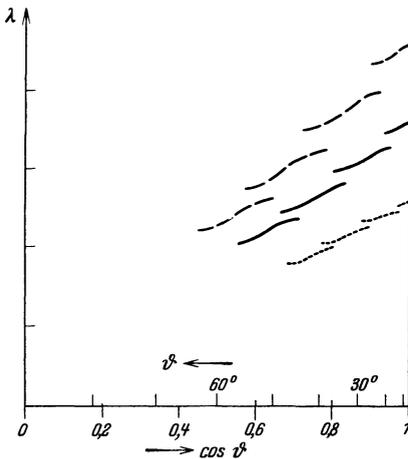


Abb. 49. Anomale Reflexion von Elektronen an Metallen. Oberfläche (100)-Ebene eines kubischen Kristalls. KRONIGSches Potential mit Bindungskonstante $P = \frac{3\pi}{2}$, mittleres Potential $V_0 = -3 \cdot \frac{\hbar^2}{8ma^2}$. Abszisse: $\cos \vartheta$, Ordinate λ . Aufgetragen sind Einfallswinkel ϑ und Wellenlängen, bei denen selektive reguläre Reflexion auftritt. Bei konstantem Brechungsindex müßte λ proportional $\cos \vartheta$ sein, in Wirklichkeit ergeben sich zahlreiche anomale Reflexionsgebiete.

Korrekturen $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ haben wir für die Potentiale V_1, V_2, V_3 (28.14) den KRONIGSchen Ansatz gemacht (vgl. Ziff. 11), für die Konstante P in diesem Ansatz wurde ein mittlerer Wert, $3\pi/2$, angenommen, die Kristallstruktur soll kubisch sein, für das Gitterpotential V_0 wurde angenommen

$$V_0 = -\frac{3\hbar^2}{8ma^2}. \quad (29.35)$$

Setzt man etwa $a = 2,5 \text{ \AA}$, was dem minimalen Atomabstand in den meisten Schwermetallen entspricht, so folgt aus (29.35) $|V_0| \approx 18$ Volt. Die Oberfläche des Metalls ist eine Würfel­fläche (100-Ebene), die Einfallsebene ebenfalls (010-Ebene).

Man ersieht aus der Abbildung, daß nur bei kurzer Wellenlänge die Beziehung zwischen λ und $\cos \vartheta$ einigermaßen linear ist, während dies allgemein der Fall sein müßte, wenn das wirksame Gitterpotential V konstant wäre. Selbst bei kurzen Wellen ist aber die „BRAGGSche Kurve“ (λ als Funktion von $\cos \vartheta$) durch häufige, wenn auch sehr kleine

¹ D. h. der Wellenlänge, bei der das n te Reflexionsmaximum auftritt.

Sprünge unterbrochen. Bei langen Wellen werden dann diese Sprünge dominierend, so daß man oft gar nicht mehr recht weiß, welche Kurve zu welcher Reflexionsordnung gehört. Solche Anomalien der „BRAGGSchen Kurven“ sind schon 1929 von DAVISSON und GERMER¹ beobachtet und als „anomale Dispersion“ bezeichnet worden. Die Bezeichnung soll andeuten, daß der Brechungsindex μ , den man aus (29.23), (29.25) bzw. aus der damit äquivalenten Beziehung

$$\mu = \sqrt{\sin^2 \vartheta + \left(\frac{n\lambda}{2c}\right)^2} \quad (29.36)$$

ableiten kann, an den betreffenden Stellen einen Sprung hat, wie bei der anomalen Dispersion der Optik. Auch die von RUPP² verschiedentlich beobachteten Anomalien bei der Elektronenbeugung dürften wohl, soweit sie nicht durch Oberflächenschichten verursacht werden, auf anomale Dispersion zurückzuführen sein³.

Die komplizierte Abhängigkeit der reflektierbaren Wellenlänge λ_n vom Einfallswinkel ϑ , welche bei anomaler Dispersion auftritt, macht es natürlich sehr schwierig, zuverlässige Daten über die Elektronenbeugung an Kristallen zu gewinnen. Es genügt keineswegs, etwa bei konstantem Einfallswinkel die Spannungsabhängigkeit der reflektierten Intensität zu untersuchen und die Maxima zu numerieren. Denn es kommt z. B. sehr oft vor, daß bei einem bestimmten Winkel zwei Reflexionsmaxima *ein und derselben Ordnung* bei zwei verschiedenen Wellenlängen auftreten. Man muß daher eine kontinuierliche Serie von Messungen bei allen möglichen Winkeln und Energien durchführen, dies ist unseres Wissens bisher nur von DAVISSON und GERMER für Ni gemacht worden⁴. Bei schnellen Elektronen ist man von einer solchen umständlichen Untersuchung natürlich frei, weil dort die anomale Dispersion praktisch nicht auftritt.

Wir wollen die Winkel und Wellenlängen, bei denen anomale Dispersion auftritt, etwas genauer untersuchen. Wenn wir z. B. die Reflexion n ter Ordnung von kleinen Einfallswinkeln zu großen verfolgen, so gibt λ als Funktion von ϑ aufgetragen zunächst eine glatte Kurve, bis k_x den Wert π/a erreicht. Dies ist der Fall für ϑ'_1 , wo

$$\operatorname{tg} \vartheta'_1 = \frac{1}{\sqrt{n^2 + \frac{8mc^2}{h^2} (V_1 + \varepsilon_1(1) - |V_{100}|)}} \cdot \frac{c}{a} \quad (29.34a)$$

[vgl. (29.34), das negative Vorzeichen bei $|V_{100}|$ ist zu wählen, weil k_x sich von *unten* her dem Wert π/a nähert, vgl. (29.31)].

¹ J. DAVISSON u. L. H. GERMER, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 14, S. 619. 1929.

² E. RUPP u. M. v. LAUE, Ann. d. Phys. Bd. 4, S. 1097. 1930; E. RUPP u. W. BOAS, ebenda Bd. 7, S. 983. 1930; Bd. 13, S. 1. 1932; E. RUPP u. V. LASS, ebenda Bd. 11, S. 611. 1931; Bd. 13, S. 101. 1932; E. RUPP u. A. BÜHL, ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 572. 1931.

³ Die an anomalen Stellen auftretenden Maxima wurden von RUPP und v. LAUE sicher zu Unrecht als „Reflexionen mit halbzahligem Reflexionsindex“ n gedeutet. Dabei wurde angenommen, daß das Gitterpotential V für alle Reflexionen dasselbe sei, was nach unseren theoretischen Erörterungen durchaus *nicht* der Fall ist. Anwendung der elementaren wellenkinematischen Interferenztheorie ergab dann (ungefähr) halbzahlige Werte für n (neben ganzzahligen). Das Auftreten halbzahliger Indizes widerspricht aber unbedingt *jeder* Interferenztheorie. Dieses Resultat der Auswertung der Experimente von RUPP hätte an sich schon genügen können, um die RUPPsche Arbeitshypothese des konstanten Gitterpotentials zu widerlegen, selbst wenn die Theorie keine Schwankungen von V liefern würde (vgl. H. BETHE, Phys. ZS. Bd. 31, S. 1076. 1930 [Diskussionsbemerkung]). Die auf diese Weise von RUPP gewonnenen Gitterpotentiale sind bedeutungslos. Es wäre natürlich reizvoll, die „anomale Dispersion“ der von RUPP untersuchten Substanzen zu berechnen, dazu reichen aber die RUPPschen Daten aus den im Text angeführten Gründen noch nicht aus.

⁴ Außerdem hat W. EHRENBERG eingehende Untersuchungen an Cu begonnen (nach freundlicher mündlicher Mitteilung). Siehe auch H. E. FARNSWORTH, Phys. Rev. Bd. 40, S. 684. 1932.

In der Nähe des kritischen Wertes $k_x = \pi/a$ ändert sich bekanntlich (Ziff. 10 bis 13) die Energie E_1 nur sehr langsam (quadratisch) mit k_x . Da E_2 und E_3 bei festgehaltener Nummer n der Reflexionsordnung konstant sind, ist dann auch E [nach (29.3)] und damit λ nur wenig veränderlich. Das heißt aber, daß die BRAGGSche Kurve in der Nähe des kritischen Punktes λ'_1, ϑ'_1 ($\lambda'_1 = 2a \sin \vartheta'_1$) parallel zur ϑ -Achse verläuft, wie dies auch in der Abb. 49 zu sehen ist. Geht man vom kritischen Punkt wieder zurück nach kleineren Winkeln ϑ zu, so nimmt λ allmählich zu und die BRAGGSche Kurve nähert sich einer Geraden durch den Nullpunkt.

Am Punkt λ'_1, ϑ'_1 bricht die BRAGGSche Kurve plötzlich ab. An der Stelle $\lambda''_1, \vartheta''_1$ beginnt dann ein neuer Kurvenast. Dabei ist

$$\operatorname{tg} \vartheta''_1 = \frac{c}{a} \left(n^2 + \frac{8mc^2}{\hbar^2} (V_1 + \varepsilon_1(1) + |V_{100}|) \right)^{-1/2}, \quad (29.34b)$$

also $\vartheta''_1 < \vartheta'_1$ und wegen

$$\lambda''_1 = 2a \sin \vartheta''_1 \quad (29.33a)$$

auch $\lambda''_1 < \lambda'_1$.

Der neue Kurvenast verläuft dann zunächst wieder parallel der ϑ -Achse nach größeren ϑ zu ($k_x = 2\pi \sin \vartheta / \lambda$ wächst), biegt sodann nach kleineren λ um, so daß er auf den Nullpunkt $\lambda = \cos \vartheta = 0$ zuläuft, bis man zum anomalen Dispersionsgebiet $l = 2$ kommt, d. h. bis k_x den Wert $2\pi/a$ erreicht: Dort biegt unser zweiter Kurvenast wieder in die ursprüngliche Richtung, hört auf und ein dritter Ast beginnt.

Für alle Winkel zwischen ϑ'_1 und ϑ''_1 gibt es je zwei Wellenlängen, die eine starke Reflexion n ter Ordnung erleiden. Eine ist größer als λ'_1 ($k_x < \pi/a$), die andere kleiner als λ''_1 ($k_x > \pi/a$). Beide befriedigen nicht annähernd die BRAGGSche Beziehung (29.24). Untersucht man dagegen bei konstanter Wellenlänge λ zwischen λ'_1 und λ''_1 die Winkelabhängigkeit der Reflexion, so findet man, daß das Reflexionsmaximum n ter Ordnung vollkommen fehlt.

Wenn die Oberfläche des Kristalls nicht senkrecht zu einer Kristallachse ist, so werden die BRAGGSchen Kurven noch etwas komplizierter. Abb. 50a zeigt nach MORSE das theoretische Bild, wenn die Oktaederfläche (111) Oberfläche des Kristalls ist. Dies entspricht der Versuchsanordnung von DAVISSON und GERMER, deren Resultate in Abb. 50b dargestellt sind. Bei der Rechnung ist — im Gegensatz zu Abb. 49 — ein rein harmonisches Potential zugrunde gelegt:

$$V_x = A \cdot \cos \frac{2\pi x}{a},$$

wobei $A = 6$ Volt gewählt ist. Dieses Potential ist insofern spezieller als das von KRONIG, als die „Anomalien höherer Ordnung“ ($l = 2$ usw.) sehr schwach werden. Trotzdem ist die Übereinstimmung mit dem Experiment befriedigend: Das liegt daran, daß die qualitativen Resultate sowie die Stellen, an denen anomale Dispersion auftritt, weitgehend unabhängig sind von der speziellen Wahl des Potentials, nur die genaue Form der Dispersionskurve, insbesondere die Größe der „Sprünge“, hängen davon ab.

e) Die nichtregulären Reflexionen. Die gebeugten Strahlen [$\lambda, \mu \neq 0$ in (28.8)] haben im allgemeinen eine geringere Intensität als der regulär reflektierte. Nach der elementaren Interferenztheorie tritt eine starke Reflexion (λ, μ) auf, wenn außer den beiden LAUESchen Interferenzbedingungen (28.8) noch die dritte Bedingung

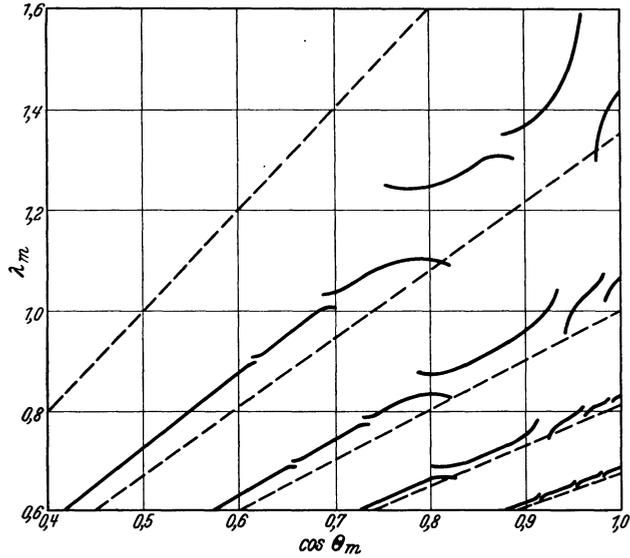
$$\kappa'_z = \kappa_z + \frac{2\pi\nu}{c} \quad (29.37)$$

erfüllt ist, wobei κ_z und κ'_z die z -Komponenten der Ausbreitungsvektoren von einfallender und gestreuter Welle im Inneren des Kristalls sind. Besitzt der Kristall ein Gitterpotential V , so ist

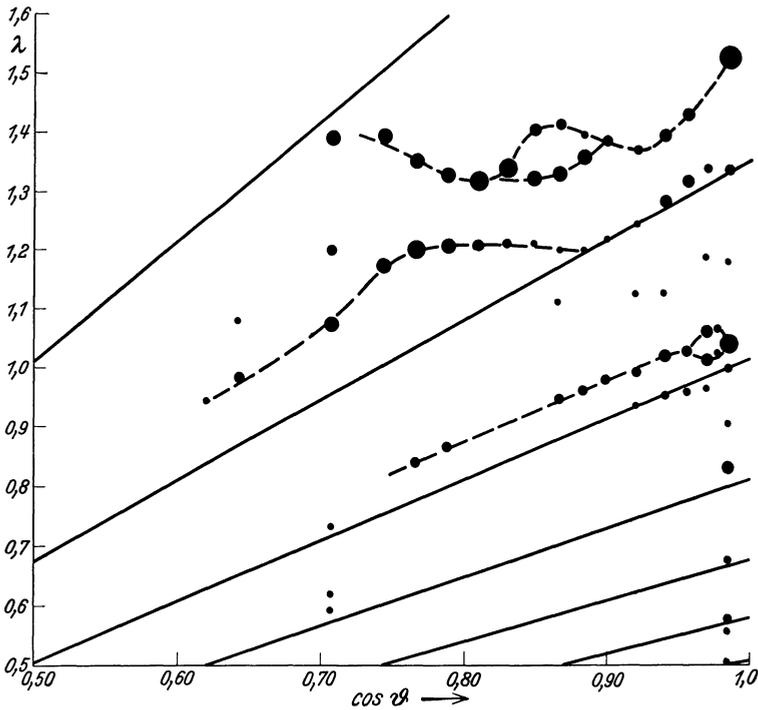
$$\kappa_z = \sqrt{k_z^2 - \frac{2mV}{\hbar^2}}; \quad \kappa'_z = \sqrt{k_z'^2 - \frac{2mV}{\hbar^2}}. \quad (29.38)$$

Aus den Einfallrichtungen und Wellenlängen, bei denen starke reflektierte Strahlen mit den Reflexionsindizes $\lambda\mu\nu$ auftreten, kann das Gitterpotential V berechnet werden. Auch

hier zeigen sich natürlich Schwankungen des experimentellen Gitterpotentials V , dadurch hervorgerufen, daß gleichzeitig für mehrere Reflexionen die LAUESCHEN Bedingungen nahezu erfüllt sind¹.



a) Theoretisch, berechnet von MORSE mit rein sinusförmigem Potential.



b) Experimentell nach DAVISSON und GERMER. Der Flächeninhalt der Punkte ist proportional der Intensität der Reflexion.

Abb. 50 a und b. Anomale Reflexion von Elektronen an der (111)-Ebene von Nickel. Ordinate Wellenlängen, Abszisse Kosinus der Einfallswinkel, bei denen starke reguläre Reflexion eintritt. Die Geraden geben den Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Einfallswinkel bei Abwesenheit eines Kristallpotentials. Die mit Berücksichtigung des letzteren berechneten Kurven (Abb. a) stimmen mit den beobachteten (Abb. b) qualitativ gut überein.

¹ Vgl. darüber H. BETHE, Ann. d. Phys. Bd. 87, S. 55. 1928.

f) Vortäuschung eines Gitterpotentials durch Absorption. Die Elektronenwelle möge durch unelastische Streuung absorbiert werden, der Absorptionskoeffizient sei κ . Ein solcher Absorptionskoeffizient verursacht eine Verschiebung der Beugungsmaxima, welche einen Brechungsindex (Gitterpotential) vortäuscht.

Wir nehmen an, der Kristall sei für Elektronen „optisch leer“, d. h. das Gitterpotential V_0 sei Null und die anderen Fourierkoeffizienten des Potentials seien so klein, daß zwar eine Streuung, aber keine Änderung der Wellenlänge im Kristall eintritt. Die einfallende Welle bekommt also im Kristall die Form

$$\psi_i = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z) - \frac{\kappa z}{\cos \vartheta}} \quad (29.39)$$

Die Intensität der regulär reflektierten Welle wird dann

$$J = \left| F \sum_{n=0}^{\infty} e^{2cn} \left(i k_z - \frac{\kappa}{\cos \vartheta} \right)^2 \right|^2 = |F|^2 \left(1 + e^{-\frac{4\kappa c}{\cos \vartheta}} - 2e^{-\frac{2\kappa c}{\cos \vartheta}} \cdot \cos(2kc \cos \vartheta) \right)^{-1} \quad (29.40)$$

Dabei ist $|F|^2$ die von einer Netzebene reflektierte Intensität, c der Gitterabstand in der z -Richtung. Halten wir ϑ fest, so wird die maximale Intensität nicht bei genauer Erfüllung der BRAGGSchen Bedingung

$$k c \cos \vartheta = n\pi \quad (29.41 a)$$

erreicht, sondern etwa an der Stelle

$$k c \cos \vartheta = n\pi - \kappa \frac{d\kappa}{dk} \cdot \frac{c}{\cos^3 \vartheta} \quad (29.41)$$

Der Absorptionskoeffizient 2κ dürfte etwa $3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$ betragen (vgl. Ziff. 30 Ende), er nimmt mit zunehmender Wellenzahl wie eine Potenz von k ab, im fraglichen Gebiet vermutlich etwa wie k^{-2} , so daß

$$\frac{d\kappa}{dk} \approx -2 \frac{\kappa}{k} \approx -\frac{3 \cdot 10^7}{5 \cdot 10^8} = -0,06$$

wird bei einer Energie von etwa 100 Volt. Mit $c \approx 2,5 \text{ \AA}$, $\cos^3 \vartheta \approx 0,5$ wird dann

$$k c \cos \vartheta \approx n\pi + 0,04. \quad (29.41 b)$$

Das ist die gleiche Verschiebung, die ein Gitterpotential von etwa $+\frac{1}{2} \text{ Volt}^1$ verursachen würde. Der Effekt der Absorption ist also sicher klein gegen den des eigentlichen Gitterpotentials, sofern unsere Abschätzung für κ einigermaßen richtig ist. Nur bei sehr streifendem Einfall würde das „vorgetäuschte“ Gitterpotential wichtig werden. Übrigens geht der Einfluß der Absorption in entgegengesetztem Sinne wie der des eigentlichen (negativen) Gitterpotentials.

g) Zur Bestimmung des mittleren Gitterpotentials. Wir haben schon gesehen, daß sich aus den Elektronenbeugungsversuchen nur mit Mühe das mittlere Gitterpotential V_0 entnehmen läßt. Die Beziehung (29.28) zwischen reflektierbarer Wellenlänge und Einfallswinkel gibt vielmehr ein Potential V , das von Ordnung zu Ordnung und von Winkel zu Winkel verschieden ist. Erst die Extrapolation auf sehr große Energien gibt das richtige Gitterpotential V_0 , dort ist aber der Brechungsindex nach (29.25) so nahe an Eins, daß genaue Messungen sehr schwierig sind. Immerhin scheint die von KIRCHNER und RAETHER² angewandte Methode zur Bestimmung von V_0 bei sehr hoher einfallender Energie einwandfrei zu sein.

Soviel sich aus den Experimenten von DAVISSON und GERMER und von FARNSWORTH³ entnehmen läßt, scheint (von Schwankungen abgesehen) das „scheinbare Gitterpotential V “, das man aus der gleichzeitigen Messung von Wellenlänge und Einfallswinkel berechnet, mit steigender Gesamtenergie steigende Tendenz zu zeigen und bei Ni und Cu etwa auf einen Wert von -25 Volt bei hoher Energie zu konvergieren. Man kann das etwa so deuten, daß die Elektronen niedriger Energie sich vorwiegend zwischen den Kristallatomen, also in Gebieten relativ hohen Potentials aufhalten, weil sie diese Gebiete langsamer

¹ Mit dem sicher zu hohen Wert $2\kappa = 5 \cdot 10^7 \text{ cm}$ und dem Gesetz $\kappa \sim k^{-4}$ würde die Absorption einem Gitterpotential von 3 Volt äquivalent.

² H. RAETHER, ZS. f. Phys. Bd. 78, S. 527. 1932.

³ H. E. FARNSWORTH, Phys. Rev. Bd. 36, S. 1799. 1930.

durchlaufen (vgl. Ziff. 14). Das über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit gemittelte Potential wird daher höher (dem Absolutwert nach *kleiner*) als der räumliche Mittelwert V_0 .

Daß V_0 zur Austrittsarbeit keine direkte Beziehung hat, im Gegensatz zu einer früheren Annahme des einen von uns¹, betonten wir bereits in Ziff. 14 und 15.

30. Die unelastische Streuung. Die unelastische Streuung von Elektronen (und Protonen, α -Teilchen usw.) in Metallen ist im allgemeinen ganz analog zu der in Gasen. Nur zwei Besonderheiten sind hervorzuheben:

1. Es können beliebig kleine Energiebeträge vom Primärelektron auf ein Leitungselektron übertragen werden, während auf ein freies Atom mindestens die Resonanzspannung übertragen werden muß. Voraussetzung der Übertragung der Energie ε auf ein Leitungselektron, das anfangs die Energie E' hat, ist allerdings, daß der Endzustand mit der Energie $E' + \varepsilon$ unbesetzt ist. Beim absoluten Nullpunkt ist das der Fall, wenn $E' > \zeta_0 - \varepsilon$ ist, d. h. natürlich nur für einen kleinen Bruchteil der Leitungselektronen.

2. Die Sekundärelektronen², die das Metall verlassen, können nicht beliebige Richtungen und Geschwindigkeiten haben wie bei der Auslösung aus freien Atomen, sondern bei bestimmter Richtung des Austritts sind jeweils gewisse Geschwindigkeiten verboten (verbotene Energiebänder). Auch bei Mittelung über alle Austrittsrichtungen wird jedenfalls die Anzahl der emittierten Sekundärelektronen keine monotone Funktion ihrer Energie sein, genau wie die Anzahl der durch Röntgenstrahlabsorption ausgelösten Elektronen, Ziff. 23. Selbstverständlich sind aber im ganzen genommen langsame Sekundärelektronen sehr viel häufiger als rasche, genau wie bei Auslösung aus freien Atomen³.

Was den Gesamtenergieverlust und den Wirkungsquerschnitt für unelastische Stöße betrifft, so darf man wohl nach Aussage des Experiments die für freie Atome gewonnenen Ergebnisse übernehmen. Der Wirkungsquerschnitt ist⁴ ungefähr gegeben durch

$$\Phi = \frac{\lambda^2}{\pi} \cdot \sum_i Z_i \lg \frac{E}{A_i}, \quad (30.1)$$

wo λ die Wellenlänge des Primärelektrons, Z_i die Anzahl Elektronen in der i ten Schale des Atoms und A_i deren mittlere Anregungsspannung ist.

Für Metalle wie Fe, Cu usw., und $E=100$ Volt Primärenergie kann man rechnen, daß etwa $Z_i = 8$ Elektronen der äußeren Schalen mit $A_i \approx 10$ Volt Ionisierungsspannung in Frage kommen, dann wird die Summe in (30.1) etwa 20 und $\Phi = 10 \text{ \AA}^2$, der Absorptionskoeffizient würde dann etwa $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$, d. h. in 1 Atomschicht wird bereits etwa die Hälfte der Elektronen einen Stoß erleiden. Allerdings haben wir damit wohl den Wirkungsquerschnitt überschätzt, da wir die BORNsche Methode in einem Fall anwandten, wo ihre Anwendbarkeit wegen der niedrigen Energie des Primärelektrons eigentlich unzulässig ist: Wir haben daher in Ziff. 29f als Absorptionskoeffizient $3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$ eingesetzt.

D. Elektrische Leitfähigkeit. Wechselwirkung der Elektronen mit Gitterschwingungen.

a) Vorbereitende Tatsachen.

31. Allgemeine Übersicht über die Theorie der Leitfähigkeit. Die Berechnung der Leitfähigkeit eines Metalls, eigentlich die Hauptaufgabe der Metalltheorie, ist recht langwierig und erfordert umfangreiche Vorbereitungen. Wir halten es daher der Übersichtlichkeit halber für angebracht, hier zunächst die Grundidee kurz zu skizzieren, ehe wir zu der Rechnung im einzelnen übergehen.

¹ H. BETHE, Ann. d. Phys. Bd. 87, S. 55. 1928.

² Vgl. H. FRÖHLICH, Ann. d. Phys. Bd. 13, S. 229. 1932.

³ H. BETHE, Ann. d. Phys. Bd. 5, S. 325 (Ziff. 6 u. 18); ds. Handb. Bd. XXIV/1, S. 517.

⁴ H. BETHE, l. c.

In unseren bisherigen Betrachtungen haben wir die Metallatome als ruhend in den Gitterpunkten eines idealen Gitters angesehen. Unter dieser Voraussetzung wird das auf die Elektronen wirkende Potential rein periodisch, und die stationären Zustände der Elektronen entsprechen, wie wir in Ziff. 8 bis 15 gesehen haben, einer gleichförmigen Bewegung durch das Gitter. Die Bewegung erfolgt völlig ungehindert, d. h. der elektrische Widerstand ist Null. Um das Zustandekommen eines endlichen elektrischen Widerstands zu erklären, muß die thermische Bewegung der Atomrümpfe (Gitterschwingungen, s. Ziff. 32) berücksichtigt werden: Dadurch wird die Periodizität des Potentials gestört und der Durchgang der Elektronen durch das Metall gehindert.

Zur quantitativen Berechnung des von einem bestimmten elektrischen Feld erzeugten Stroms muß zunächst [analog wie früher im Fall freier Elektronen (Ziff. 5)] die sich im Feld einstellende stationäre Verteilung der Elektronen auf die Quantenzustände aufgefunden werden. Zu diesem Zweck müssen die Faktoren untersucht werden, welche die Verteilung zu ändern suchen: Das ist auf der einen Seite das elektrische Feld, welches die Elektronen beschleunigt und dessen Wirkung (Ziff. 33) ganz ähnlich zu berücksichtigen ist wie in der klassischen Theorie [vgl. (5.3)]. Auf der anderen Seite wirken die Zusammenstöße mit dem Gitter im Sinne einer Wiederherstellung der ungestörten FERMI'schen Verteilung. Die Zusammenstöße haben bei uns die Form eines Energieaustausches zwischen einem Leitungselektron und einer elastischen Gitterwelle (Ziff. 34): Die letztere gewinnt (oder verliert) ein Quant Anregungsenergie, das Elektron gibt die entsprechende Energie ab (oder nimmt sie auf) und wird gleichzeitig abgelenkt: seine Wellenzahl ändert sich beim Zusammenstoß genau um den Ausbreitungsvektor der Gitterwelle [Interferenzbedingung (34.14)]. Aus der Forderung, daß die Verteilung der Elektronen auf die Quantenzustände stationär sein soll, ergibt sich dann eine Integralgleichung zur Bestimmung der Verteilungsfunktion selbst (Ziff. 35). Die Lösung der letzteren erfordert bei hoher (Ziff. 36) und bei tiefer (Ziff. 37) Temperatur verschiedene Methoden; sie ist jedoch überhaupt nur bei vereinfachenden Annahmen über das Eigenwertspektrum der Metallelektronen durchführbar, die darauf hinauslaufen, daß die Energie nur vom Absolutwert des Ausbreitungsvektors \mathfrak{k} des Elektrons, nicht aber von dessen Richtung abhängt. Bei mittleren Temperaturen (von der Größenordnung der DEBYE'schen charakteristischen Temperatur) kann die Verteilungsfunktion bisher nicht bestimmt und die Leitfähigkeit nur abgeschätzt werden (Ziff. 38).

Bis Ziff. 39 ist angenommen, daß die Gitterschwingungen stets im thermischen Gleichgewicht sind (BLOCH'sche Theorie). In Ziff. 40 wird gezeigt, daß diese Annahme für tiefe Temperaturen nicht mehr berechtigt ist, in Ziff. 41, 42 werden hieraus die Konsequenzen für die Leitfähigkeit gezogen (PEIERLSS'sche Umklappprozesse).

32. Die Gitterschwingungen. a) Klassische Theorie der Gitterschwingungen. Lösung der Bewegungsgleichungen. Wir rekapitulieren¹ zunächst kurz die Theorie der Bewegung der Gitteratome allein, um nachher (Ziff. 34ff.) ihre Rückwirkung auf die Elektronen zu behandeln.

Die Gitteratome werden bekanntlich durch ihre Wechselwirkungskräfte an ihren Ruhelagen festgehalten. Den einfachsten Überblick über diese Kräfte erhält man aus der potentiellen Energie des ganzen Kristalls. Diese hängt von den Lagen sämtlicher Atomkerne ab, sie setzt sich aus den Wechselwirkungsenergien je zweier Atome des Kristalls zusammen:

$$V = \sum_{m, n} V_{m n}.$$

¹ Die genauere Darstellung findet sich im Artikel BORN, dieser Band, Kap. 4, Ziff. 11—17.

Die Wechselwirkungsenergie V_{mn} zwischen m tem und n tem Ion hängt dabei im allgemeinen nur vom Abstand der beiden Ionen, $|\mathfrak{R}_m - \mathfrak{R}_n|$, ab¹. Die gesamte potentielle Energie ist ein Minimum, wenn sich alle Kerne an den zugehörigen Gitterpunkten (Ruhelagen) befinden. Sie kann daher bei Verrückung der Kerne aus ihren Ruhelagen jedenfalls nur quadratisch von diesen Verrückungen abhängen. Es muß also gelten

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 V_{mn}^{ik} (X_{mi} - m_i) (X_{nk} - n_k) + \dots \quad (32.1)$$

Hier ist V_0 die potentielle Energie im Gleichgewichtszustand, X_{mi} die i te Raumkoordinate ($i = 1, 2, 3$) des m ten Atoms, m_i die i te Raumkoordinate des m ten Gitterpunkts, so daß der Vektor $\mathfrak{R}_m - \mathfrak{m}$ mit den Komponenten $X_{m1} - m_1, X_{m2} - m_2, X_{m3} - m_3$ die Verrückung des m ten Atoms angibt. N ist die Gesamtzahl der Atome des Metalls. Die Koeffizienten V_{mn}^{ik} hängen² nur von der relativen Lage der Gitterpunkte m und n , also vom Vektor $m - n$ ab, nicht etwa von m und n einzeln; sie verschwinden bei großer Entfernung $|m - n|$. Vernachlässigt sind in (32.1) alle Glieder, welche die dritte oder höhere Potenzen der Verrückungen $\mathfrak{R}_m - \mathfrak{m}$ enthalten.

Die Bewegungsgleichung für das n te Atom lautet nun

$$M_n \ddot{X}_{n,k} = - \frac{\partial V}{\partial X_{n,k}} = - \sum_m \sum_i V_{mn}^{ik} (X_{mi} - m_i). \quad (32.2)$$

Falls alle Atome gleiche Masse M haben und ein einfaches BRAVAISSches Gitter bilden, werden sämtliche Gleichungen (32.2) (d. h. für $n = 1$ bis N und $k = 1$ bis 3) befriedigt durch den Ansatz³

$$\mathfrak{R}_n - \mathfrak{n} = u_n = N^{-1/2} b e \cos(qn - \omega t + \beta). \quad (32.3)$$

Dieser entspricht einer ebenen fortschreitenden Welle; der Ausbreitungsvektor q gibt gleichzeitig Fortpflanzungsrichtung und die Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi}{q}$ an, die Phasengeschwindigkeit ist

$$u = \frac{\omega}{q}. \quad (32.4)$$

β ist eine konstante Phase, e ein Einheitsvektor, welcher die Schwingungsrichtung angibt.

Geht man mit (32.3) in (32.2) ein, so ergeben sich die drei linearen Gleichungen

$$M \omega^2 e^i = \sum_m \sum_k V_{0m}^{ik} e^k \cos(qm), \quad (i = 1, 2, 3), \quad (32.5)$$

zwischen den Komponenten e^1, e^2, e^3 des Vektors e , der Schwingungsfrequenz ω und bekannten Größen. Die Amplitude der Schwingung b ist vollkommen herausgefallen, bleibt also willkürlich. ω^2 bestimmt sich aus dem Verschwinden der Determinante der drei linearen Gleichungen (32.5); man erhält bei gegebenem Ausbreitungsvektor drei Werte für ω^2 . Wir unterscheiden sie durch einen Index $j = 1, 2, 3$. Zu jedem Werte von j gehört eine bestimmte Richtung des Vektors e , die drei Vektoren e_j ($j = 1, 2, 3$) stehen senkrecht aufeinander, wir nennen e_j die Polarisationsrichtung.

Speziell für lange Wellen ($q \ll \frac{1}{a}$) ist von den drei Polarisationsrichtungen e_1, e_2, e_3 eine, e_1 , parallel zum Ausbreitungsvektor q (longitudinale Schwingung) die beiden anderen senkrecht dazu (transversale Schwingungen). Die Phasengeschwindigkeit u ist für lange Wellen unabhängig von q und überdies für die beiden transversalen Schwingungen dieselbe;

¹ Die quantenmechanischen Kräfte sind stets Zentralkräfte, vorausgesetzt, daß der Grundzustand des isolierten Atoms nicht entartet ist (S-Term). Andernfalls besitzt jedes Atom noch eine ausgezeichnete Achse, und V_{mn} hängt von der Richtung des Vektors $\mathfrak{R}_m - \mathfrak{R}_n$ relativ zu diesen Achsen ab. Jedenfalls tritt jedoch in V_{mn} nur die Relativkoordinate $\mathfrak{R}_m - \mathfrak{R}_n$ der beiden Atome, niemals \mathfrak{R}_m oder \mathfrak{R}_n isoliert auf.

² Zum Zwecke einer exakten theoretischen Bestimmung der V_{mn}^{ik} — und damit der Dispersion der DEBYESchen Gitterwellen — müßte man die Schrödingergleichung des Metalls bei beliebiger Lage der Kerne lösen. Der SCHRÖDINGERSche Eigenwert ist dann das gesuchte Potential $V(\mathfrak{R}_1 \dots \mathfrak{R}_N)$.

³ Die Möglichkeit des räumlich-periodischen Ansatzes (32.3) ist wesentlich dadurch bedingt, daß die Koeffizienten des Potentials nur von $m - n$ abhängen. Der Ansatz *fortschreitender* Wellen ist für die Behandlung der Wechselwirkung mit den Elektronen bequemer als der übliche Ansatz mit stehenden Wellen. Wir bezeichnen den Ausbreitungsvektor der Gitterwellen mit q , anstatt des sonst üblichen f , um später Verwechslungen mit der Verteilungsfunktion der Elektronen zu vermeiden.

deren Schwingungsfrequenz berechnet sich also aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit u , transversaler Wellen im Kristall nach der Formel

$$\omega_2 = \omega_3 = u_1 q. \tag{32.6}$$

Die Frequenz der longitudinalen Gitterschwingung ist größer, da die Fortpflanzungsgeschwindigkeit longitudinaler Wellen (Schallgeschwindigkeit) u_0 größer ist als die transversaler; es ist

$$\omega_1 = u_0 q. \tag{32.7}$$

Bei höheren Frequenzen sind die Richtungen der Normalschwingungen nicht mehr einfach longitudinal oder transversal, sondern hängen von der Richtung des Ausbreitungsvektors q der Gitterwelle relativ zu den Kristallachsen ab. Die drei Frequenzen $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ sind dann bei festem q im allgemeinen alle voneinander verschieden und hängen in komplizierter Weise von q ab. Zur genauen Berechnung der ω 's als Funktion von q , d. h. der Dispersionsformel der Gitterwellen, wäre eine exakte Kenntnis der potentiellen Energie bzw. der Koeffizienten V_{0m}^{ik} erforderlich, welche wir nicht besitzen. Für unsere Zwecke wird es genügen, die Beziehungen (32.6), (32.7) als allgemeingültig auch für kurze Gitterwellen (große q) anzunehmen.

b) Abzählung der Schwingungen. Ist das Kristallgitter ein einfaches rhombisches Gitter mit den Gitterkonstanten a, b, c , so können die Komponenten des Ausbreitungsvektors q in den Richtungen der Achsen alle Werte von $-\frac{\pi}{a}$ bis $+\frac{\pi}{a}$, $-\frac{\pi}{b}$ bis $+\frac{\pi}{b}$, $-\frac{\pi}{c}$ bis $+\frac{\pi}{c}$ annehmen¹. q hat also den gleichen Wertebereich wie der „reduzierte Ausbreitungsvektor“ der Elektronen (Ziff. 8c). Häufig werden wir jedoch der Bequemlichkeit halber annehmen, daß die Endpunkte q im reziproken Gitter nicht ein Parallelepiped, sondern eine Kugel vom gleichen Volum ausfüllen: deren Radius q_0 bestimmt sich offenbar aus

$$\frac{4\pi}{3} q_0^3 = \frac{(2\pi)^3}{abc} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} \quad \text{zu} \quad q_0 = 2\pi \left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{1/3}, \tag{32.8}$$

wobei Ω_0 das Volum eines Gitteratoms ist, und $n = \Omega_0^{-1}$ die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit. Nehmen wir gleichzeitig die Formeln (32.6), (32.7) als allgemein gültig an, so wird die maximale vorkommende Schwingungsfrequenz einer Gitterwelle

$$\left. \begin{aligned} \nu_0 &= \frac{\omega_0^{(1)}}{2\pi} = u_0 \left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{1/3} && \text{für longitudinale Wellen,} \\ \nu_0' &= \frac{\omega_0^{(2,3)}}{2\pi} = u_1 \left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{1/3} && \text{für transversale Wellen.} \end{aligned} \right\} \tag{32.9}$$

Aus der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme der Metalle entnimmt man für ν_0 einen Wert von etwa $4 \cdot 10^{12}$ bis 10^{13} sec^{-1} , entsprechend Wellenlängen der „Reststrahlen“ von ca. 30 bis 80 μ .

An sich ist jeder Wert des Ausbreitungsvektors (innerhalb der oben angegebenen Grenzen) möglich. Um aber die Gitterschwingungen einfach abzählen zu können, führen wir wieder wie bei den Elektronenwellen eine willkürliche Periodizitätsbedingung mit der großen Periode $G a_1, G a_2, G a_3$ ein, dann gilt für die Komponenten des Ausbreitungsvektors q im Falle rhombischer Gitterstruktur

$$q_x = \frac{2\pi}{G a} p_x, \quad q_y = \frac{2\pi}{G b} p_y, \quad q_z = \frac{2\pi}{G c} p_z, \tag{32.10}$$

wobei p_x, p_y, p_z ganze Zahlen sind. Dem Volum $dq_x dq_y dq_z$ des q -Raumes entsprechen daher

$$\left(\frac{G}{2\pi}\right)^3 \Omega_0 dq_x dq_y dq_z \tag{32.11}$$

Gitterschwingungen mit bestimmter Polarisationsrichtung e_j . Die Gesamtzahl der Gitterschwingungen in dem genannten Wellenzahlbereich ist dreimal so groß. Die Gesamtzahl aller Gitterschwingungen erhält man, indem man $p_x p_y p_z$ alle ganzen Zahlen von $-\frac{1}{2}G$ bis $+\frac{1}{2}G$ durchlaufen läßt und die drei möglichen Werte von j berücksichtigt: Es sind $3G^3$.

¹ Wäre z. B. q_x größer als $\frac{\pi}{a}$, jedoch $< \frac{3\pi}{a}$, so könnte man einen neuen Ausbreitungsvektor mit der x -Komponente $q'_x = q_x - \frac{2\pi}{a}$ wählen. Dabei würde sich nach (32.3) genau die gleiche Verrückung der Atome ergeben und es wäre $-\frac{\pi}{a} < q'_x < \frac{\pi}{a}$. Im Falle eines allgemeinen Gitters muß der Endpunkt von q innerhalb der ersten BRILLOUINSCHEN Zone liegen, wenn man q im reziproken Gitter vom Nullpunkt aus aufträgt.

c) Normalkoordinaten und Energie. Selbstverständlich wird im allgemeinen die Verrückung $\mathfrak{R}_n - n$ nicht rein periodisch sein, wie wir es in (32.3) angenommen haben. Wir können sie aber stets nach rein periodischen Funktionen entwickeln. Der allgemeinste Ansatz lautet offenbar

$$u_n = \mathfrak{R}_n - n = G^{-3/2} \sum_q \sum_{j=1}^3 e_{qj} b_{qj} \cos(qn - \omega_j t + \beta_{qj}). \quad (32.12)$$

Der Faktor $G^{-3/2} = 1/\sqrt{N}$ ist zu Normierungszwecken beifügt (vgl. unten die Berechnung der Energie). Die Summe über q geht über alle mit der Periodizitätsbedingung (32.10) verträglichen Werte. Nun gibt es, wie wir wissen, $3 G^3$ verschiedene Schwingungen qj , und die G^3 Atome besitzen insgesamt gleichfalls gerade $3 G^3$ Freiheitsgrade. Infolgedessen kann man alle Verrückungen u_n und ihre zeitlichen Ableitungen \dot{u}_n beliebig vorgeben: b_{qj} und β_{qj} lassen sich stets so bestimmen, daß alle u und \dot{u} durch Formel (32.12) gegeben sind. Die Bestimmung der b und β aus den u und \dot{u} ist außerdem eindeutig. Die Amplituden b_{qj} im Verein mit den Phasen β_{qj} beschreiben also vollständig den Zustand des Systems.

Wir fassen nun b und β zusammen in die zeitabhängigen *Normalkoordinaten*¹

$$a_{qj} = \frac{1}{2} b_{qj} e^{-i\omega t + i\beta_{qj}} \quad (32.13)$$

ein. Für diese gilt offenbar

$$\dot{a}_{qj} = -i\omega a_{qj}, \quad (32.14)$$

und es ist

$$u_n = G^{-3/2} \sum_q \sum_j e_{qj} (a_{qj} e^{i(qn)} + a_{qj}^* e^{-i(qn)}). \quad (32.15)$$

Wir drücken nun die Energie des Kristalls durch die Normalkoordinaten aus. Die kinetische Energie ist

$$T = \frac{1}{2} M \sum_n \dot{u}_n^2 = \frac{1}{2} M G^{-3} \sum_q \sum_{q'} \sum_j \sum_{j'} (e_{qj} \cdot e_{q'j'}) [\dot{a}_{qj} \dot{a}_{q'j'} \sum_n e^{i(q+q',n)} + \dot{a}_{qj} \dot{a}_{q'j'}^* \sum_n e^{i(q-q',n)} + \dot{a}_{qj}^* \dot{a}_{q'j'} \sum_n e^{i(-q+q',n)} + \dot{a}_{qj}^* \dot{a}_{q'j'}^* \sum_n e^{-i(q+q',n)}].$$

Die Summen über n ergeben Null, außer wenn

$$q' = -q \text{ für die erste und vierte,}$$

$$\text{bzw. } q' = q \text{ ,, ,, zweite und dritte Summe}$$

ist. Bei Erfüllung der Bedingungen ist jede Summe gleich G^3 . Ferner ist dann $(e_{qj} \cdot e_{qj'}) = \delta_{jj'}$, so daß

$$T = \frac{1}{2} M \sum_q \sum_j \dot{a}_{qj} \dot{a}_{qj}^* + \dot{a}_{qj}^* \dot{a}_{qj} + \dot{a}_{qj} \dot{a}_{-qj} + \dot{a}_{qj}^* \dot{a}_{-qj}^*. \quad (32.16)$$

Entsprechend wird die potentielle Energie

$$V = \frac{1}{2} \sum_m \sum_n \sum_i \sum_k V_{m-n}^{ik} u_{mi} u_{nk} = \frac{1}{2} G^{-3} \sum_{q,q'} \sum_{j,j'} a_{qj} a_{q'j'} \cdot \sum_{m,n,i,k} e^{i(qm+q'n)} V_{m-n}^{ik} (e_{qj}^i e_{q'j'}^k) + a_{qj} a_{q'j'}^* \dots$$

Auch hier muß wieder im ersten Glied $q = -q'$ sein. In diesem Fall ergibt die Summe über $mni k$:

$$G^3 \sum_i (e_{qj}^i \sum_k \sum_{m-n} V_{m-n}^{ik} \cos(q, m-n) e_{q'j'}^k) = G^3 M \omega_{qj}^2 \sum_i (e_{qj}^i e_{q'j'}^i) = G^3 M \omega^2 \delta_{jj'},$$

wenn man die Gleichung (32.5) sowie die Orthogonalität der Polarisationsrichtungen e_{qj} bei gleichem q und verschiedenem j berücksichtigt. Man erhält daher

$$V = \frac{1}{2} M \sum_{qj} \omega_{qj}^2 (a_{qj} a_{-qj} + a_{qj}^* a_{-qj}^* + a_{qj} a_{qj}^* + a_{qj}^* a_{qj}). \quad (32.17)$$

Aus (32.14) und $\omega_{-q} = \omega_q$ folgt nun

$$\dot{a}_{qj} \dot{a}_{-qj} = -\omega^2 a_{qj} a_{-qj}; \quad \dot{a}_{qj}^* \dot{a}_{-qj}^* = -\omega^2 a_{qj}^* a_{-qj}^*$$

dagegen

$$\dot{a}_{qj} \dot{a}_{qj}^* = +\omega^2 a_{qj} a_{qj}^*.$$

Daher fallen in der Gesamtenergie die gemischten Glieder $a_{qj} a_{-qj}$ fort und es bleibt

$$E = T + V = M \sum_q \sum_j \omega_{qj}^2 (a_{qj} a_{qj}^* + a_{qj}^* a_{qj}). \quad (32.18)$$

¹ Wir verwenden die von R. PEIERLS (Ann. d. Phys. Bd. 3, S. 1055. 1929) eingeführten Normalkoordinaten. Wir konnten uns aber nicht entschließen, negative j und ω zu definieren.

Für die quantentheoretische Behandlung ist es angenehmer, komplexe Größen zu vermeiden. Wir setzen daher

$$a_{qj} = \frac{1}{2}(x_{qj} + iy_{qj}) \quad (32.19)$$

x und y haben also wegen (32.13) die Bedeutung

$$\left. \begin{aligned} x_{qj} &= b_{qj} \cos(\omega t - \beta_{qj}), \\ y_{qj} &= -b_{qj} \sin(\omega t - \beta_{qj}). \end{aligned} \right\} \quad (32.20)$$

Die Energieformel (32.18) schreibt sich

$$E = \frac{1}{2}M \sum_{q=1}^N \sum_{j=1}^3 \omega_{qj}^2 (x_{qj}^2 + y_{qj}^2). \quad (32.21)$$

Da nach (32.20) $\dot{x}_{qj} = \omega y_{qj}$ ist, kann man x_{qj} als Koordinate und

$$\dot{p}_{qj} = M \omega_{qj} y_{qj} \quad (32.22)$$

als Impuls des Oszillators qj auffassen. E ist die Summe der Energien von $3N$ Oszillatoren, wobei die Energie des Oszillators qj genau die übliche Form hat:

$$E_{qj} = \frac{1}{2}M \omega_{qj}^2 (x_{qj}^2 + y_{qj}^2) = \frac{1}{2}M \omega_{qj}^2 x_{qj}^2 + \frac{\dot{p}_{qj}^2}{2M}. \quad (32.23)$$

d) Quantentheorie der Gitterschwingungen. Zur Bestimmung der Eigenwerte des Oszillators qj und der Matrixelemente von x_{qj} , y_{qj} folgen wir der Methode von DIRAC¹. Aus (32.22) ergibt sich zunächst die Vertauschungsrelation

$$xy - yx = \frac{i\hbar}{M\omega}. \quad (32.24)$$

Aus ihr folgt

$$Ex - xE = M\omega^2 y(yx - xy) = -i\hbar\omega y \quad (32.25)$$

$$Ey - yE = i\hbar\omega x.$$

Bilden wir hiervon das Matrixelement, das dem Übergang von n nach m entspricht, so haben wir, da E Diagonalmatrix sein soll:

$$(Ex - xE)_{mn} = (E_m - E_n)x_{mn} = -i\hbar\omega y_{mn}, \quad (32.26)$$

$$(E_m - E_n)y_{mn} = i\hbar\omega x_{mn},$$

$$(E_m - E_n)^2 x_{mn} = (\hbar\omega)^2 x_{mn}, \quad (32.27)$$

woraus folgt, daß x_{mn} nur dann von Null verschieden ist, wenn

$$E_m - E_n = \pm\hbar\omega \quad (32.28)$$

ist. Folglich können wir setzen

$$E_n = \hbar\omega(n + \alpha), \quad (32.29)$$

wo n eine ganze Zahl ist (Quantenzahl) und α eine noch zu bestimmende Konstante, und wir haben

$$x_{mn} = 0, \quad \text{außer wenn} \quad m = n \pm 1, \quad (32.30)$$

und nach (32.26)

$$y_{n,n\pm 1} = \mp i x_{n,n\pm 1}. \quad (32.30a)$$

Setzen wir dies in die Vertauschungsrelation (32.24) ein, so ergibt sich

$$(xy - yx)_{nn} = 2i|x_{n,n+1}|^2 - 2i|x_{n-1,n}|^2 = \frac{i\hbar}{M\omega},$$

daher

$$|x_{n-1,n}|^2 = \frac{\hbar}{2M\omega}(n + \beta). \quad (32.31)$$

Dies in (32.23) eingesetzt, ergibt

$$E = M\omega^2(|x_{n-1,n}|^2 + |x_{n,n+1}|^2) = \hbar\omega(n + \beta + \frac{1}{2}), \quad (32.32)$$

also durch Vergleich mit (32.29)

$$\alpha = \beta + \frac{1}{2}. \quad (32.29a)$$

Nun ist E von Natur positiv. Andererseits muß es zu jedem Energieniveau E_n ein um $\hbar\omega$ niedrigeres Niveau E_{n-1} geben, weil ein Matrixelement $x_{n,n-1}$ existiert: Danach müßten

¹ P. A. M. DIRAC, Quantum Mechanics, § 41, S. 123. Oxford 1930.

beliebig niedrige Energieniveaus vorhanden sein ($E = -\infty$), entgegen dem positiven Charakter der Energie. Es muß daher einen gewissen Wert n_0 von n ($> -\alpha!$) geben, für welchen

$$x_{n_0, n_0-1} = 0$$

wird. Nehmen wir $n_0 = 0$, so wird dadurch β in (32.31) auf 0, α nach (32.29a) auf $\frac{1}{2}$ festgelegt, so daß

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (32.33)$$

Nunmehr haben wir noch die Zeitabhängigkeit der Eigenfunktionen ψ_n zu berücksichtigen:

$$\psi_n(x) = u_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}, \quad (32.34)$$

wobei u_n die zeitunabhängige Eigenfunktion ist¹. Daraus folgt nach (32.33) die Zeitabhängigkeit des Matrixelements

$$x_{n-1, n} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}} n \cdot e^{\frac{i}{\hbar} (E_{n-1} - E_n) t} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}} n \cdot e^{-i\omega t}, \quad (32.35)$$

ebenso

$$x_{n, n-1} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}} n \cdot e^{+i\omega t}, \quad (32.36)$$

Schließlich gehen wir mittels (32.19) wieder zu den komplexen Amplituden a zurück und finden:

$$\left. \begin{aligned} a_{n-1, n} &= x_{n-1, n} = \sqrt{\frac{\hbar n}{2M\omega}} e^{-i\omega t} \\ a_{n, n-1}^* &= x_{n, n-1} = \sqrt{\frac{\hbar n}{2M\omega}} e^{+i\omega t} \end{aligned} \right\} \quad (32.37)$$

während alle übrigen Matrixelemente (z. B. $a_{n, n-1}$) verschwinden. Die Matrixelemente von a sind also nur endlich, wenn ein Gitterquant *absorbiert* wird, d. h. wenn die Quantenzahl des Gitteroszillators um 1 und damit seine Energie um $\hbar\omega$ abnimmt, während die Matrixelemente von a^* bloß bei *Emission* eines Gitterquants von Null verschieden sind.

e) Die Deformation der Atome bei der Schwingung. Für die Größe der Wechselwirkung der Elektronen mit den Gitterschwingungen ist es von Bedeutung, ob die Metallionen ihre Schwingungen als starre Körper ausführen oder ob sie dabei deformiert werden². Eine genaue Kenntnis der durch die Schwingung bewirkten Deformation würde man natürlich nur dadurch erhalten, daß man die Schrödingergleichung für den deformierten Kristall löst, also wellenmechanisch die Elektronenverteilung bestimmt, die sich bei einer bestimmten Verschiebung der Atomkerne aus ihrer Ruhelage einstellt. Doch kann man die für uns wesentlichen Punkte auch rein anschaulich ableiten:

Eine vollkommene Starrheit des Ions bei der Schwingung kommt nicht in Frage. Nur die Elektronen der *inneren* Schalen bleiben fast unbeeinflusst, weil die Energie ihrer Bindung an das eigene Ion sehr groß ist gegenüber den von den fremden Ionen des Metalls ausgeübten Kräften, so daß bei Änderung der letzteren keine merkliche Änderung der Eigenfunktion des betreffenden Elektrons eintritt. Die Kräfte, welche auf die *äußeren* Elektronen, speziell auf die Leitungselektronen, ausgeübt werden, ändern sich hingegen sehr stark bei Schwingungen des Gitters. Man kann daher auf keinen Fall annehmen, daß die Außenelektronen jedes einzelnen Atoms die Schwingung des zugehörigen Atomkerns genau mitmachen.

¹ Sie ist bei unserem Problem des harmonischen Oszillators bekanntlich eine HERMITISCHE Funktion, was uns aber nicht weiter interessiert.

² Die zweite Annahme liegt den Arbeiten von F. BLOCH (ZS. f. Phys. Bd. 52, S. 555. 1928; Bd. 57, S. 545. 1929) und R. FEIERLS (Ann. d. Phys. Bd. 4, S. 121. 1930; Bd. 12, S. 154. 1932), die erste derjenigen von L. NORDHEIM (ebenda Bd. 9, S. 607. 1931) zugrunde. Keine der beiden Ansichten ist ausführlich begründet.

Es ist außerdem gar nicht zu entscheiden, ob die Elektronenladung, welche sich in einem gewissen Volumelement zwischen zwei Atomen befindet, zum einen oder zum anderen gehört. Rechnet man, um nur eine Abgrenzung zu haben, bei ruhenden Kernen jeweils die Elektronen in einer Elementarzelle des Kristalls als zugehörig zu dem in der Mitte der Zelle liegenden Kern, so würden sich bei starrer Schwingung benachbarter „Atome“ gegeneinander ihre Ränder überdecken, d. h. es würde an den Rändern die Ladungsdichte entweder den doppelten Betrag ihres Normalwerts oder den Wert 0 annehmen, was offenbar in Wirklichkeit nicht der Fall sein kann.

Damit ist die wörtlich genommene Hypothese des *starren Ions* ad absurdum geführt. Sie könnte nun an sich — weniger wörtlich genommen — trotzdem eine bessere Näherung darstellen als die BLOCHSche Vorstellung des deformierbaren Ions. Die Annahme starrer Ionen kommt aber jedenfalls der Wahrheit um so weniger nahe, je *freier* sich die Elektronen im Gitter bewegen. Nun stimmt aber der von NORDHEIM auf Grund der Annahme starrer Ionen abgeleitete Ausdruck für die Leitfähigkeit mit dem BLOCHSchen (deformierbare Ionen) nahezu *überein*, solange die Leitungselektronen relativ *fest* gebunden sind, während er bei weitgehend *freien* Elektronen entscheidend von ihm *abweicht* (vgl. Ziff. 34f). Gerade dort ist, wie wir gesehen haben, die NORDHEIMSche Voraussetzung am wenigsten erfüllt. Wir glauben daher die Annahme starrer Ionen überhaupt ablehnen zu müssen.

Andererseits ist es auch unmöglich, etwa die Leitungselektronen als unabhängig von den Gitterschwingungen verteilt anzunehmen¹: Nehmen wir etwa an, die Gitterionen führen eine langwellige, longitudinale Schwingung aus, während die Leitungselektronen gleichmäßig verteilt bleiben, so entsteht in großen Gebieten (von der Größenordnung der halben Wellenlänge der Gitterschwingung) eine beträchtliche positive, in benachbarten Gebieten eine negative Überschußladung. Man erkennt unmittelbar, daß zu einer derartigen Trennung der Elektrizitäten sehr große Energie aufgewandt werden muß². Die Leitungselektronen müssen also *im Durchschnitt* die Schwingung mitmachen.

Als vorläufig bester Ansatz erscheint es uns anzunehmen, daß jedes Volumelement des Metalls eine Verschiebung erfährt, welche sich aus (32.15) ergibt, indem man dort anstatt n den Ort des Volumelements (vor der Verschiebung) einsetzt. Die Verschiebung des Punktes r soll also gegeben sein durch

$$u(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \sum_{j=1}^3 e_{jq} (a_{jq} e^{i(qr)} + a_{jq}^* e^{-i(qr)}). \quad (32.38)$$

Die Verschiebung eines Elektrons in der Mitte zwischen zwei Ionen ist dann etwa gleich dem Mittelwert der Verschiebung der beiden Ionen, und ein „inneres“ Elektron erfährt annähernd die gleiche Verschiebung wie der zugehörige Atomkern. Wir nehmen also mit BLOCH die Ionen als deformierbar an.

33. Beschleunigung der Elektronen durch ein elektrisches Feld³. Wir behandeln nunmehr den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Elektronen. Hierbei ist es nicht möglich, die gewöhnliche Störungstheorie anzuwenden, d. h. anzunehmen, daß zur Zeit $t = 0$ ein bestimmter stationärer Elektronenzustand

¹ Dies scheint uns — neben anderen, schwerwiegenderen Bedenken — gegen die KRONIGSche Theorie der Supraleitung (ZS. f. Phys. Bd. 78, S. 744. 1932) zu sprechen: Dort wird für tiefe Temperaturen Unabhängigkeit der Bewegung der Leitungselektronen von den Gitterschwingungen gefordert.

² Eine Schwingung der genannten Art (positive Ionen schwingen gegen das „starre Gitter“ der negativen Leitungselektronen) würde, wenn sie existierte, ähnliche Frequenzen haben wie die Grundschwingung eines Ionenkristalls, also etwa die des Na gegen das Cl-Gitter im Kochsalz.

³ Dieser und die folgenden Abschnitte (bis Ziff. 37 einschl.) decken sich bis auf eine Anzahl formaler Vereinfachungen im wesentlichen mit der grundlegenden Arbeit von F. BLOCH (ZS. f. Phys. Bd. 52, S. 555. 1928), welche wir daher im folgenden nicht jedesmal von neuem zitieren.

angeregt ist, dann das elektrische Feld einzuschalten und die hierdurch bewirkten Übergänge zu anderen Zuständen zu untersuchen. Die durch das Feld hervorgerufene Störung ist nämlich groß gegenüber dem Abstand benachbarter „ungestörter“ Energieniveaus. Infolgedessen muß man von Anfang an das Elektron durch ein *Wellenpaket* darstellen und die zeitliche Entwicklung dieses Wellenpakets verfolgen.

Es sei zur Zeit $t = 0$ die Wellenfunktion des Elektrons gegeben¹:

$$\psi(\mathbf{r}, 0) = \sum c_{\mathbf{f}}(0) \psi_{\mathbf{f}}(\mathbf{r}). \quad (33.1)$$

Sie möge sich mit endlicher Amplitude über ein Gebiet von mehreren Atomen erstrecken, jedoch an den Rändern des „Grundgebiets“ des Kristalls (d. h. des großen Parallelepipeds mit den Seiten $G a_1, G a_2, G a_3$, das wir in Ziff. 8d bei Aufstellung der Periodizitätsbedingung benutzten) praktisch Null sein. Die Koeffizienten $c_{\mathbf{f}}$ sollen ebenfalls nur in der Umgebung eines bestimmten Mittelwerts \mathbf{f}_0 beträchtliche Werte haben, hingegen verschwinden, wenn sich \mathbf{f} dem Rand der „ersten BRILLOUINSCHEN Zone“ nähert. Zur Zeit t ist

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum c_{\mathbf{f}}(t) \psi_{\mathbf{f}}(\mathbf{r}). \quad (33.2)$$

Wir suchen die zeitliche Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit des \mathbf{f} ten Zustandes $|c_{\mathbf{f}}|^2$, wenn auf das Elektron ein Feld von der Feldstärke F in der x -Richtung wirkt. Die potentielle Energie des Elektrons in diesem Feld ist² $-eFx$, folglich ist nach der Schrödingerschen Störungstheorie

$$i\hbar \dot{c}_{\mathbf{f}} = -eF \int \psi_{\mathbf{f}}^* x \psi d\tau, \quad (33.3)$$

wobei das Integral über das ganze Grundgebiet zu erstrecken ist³. Wir schreiben nach (8.19)

$$\psi_{\mathbf{f}} = G^{-3/2} u_{\mathbf{f}} e^{i(\mathbf{f}\mathbf{r})}, \quad (33.4)$$

wo $u_{\mathbf{f}}$ eine periodische Funktion mit der Periode des Gitters bedeutet, welche pro Elementarzelle normiert ist. Setzen wir (33.4) in (33.1) ein, so erhalten wir

$$x\psi = G^{-3/2} \sum c_{\mathbf{f}} x u_{\mathbf{f}} e^{i(\mathbf{f}\mathbf{r})}. \quad (33.5)$$

Unser Ziel ist, diesen Ausdruck nach Eigenfunktionen $\psi_{\mathbf{f}}$ zu entwickeln. Dabei stört der Faktor x ; es ist daher erwünscht, ihn durch eine Operation an der Eigenfunktion auszudrücken. Das ist leicht möglich, es ist ja

$$\frac{\partial}{\partial k_x} e^{i(\mathbf{f}\mathbf{r})} = ix e^{i(\mathbf{f}\mathbf{r})}. \quad (33.6)$$

Wenn wir dies in (33.5) einsetzen, so liegt es nahe, eine „partielle Summation“ vorzunehmen und zu schreiben

$$\left. \begin{aligned} x\psi &= -iG^{-3/2} \sum_{\mathbf{f}} c_{\mathbf{f}} u_{\mathbf{f}} \frac{\partial}{\partial k_x} e^{i(\mathbf{f}\mathbf{r})} \\ &= -iG^{-3/2} \sum_{\mathbf{f}} \frac{\partial}{\partial k_x} (c_{\mathbf{f}} u_{\mathbf{f}} e^{i(\mathbf{f}\mathbf{r})}) + iG^{-3/2} \sum_{\mathbf{f}} e^{i(\mathbf{f}\mathbf{r})} \frac{\partial}{\partial k_x} (c_{\mathbf{f}} u_{\mathbf{f}}). \end{aligned} \right\} \quad (33.7)$$

Stünde statt der ersten Summe in (33.7) ein Integral über $dk_x dk_y dk_z$, so könnten wir dieses unmittelbar ausführen und würden das Resultat Null erhalten, weil an den „Grenzen“ — für sehr kleine und sehr große $\mathbf{f} - c_{\mathbf{f}}$ nach Voraussetzung Null sein soll. Für die Summe

¹ BLOCH setzt ein spezielles Wellenpaket an, ФУЖОКА (ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 537. 1932) hat ebenso wie wir ein allgemeines, führt jedoch die Ableitung nicht ganz korrekt durch.

² $+e$ = Elektronenladung.

³ Wegen unserer Voraussetzung über ψ ist der Integrand aber nur endlich im Gebiet einiger Atome.

dagegen können wir das Entsprechende nur dann behaupten, wenn wir das einzelne Summen-
glied als Differenz der Werte einer gewissen Funktion $f(\mathfrak{k})$ für zwei benachbarte Werte von
 \mathfrak{k} auffassen können, wenn also etwa

$$\Delta k_x \frac{\partial}{\partial k_x} (c_{\mathfrak{k}} u_{\mathfrak{k}} e^{i(\mathfrak{k}\tau)}) = c_{\mathfrak{k} + \Delta k_x} u_{\mathfrak{k} + \Delta k_x} e^{i(\mathfrak{k}\tau) + i \Delta k_x \cdot x} - c_{\mathfrak{k}} u_{\mathfrak{k}} e^{i(\mathfrak{k}\tau)} \quad (33.8)$$

ist. Dabei haben wir für Δk_x die Differenz zweier „benachbarter“ Werte von k_x zu setzen,
d. h. gemäß der Periodizitätsbedingung (8.18)

$$\Delta k_x = \frac{2\pi}{G a_1}.$$

Die Bedingung (33.8) ist nun offenbar genügend genau erfüllt, wenn die Funktion

$$f(\mathfrak{k}) = c_{\mathfrak{k}} u_{\mathfrak{k}} e^{i(\mathfrak{k}\tau)} \quad (33.9)$$

sich bei Änderung der x -Komponente von \mathfrak{k} um Δk_x nur wenig ändert: Dann kann $f(\mathfrak{k} + \Delta k_x)$
nach TAYLOR entwickelt und nach dem ersten Gliede abgebrochen werden, wie in (33.8)
geschehen. Nun ist

$$c_{\mathfrak{k}} = \int \psi_{\mathfrak{k}}^* \psi d\tau = G^{-3/2} \int u_{\mathfrak{k}}^* e^{-i(\mathfrak{k}\tau)} \psi d\tau.$$

Da ψ nur in der Umgebung eines gewissen Punktes τ_0 beträchtliche Werte annimmt, schreiben
wir

$$c_{\mathfrak{k}} = e^{-i(\mathfrak{k}\tau_0)} G^{-3/2} \int u_{\mathfrak{k}}^* e^{-i(\mathfrak{k}, \tau - \tau_0)} \psi d\tau$$

und erreichen damit, daß unter dem Integral bloß noch Funktionen stehen, die von \mathfrak{k} wenig
abhängen. Es ist also

$$c_{\mathfrak{k}} = e^{-i(\mathfrak{k}\tau_0)} \quad \text{mal langsam veränderliche Funktion von } \mathfrak{k}$$

$$f(\mathfrak{k}) = e^{i(\mathfrak{k}, \tau - \tau_0)} \quad \text{,, ,, ,, ,, ,, }$$

Da uns aber nur Punkte τ interessieren, die nahe an τ_0 liegen (für die ψ groß ist), ist $f(\mathfrak{k})$ selbst
langsam mit \mathfrak{k} veränderlich, (33.8) besteht also zu Recht, wir können die erste Summe in
(33.7) direkt aufsummieren und erhalten (genau wie bei der Integration) den Wert Null.

Also wird nach (33.4), (33.7)

$$x\psi = i \sum \psi_{\mathfrak{k}} \frac{\partial c_{\mathfrak{k}}}{\partial k_x} + i G^{-3/2} \sum e^{i(\mathfrak{k}\tau)} c_{\mathfrak{k}} \frac{\partial u_{\mathfrak{k}}}{\partial k_x}. \quad (33.10)$$

Im ersten Glied¹ ist die gewünschte Entwicklung nach Eigenfunktionen
bereits durchgeführt. Die Entwicklung des zweiten gibt

$$G^{-3/2} \int \psi_{\mathfrak{k}}^* \sum_{\mathfrak{k}'} e^{i(\mathfrak{k}'\tau)} c_{\mathfrak{k}'} \frac{\partial u_{\mathfrak{k}'}}{\partial k_x} d\tau = G^{-3} \sum_{\mathfrak{k}'} \int u_{\mathfrak{k}'}^* \frac{\partial u_{\mathfrak{k}'}}{\partial k_x} c_{\mathfrak{k}'} d\tau_0 \cdot \left. \sum_{\mathfrak{n}} e^{i(\mathfrak{k}' - \mathfrak{k}, \mathfrak{n})} \right\} \quad (33.11)^2$$

$$= c_{\mathfrak{k}} \int u_{\mathfrak{k}}^* \frac{\partial u_{\mathfrak{k}}}{\partial k_x} d\tau_0.$$

Setzen wir (33.10), (33.11) in (33.3) ein, so wird

$$\dot{c}_{\mathfrak{k}} = -\frac{eF}{\hbar} \left(\frac{\partial c_{\mathfrak{k}}}{\partial k_x} + c_{\mathfrak{k}} \int u_{\mathfrak{k}}^* \frac{\partial u_{\mathfrak{k}}}{\partial k_x} d\tau_0 \right), \quad (33.12)$$

und

$$\frac{\partial}{\partial t} |c_{\mathfrak{k}}|^2 = c_{\mathfrak{k}}^* \dot{c}_{\mathfrak{k}} + \dot{c}_{\mathfrak{k}}^* c_{\mathfrak{k}} = -\frac{eF}{\hbar} \left[\frac{\partial |c_{\mathfrak{k}}|^2}{\partial k_x} + |c_{\mathfrak{k}}|^2 \frac{\partial}{\partial k_x} \int u_{\mathfrak{k}}^* u_{\mathfrak{k}} d\tau_0 \right]. \quad (33.13)$$

Das letzte Integral ist einfach das Normierungsintegral, es hat also unabhängig
von k_x den Wert 1. Daher ist

$$\frac{d |c_{\mathfrak{k}}|^2}{dt} = -\frac{eF}{\hbar} \frac{\partial |c_{\mathfrak{k}}|^2}{\partial k_x} \quad (33.14)$$

¹ Bei freien Elektronen ist $u_{\mathfrak{k}} = 1$, also verschwindet das zweite Glied. Das erste Glied
drückt dann wegen $\mathfrak{p} = \hbar \mathfrak{k}$ einfach die bekannte Beziehung $x = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{p}_x}$ aus.

² Das Volumelement $d\tau$ deutet Integration über das ganze Grundgebiet, $d\tau_0$ über eine
Elementarzelle an.

die gesuchte zeitliche Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit eines bestimmten stationären Zustandes. Integration ergibt

$$\left| c_{\mathfrak{f}} \left(\hbar k_x + \frac{eF}{\hbar} t, k_y, k_z, t \right) \right|^2 = \left| c_{\mathfrak{f}} (k_x, k_y, k_z, 0) \right|^2. \quad (33.15)$$

Unter dem Einfluß des elektrischen Feldes verschiebt sich das Wellenpaket, im Raum der Wellenzahlen betrachtet, unter Beibehaltung seiner Form mit gleichförmiger Geschwindigkeit nach größeren Werten von k_x . Die Wellenzahl in der x -Richtung nimmt zu, genau wie in der klassischen Mechanik der Impuls in dieser Richtung zunimmt, es gilt dort ja

$$\dot{p}_x = eF. \quad (33.16)$$

Ebenso bei uns für die mittlere Wellenzahl des Wellenpakets

$$\dot{\hbar k}_x = \frac{eF}{\hbar}, \quad (33.17)$$

was bei freien Elektronen wegen $p = \hbar k$ genau mit der klassischen Beziehung (33.16) identisch ist. Der Einfluß des elektrischen Feldes auf die Verteilungsfunktion $|c_{\mathfrak{f}}|^2$ ist wellenmechanisch genau der gleiche wie klassisch, wenn man nur die Wellenzahl k statt des Impulses einführt.

$|c_{\mathfrak{f}}|^2$ bedeutet in unserer bisherigen Rechnung die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein bestimmtes Elektron den Ausbreitungsvektor \mathfrak{f} hat. Uns interessiert jedoch eigentlich die Verteilungsfunktion $f(\mathfrak{f})$, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, daß der Zustand \mathfrak{f} überhaupt besetzt ist. Es ist

$$f(\mathfrak{f}) = \sum_i |c_i(\mathfrak{f})|^2,$$

wobei $|c_i(\mathfrak{f})|^2$ die Wahrscheinlichkeit ist, daß das i te Elektron im Zustand \mathfrak{f} ist. Daraus folgt sofort, daß für f die gleiche Differentialgleichung gilt wie für $|c_{\mathfrak{f}}|^2$, also

$$\frac{df}{dt} = -\frac{eF}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial k_x}. \quad (33.18)$$

KIKUCHI und NORDHEIM¹ haben gezeigt, daß bei Annahme der Beziehung (33.18) auch das Pauliprinzip für alle Zeiten erfüllt bleibt, wenn es zur Zeit $t = 0$ erfüllt war.

34. Wechselwirkung zwischen Gitterschwingungen und Elektronen.

a) Das Störungspotential. Infolge der thermischen Bewegung der Gitteratome erleidet (vgl. Ziff. 32) jeder Punkt des Metalls eine gewisse zeitlich veränderliche Verschiebung. Z. B. wird ein Punkt, der im Falle ruhender Atome am Ort r liegen würde, nach $r + u$ transportiert, wobei nach (32.38)

$$u = G^{-3/2} \sum_q \sum_j e_{qj} (a_{qj} e^{i(q \cdot r)} + a_{qj}^* e^{-i(q \cdot r)}) \quad (34.1)$$

ist (vgl. insbesondere Ziff. 32e). Am Punkte $r + u$ herrscht also zur Zeit t das Potential, das „normalerweise“ am Punkt r herrschen sollte²

$$V(r + u) = V_0(r). \quad (34.2)$$

Das Potential an einem bestimmten Orte wird demnach durch die Gitterschwingung geändert um $U(r) = V(r) - V_0(r) = -(u, \text{grad } V)$,

$$(34.3)$$

da die Verrückung u stets klein (gegenüber der Gitterkonstante) ist³.

¹ S. KIKUCHI u. L. NORDHEIM, ZS. f. Phys. Bd. 60, S. 652. 1930.

² L. NORDHEIM rechnet statt dessen mit starren Ionen, was unserer Ansicht nach nicht bloß komplizierter (vgl. das Resultat der NORDHEIMSchen Rechnung), sondern auch nicht zulässig ist (vgl. Ziff. 32e, 34f).

³ In unmittelbarer Nähe der Kerne ändert sich das Potential zu rasch, als daß man eine TAYLORSche Entwicklung nach (34.3) vornehmen könnte. Der Beitrag der fraglichen Gebiete zur Übergangswahrscheinlichkeit ist aber sehr klein.

(34.3) stellt die durch die Gitterschwingung verursachte Störung des auf ein Elektron wirkenden Potentials dar. Das Störungspotential U hängt dabei sowohl von den Koordinaten des Elektrons wie von den Normalkoordinaten a_{qj} der Gitterschwingungen ab, es hat also den Charakter eines *Wechselwirkungspotentials*, welches *Gitterschwingungen* und *Elektronenbewegung* miteinander verknüpft. Ohne das Wechselwirkungspotential U bewegen sich Elektron und Gitter unabhängig voneinander, der Zustand des gesamten Systems wird beschrieben durch Angabe der Wellenzahl \mathfrak{k} des Elektrons und der Besetzungszahlen N_{qj} sämtlicher Gitterwellen. Das Wechselwirkungspotential U ruft nun Übergänge zwischen den stationären Zuständen hervor, bei denen sich \mathfrak{k} und außerdem, wie wir sehen werden, *eine* der Quantenzahlen N_{qj} ändert.

Die Eigenfunktion eines stationären Zustands des „ungestörten Problems“ ist ein Produkt einer Elektroneneigenfunktion mit den Eigenfunktionen sämtlicher Gitteroszillatoren

$$\Psi(\mathfrak{k}, N_{qj}) = \psi_{\mathfrak{k}}(\mathbf{r}) \prod_q \prod_j \psi_{N_{qj}}(a_{qj}). \quad (34.4)$$

Die Wellenfunktion des gestörten Systems entwickeln wir in üblicher Weise nach Eigenfunktionen:

$$\Psi(t) = \sum c(\mathfrak{k}', N_{qj}, t) \Psi(\mathfrak{k}, N_{qj}) e^{-\frac{i}{\hbar} \left(E_{\mathfrak{k}} + \sum_q \sum_j (N_{qj} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_{qj} \right) t}. \quad (34.5)$$

Dabei ist $E_{\mathfrak{k}} + \sum_q \sum_j (N_{qj} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_{qj}$ die Energie des durch die Quantenzahlen \mathfrak{k} , N_{qj} definierten Zustands. Wir nehmen an, daß zur Zeit $t = 0$ das System in einem bestimmten Zustand \mathfrak{k} , N_{qj} ist:

$$c(\mathfrak{k}, N_{qj}, 0) = 1, \quad c(\mathfrak{k}', N'_{qj}, 0) = 0 \quad \text{für } \mathfrak{k}' \neq \mathfrak{k} \quad \text{oder} \quad N'_{qj} \neq N_{qj}. \quad (34.6)$$

Unter dem Einfluß der Störung (34.3) ändern sich nun die Koeffizienten c mit der Zeit, es ist bekanntlich für kleine t

$$\left. \begin{aligned} i\hbar \dot{c}(\mathfrak{k}', N'_{qj}) &= \int \psi_{\mathfrak{k}'}^*(\mathbf{r}, N'_{qj}) U \psi(\mathfrak{k}, N_{qj}) d\mathbf{r} \cdot \\ &\cdot \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left(E_{\mathfrak{k}'} - E_{\mathfrak{k}} + \sum_q \sum_j (N'_{qj} - N_{qj}) \hbar \omega_{qj} \right) t \right], \end{aligned} \right\} \quad (34.7)$$

wobei die Volumintegration sowohl eine Integration über die Koordinaten des Elektrons wie über die Koordinaten a_{qj} umfaßt.

b) Berechnung der Matrixelemente. Interferenzbedingung. Wir setzen (34.1), (34.3) in das Integral in (34.7) ein, dieses wird dann

$$J = -G^{-3/2} \sum_q \sum_j (J_{qj}^+ + J_{qj}^-), \quad (34.8)$$

$$\left. \begin{aligned} J_{qj}^+ &= (e_{qj} \int \psi_{\mathfrak{k}}^*(\mathbf{r}) \text{grad } V e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r})} \psi_{\mathfrak{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}) \cdot \int \psi_{N'_{qj}}(a_{qj}) a_{qj} \psi_{N_{qj}} d a_{qj} \\ &\cdot \prod_{\substack{p, k \neq q, j}} \int \psi_{N'_{pk}}(a_{pk}) \psi_{N_{pk}}(a_{pk}) d a_{pk}, \end{aligned} \right\} \quad (34.8a)$$

$$\left. \begin{aligned} J_{qj}^- &= (e_{qj} \int \psi_{\mathfrak{k}}^* \text{grad } V e^{-i(\mathbf{q}\mathbf{r})} \psi_{\mathfrak{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}) \cdot \int \psi_{N'_{qj}}(a_{qj}) a_{qj}^* \psi_{N_{qj}} d a_{qj} \\ &\cdot \prod_{\substack{p, k \neq q, j}} \int \psi_{N'_{pk}}(a_{pk}) \psi_{N_{pk}}(a_{pk}) d a_{pk}. \end{aligned} \right\}$$

In J_{qj}^+ wie in J_{qj}^- verschwinden die Integrale über die Koordinaten a_{pk} ($p \neq q$ oder $p = q$, $k \neq j$) der *nicht* unmittelbar beteiligten Gitterschwingungen, wenn sich die Quantenzahlen N_{pk} beim Übergang ändern (Orthogonalität der Eigenfunktionen). Es muß also sein:

$$N'_{pk} = N_{pk} \quad \text{für} \quad p, k \neq q, j. \quad (34.9)$$

In diesem Fall hat jedes der Integrale über $a_{\nu k}$ den Wert 1 (Normierungsintegral). Das Integral über a_{qj} andererseits ist nach (32.37) nur dann von Null verschieden, wenn

$$\left. \begin{aligned} N'_{qj} &= N_{qj} - 1 && \text{für } J_{qj}^+, \\ N'_{qj} &= N_{qj} + 1 && \text{für } J_{qj}^- \end{aligned} \right\} \quad (34.10)$$

ist. Die Quantenzahl N_{qj} muß also in beiden Fällen um 1 springen. Bei Erfüllung von (34.10) sind die in J_{qj}^+ und J_{qj}^- vorkommenden Matrixelemente nach (32.37):

$$\int \psi_{N_{qj}-1} a_{qj} \psi_{N_{qj}} d a_{qj} = (a_{qj})_{N-1, N} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{qj}}} N_{qj}, \quad (34.11)$$

bzw.

$$(a_{qj}^*)_{N+1, N} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{qj}}} (N_{qj} + 1).$$

Schließlich behandeln wir das Integral über die Elektronenkoordinate \mathbf{r} , indem wir für die Elektroneneigenfunktionen den Ausdruck (33.4) einsetzen:

$$\mathfrak{R}^+ = \int \psi_{\mathbf{f}}^*(\mathbf{r}) \text{grad } V e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} \psi_{\mathbf{f}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = G^{-3} \int e^{i(\mathbf{f} + \mathbf{q} - \mathbf{f}', \mathbf{r})} \text{grad } V u_{\mathbf{f}}(\mathbf{r}) u_{\mathbf{f}'}^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (34.12)$$

Das Integral geht über das ganze „Grundgebiet“ des Kristalls. Wir zerlegen es in die Beiträge der einzelnen Elementarzellen, indem wir beachten, daß V , $u_{\mathbf{f}}$ und $u_{\mathbf{f}'}$ die Gitterperiodizität besitzen. Sei \mathbf{n} die Koordinate des n ten Gitterpunkts, $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{n}$ eine Koordinate innerhalb der Elementarzelle Null des Kristalls, so ist

$$\mathfrak{R}^+ = G^{-3} \sum_{\mathbf{n}} e^{i(\mathbf{f} + \mathbf{q} - \mathbf{f}', \mathbf{n})} \int e^{i(\mathbf{f} + \mathbf{q} - \mathbf{f}', \mathbf{r}')} \text{grad } V(\mathbf{r}') u_{\mathbf{f}}(\mathbf{r}') u_{\mathbf{f}'}^*(\mathbf{r}') d\mathbf{r}_0. \quad (34.13)$$

Das Integral geht hier nur mehr über eine Elementarzelle und ist von \mathbf{n} unabhängig. Die Summation über \mathbf{n} gibt daher stets Null, außer wenn die *Interferenzbedingung*

$$\mathbf{f}' = \mathbf{f} + \mathbf{q} \quad (34.14)$$

erfüllt ist.

Auf genau die gleiche Weise findet man, daß das in J_{qj}^- vorkommende Integral

$$\mathfrak{R}^- = \int \psi_{\mathbf{f}}^*(\mathbf{r}) \text{grad } V e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} \psi_{\mathbf{f}} d\mathbf{r}$$

nur dann von Null verschieden ist, wenn

$$\mathbf{f}' = \mathbf{f} - \mathbf{q} \quad (34.14a)$$

ist.

Der Ausbreitungsvektor des Elektrons nach dem Übergangsprozeß ist also gleich demjenigen vor dem Übergang, vermehrt oder vermindert um den Ausbreitungsvektor der am Übergang beteiligten Gitterwelle, je nachdem ob ein Gitterquant vom Elektron absorbiert oder emittiert wird. Im ersten Fall übernimmt also das Elektron sowohl die Energie [vgl. unten (34.35a)] wie die Wellenzahl des verschwindenden Gitterquants zu seiner bisherigen Energie bzw. Wellenzahl hinzu, im zweiten Fall verliert es sowohl die Energie $\hbar\omega$ wie die Wellenzahl \mathbf{q} und gibt beides an ein Gitterquant ab.

Es kann allerdings vorkommen, daß der Vektor $\mathbf{f} + \mathbf{q}$ bzw. $\mathbf{f} - \mathbf{q}$ kein „reduzierter“ Ausbreitungsvektor mehr ist (Definition vgl. 8c), d. h. daß der Endpunkt des im reziproken Gitter aufgetragenen Vektors $\mathbf{f} \pm \mathbf{q}$ außerhalb der ersten BRILLOUINSchen Zone fällt (vgl. Ziff. 11f). In diesem Fall wird der reduzierte Ausbreitungsvektor des Elektrons nach dem Übergang

$$\mathbf{f}' = \mathbf{f} \pm \mathbf{q} + 2\pi\mathbf{g}, \quad (34.14b)$$

wo g ein Gittervektor des reziproken Gitters ist [Definition vgl. (8.7a)]. Man sieht unmittelbar, daß Erfüllung von (34.14b) genau wie die von (34.14) genügt, damit die Summe in (34.13) *nicht* verschwindet. Die Übergänge, welche die Interferenzbedingung (34.14b) mit $g \neq 0$ erfüllen, werden von PEIERLS als *Umklappprozesse* bezeichnet und sind, wie wir in Ziff. 40 sehen werden, von Wichtigkeit für die Erreichung eines stationären Zustandes im elektrischen Feld.

c) Explizite Auswertung des Matrixelements unter der Annahme, daß $E_{\mathfrak{f}}$ nur von $|\mathfrak{f}|$ abhängt. Ist die Bedingung (34.14) erfüllt, so wird jedes Glied der Summe in (34.13) gleich 1, also

$$\mathfrak{R} = \int u_{\mathfrak{f}}(\tau) \operatorname{grad} V u_{\mathfrak{f}}^*(\tau) d\tau_0, \quad (34.15)$$

wobei das Integral über eine Elementarzelle zu erstrecken ist. Indem wir die Polarisationsrichtung e_{qj} der Gitterwelle mit s bezeichnen, wird der in (34.8a) eingehende Ausdruck

$$(e_{qj}\mathfrak{R}) = \int u_{\mathfrak{f}} u_{\mathfrak{f}}^* \frac{\partial V}{\partial s} d\tau_0 = - \int V \frac{\partial}{\partial s} (u_{\mathfrak{f}} u_{\mathfrak{f}}^*) d\tau_0, \quad (34.16)$$

da das bei der partiellen Integration entstehende Oberflächenintegral wegen der Periodizität aller vorkommenden Funktionen verschwindet. Wir benutzen nun die Schrödingergleichung

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta u_{\mathfrak{f}} + 2i(\mathfrak{f} \operatorname{grad} u_{\mathfrak{f}}) - k^2 u_{\mathfrak{f}}) + (E_{\mathfrak{f}} - V) u_{\mathfrak{f}} = 0, \quad (34.17)$$

welche sich unmittelbar durch Einsetzen von (33.4) in die Schrödingergleichung für die eigentliche Eigenfunktion $\psi_{\mathfrak{f}}$ ergibt, sowie die entsprechende Gleichung für $u_{\mathfrak{f}}^*$,

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta u_{\mathfrak{f}}^* - 2i(\mathfrak{f}' \operatorname{grad} u_{\mathfrak{f}}^*) - k'^2 u_{\mathfrak{f}}^*) + (E_{\mathfrak{f}'} - V) u_{\mathfrak{f}}^* = 0, \quad (34.17a)$$

multiplizieren (34.17) mit $\partial u_{\mathfrak{f}}^*/\partial s$, (34.17a) mit $\partial u_{\mathfrak{f}}/\partial s$, addieren und integrieren partiell. Dann ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} (e_{qj}\mathfrak{R}) &= - \int V \frac{\partial}{\partial s} (u_{\mathfrak{f}} u_{\mathfrak{f}}^*) d\tau_0 = - \frac{\hbar^2 i}{m} \left(\mathfrak{f} - \mathfrak{f}', \int \operatorname{grad} u_{\mathfrak{f}} \frac{\partial u_{\mathfrak{f}}^*}{\partial s} d\tau_0 \right) \\ &\quad - \left[E_{\mathfrak{f}} - E_{\mathfrak{f}'} - \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k'^2) \right] \cdot \int u_{\mathfrak{f}} \frac{\partial u_{\mathfrak{f}}^*}{\partial s} d\tau_0. \end{aligned} \right\} \quad (34.18)$$

Für sehr kleine $\mathfrak{f} - \mathfrak{f}'$ ist dieser Ausdruck, die „Übergangsamplitude“, proportional mit $\mathfrak{f} - \mathfrak{f}'$, wie auch immer die Eigenfunktionen $u_{\mathfrak{f}}$ im einzelnen beschaffen sein mögen. Diese Tatsache ist von Wichtigkeit für das Verhalten der Leitfähigkeit bei sehr tiefen Temperaturen, weil dann nur mehr lange Gitterwellen (kleine Ausbreitungsvektoren $q!$) angeregt sind und daher die Sprünge der Elektronenwellenzahl \mathfrak{f} klein werden.

Bei hoher Temperatur dagegen sind auch große Änderungen von \mathfrak{f} häufig. Um für diesen Fall eine einfache Näherungsformel zu erhalten, müssen wir eine ziemlich schwerwiegende Annahme über das Eigenwertspektrum machen, die bestenfalls bei den Alkalien annähernd erfüllt sein wird, ohne die aber die quantitative Berechnung der Leitfähigkeit nicht möglich ist. Wir setzen nämlich voraus, daß $E_{\mathfrak{f}}$ nur vom Absolutbetrag von \mathfrak{f} abhängt, nicht von seiner Richtung, daß also die Flächen $E = \text{konst.}$ im Raume der Wellenzahlen Kugeln sind (vgl. dagegen das wirkliche Aussehen der Energieflächen, Abb. 23—25!):

$$E_{\mathfrak{f}} = E(k). \quad (34.19)$$

Ferner benutzen wir den Energiesatz (vgl. Abschnitt d), welcher besagt, daß die Änderung der Elektronenenergie gleich der Energie eines Quants derjenigen Gitterschwingung ist, mit der das Elektron zusammengestoßen ist:

$$E_{\mathfrak{f}'} - E_{\mathfrak{f}} = \pm \hbar \omega_q, \quad (34.20)$$

folglich klein ist gegen E_{τ} selbst. Dann kann in (34.18) $E_{\tau} - E_{\tau'}$ und wegen (34.19) auch gleichzeitig $k^2 - k'^2$ vernachlässigt werden, so daß

$$(e_{qj}\mathfrak{R}) = \frac{\hbar^2 i}{m} \left(\xi' - \xi, \int \text{grad } u_{\tau} \frac{\partial u_{\tau}^*}{\partial s} d\tau_0 \right) \quad (34.21)$$

wird.

Wir machen jetzt die *weitere* grobe *Annahme*, daß u_{τ} und $u_{\tau'}$ ungefähr einander gleich und *kugelsymmetrisch* sind. Setzen wir gleichzeitig nach (34.14), (34.14a) $\pm q$ statt $\xi' - \xi$, so wird

$$(e_{qj}\mathfrak{R}) = \pm \frac{\hbar^2 i}{m} (q, e_{qj}) \int \left| \frac{\partial u_{\tau}}{\partial s} \right|^2 d\tau_0. \quad (34.22)$$

Für transversale Wellen ($j = 2, 3$) wird dies Null, für longitudinale Wellen ist

$$(e_{q1}\mathfrak{R}) = \pm \frac{2i}{3} q C, \quad (34.23)$$

wo

$$C = 3 \frac{\hbar^2}{2m} \int \left| \frac{\partial u}{\partial s} \right|^2 d\tau_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \int |\text{grad } u|^2 d\tau_0 \quad (34.24)$$

die mittlere kinetische Energie eines Leitungselektrons ist¹. (Das Integral allein bedeutet etwa das Quadrat des reziproken Atomradius.)

Nur longitudinale Gitterwellen haben also eine Wechselwirkung mit den Elektronen, wenn wir die Vernachlässigung (34.19) machen und gleichzeitig annehmen, daß die Polarisationsrichtungen der Gitterwellen wirklich „longitudinal“ und „transversal“ sind, was ja eigentlich auch nur für lange Wellen zulässig ist.

Das für die Wechselwirkung maßgebende Integral C kann in eine noch durchsichtigere Form gebracht werden. Zu diesem Zweck integrieren wir partiell, dann wird

$$\int \text{grad } u \text{ grad } u^* d\tau = - \int u \Delta u^* d\tau = - \frac{1}{2} \int (u \Delta u^* + u^* \Delta u) d\tau, \quad (34.25)$$

da das auftretende Oberflächenintegral verschwindet. Wir benutzen nun noch einmal die Differentialgleichungen (34.17), (34.17a), setzen $\xi' = \xi$, multiplizieren die erste Gleichung mit u^* , die zweite mit u und addieren, dann kommt

$$C = - \left. \begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{4m} G^{-3} \int (u^* \Delta u + u \Delta u^*) d\tau = G^{-3} \int \left(E - V - \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \right) u u^* d\tau \\ & + G^{-3} \frac{\hbar^2 i}{2m} \left(\xi, \int \{ u^* \text{grad } u - u \text{grad } u^* \} d\tau \right). \end{aligned} \right\} \quad (34.26)^2$$

Wir beachten nun, daß nach (33.4)

$$\psi^* \text{grad } \psi - \psi \text{grad } \psi^* = G^{-3} (u^* \text{grad } u - u \text{grad } u^* + 2i\xi u u^*) \quad (34.27)$$

ist, und daß nach (9.1), (9.15) das über das *Grundgebiet* (G^3 Elementarzellen) erstreckte Integral

$$\frac{\hbar}{2mi} \int (\psi^* \text{grad } \psi - \psi \text{grad } \psi^*) d\tau = v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \xi} \quad (34.28)$$

die Geschwindigkeit des Elektrons bedeutet. Dann wird

$$G^{-3} \frac{\hbar^2 i}{2m} \left(\xi, \int (u^* \text{grad } u - u \text{grad } u^*) d\tau \right) = \frac{\hbar^2}{m} k^2 - \hbar \frac{dE}{d\xi}. \quad (34.29)$$

¹ C unterscheidet sich von der entsprechenden Größe bei BLOCH durch den Faktor $3\hbar^2/2m$, was den Vorteil hat, daß unser C eine anschauliche Bedeutung besitzt.

² Die Integrale gehen über das Grundgebiet, im Gegensatz zu (34.24), wo über eine Elementarzelle zu integrieren ist.

Wir erhalten damit

$$C = E - \frac{1}{2} k \frac{dE}{dk} - \bar{V} + \frac{1}{2} k \left(\frac{\hbar^2}{m} k - \frac{dE}{dk} \right). \quad (34.30)$$

\bar{V} ist dabei die mittlere potentielle Energie

$$\bar{V} = \int V u u^* d\tau, \quad (34.31)$$

während $\frac{\hbar^2}{m} k - \frac{dE}{dk}$ und $E - \frac{1}{2} k \frac{dE}{dk}$ die Abweichung des Verhaltens der Leitungselektronen von demjenigen freier Elektronen messen: Bei freien Elektronen ist ja $E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$. Für völlig freie Elektronen würde übrigens C identisch Null werden: Das sieht man am einfachsten direkt aus (34.24)¹: u ist für freie Elektronen konstant, also $\text{grad } u = 0$. Völlig freie Elektronen haben naturgemäß keine Wechselwirkung mit dem Gitter, weil dieses keine Angriffsmöglichkeit besitzt. In Wirklichkeit ist stets sowohl $E_k - \frac{1}{2} k \frac{dE}{dk} - \bar{V}$ wie $\frac{\hbar^2}{m} k - \frac{dE}{dk}$ positiv; der größte Term ist im allgemeinen $-\bar{V}$: Je stärker die Potentialfelder der Atome, um so größer ist naturgemäß die Wechselwirkung C zwischen Gitter und Elektronen.

d) Durchführung der Störungsrechnung. Energiesatz. Wir setzen (34.8) bis (34.14) und (34.23) in (34.7) ein und erhalten

$$\left. \begin{aligned} \dot{c}(\mathfrak{k} - q, N_{q1} + 1) &= \frac{2}{3\hbar} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{q1}}} G^{-3/2} C q \sqrt{N_{q1} + 1} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{\mathfrak{k}} - E_{\mathfrak{k}+q} + \hbar\omega_{q1})t}, \\ \dot{c}(\mathfrak{k} + q, N_{q1} - 1) &= -\frac{2}{3\hbar} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{q1}}} G^{-3/2} C q \sqrt{N_{q1}} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{\mathfrak{k}} - E_{\mathfrak{k}+q} - \hbar\omega_{q1})t} \end{aligned} \right\} \quad (34.32)$$

für jeden beliebigen Wert von q , während die übrigen Koeffizienten c sich in unserer Näherung² nicht ändern. Integration nach der Zeit gibt

$$|c(\mathfrak{k} - q, N_q + 1, t)|^2 = \frac{2G^{-3}C^2q^2}{9M\hbar\omega_q} (N_q + 1) \Omega(E_{\mathfrak{k}-q} - E_{\mathfrak{k}} + \hbar\omega), \quad (34.33)$$

wo

$$\Omega(x) = 2 \frac{1 - \cos \frac{x t}{\hbar}}{(x/\hbar)^2}. \quad (34.34)$$

$\Omega(x)$ wächst mit zunehmendem t rasch an, sofern sein Nenner nahezu verschwindet, sofern also der Energiesatz

$$E_{\mathfrak{k}-q} = E_{\mathfrak{k}} - \hbar\omega_q \quad (34.35)$$

nahezu erfüllt ist: Dies ist die notwendige Bedingung dafür, daß das Elektron im Quantenzustand \mathfrak{k} mit merklicher Wahrscheinlichkeit einen Zusammenstoß mit der Gitterwelle q erleiden kann, wobei diese ein Quant Energie gewinnt. Die Bedingung (34.34) ist bei gegebenem \mathfrak{k} nur für einzelne Gitterwellen q erfüllbar. Für die Prozesse, bei denen die Gitterwelle Energie *abgibt*, muß

$$E_{\mathfrak{k}+q} = E_{\mathfrak{k}} + \hbar\omega_q \quad (34.35a)$$

¹ Will man von (34.31) ausgehen, so hat man zu beachten, daß für freie Elektronen V konstant sein muß und ein ruhendes freies Elektron die Energie $E_0 = V$ besitzt.

² Wir führen nur die erste Näherung der Störungsrechnung durch, indem wir für $c(\mathfrak{k})$ auf der rechten Seite von (34.7) seinen Wert 1 zur Zeit $t = 0$ eingesetzt haben. In höheren Näherungen kommen Übergänge vor, bei denen *zwei* Gitterschwingungen gleichzeitig ihren Quantenzustand ändern und das Elektron abgelenkt wird. Diese dürften die Abweichungen des Widerstands von der Proportionalität mit T bei hohen Temperaturen verursachen (vgl. Anm. 1, S. 523).

sein, die Wahrscheinlichkeit solcher Prozesse ist

$$|c(\xi + q, N_q - 1, t)|^2 = \frac{2G^{-3}C^2q^2}{9M\hbar\omega_q} N_q \Omega(E_{\xi+q} - E_{\xi} - \hbar\omega_q). \quad (34.36)$$

e) Einfluß der Stöße auf die Verteilungsfunktion. Pauliprinzip. (34.33) gibt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Elektron in den Zustand $\xi - q$ übergeht und die Gitterwelle q ein Quant Energie gewinnt, *wenn* zur Zeit $t = 0$ das Elektron mit Sicherheit im Zustand ξ und die Gitterwelle mit N_q Quanten angeregt ist. Um die Häufigkeit zu bekommen, mit der unser Prozeß in Wirklichkeit stattfindet, muß man mit der Wahrscheinlichkeit der Realisierung des Anfangszustandes multiplizieren. Außerdem muß man berücksichtigen, daß das Elektron wegen des Pauliprinzips nur dann in den Endzustand $\xi - q$ übergehen kann, wenn dieser unbesetzt ist.

Die Wahrscheinlichkeit der Realisierung des Anfangszustandes ist das Produkt der Wahrscheinlichkeit, daß ein¹ Elektron im Zustand ξ ist und der Wahrscheinlichkeit, daß die Gitterwelle N_q Quanten besitzt. Die erstere bezeichnen wir mit $f(\xi)$ und nennen sie Verteilungsfunktion der Elektronen. Die letztere Wahrscheinlichkeit entnehmen wir aus der Statistik, sie ist

$$w(N_q) = \frac{e^{-N_q \hbar\omega_q/kT}}{\sum_{N_q=0}^{\infty} e^{-N_q \hbar\omega_q/kT}}. \quad (34.37)$$

Hierbei ist die Annahme gemacht, daß die Gitterwellen im thermischen Gleichgewicht sind. Dies ist für tiefe Temperaturen nicht berechtigt (vgl. Ziff. 40). Multiplizieren wir nun (34.37) mit (34.33) und summieren über N_q , so tritt auf der rechten Seite statt der speziellen Quantenzahl N_q ihr statistischer Mittelwert

$$\bar{N}_q = \left(\frac{\hbar\omega_q}{e^{kT}} - 1 \right)^{-1} \quad (34.38)$$

auf.

Jetzt muß (34.33) noch mit $f(\xi)$ multipliziert und außerdem das PAULISCHE Prinzip berücksichtigt werden: Ein Übergang eines Elektrons in einen bestimmten Zustand ξ' ist nur möglich, wenn dieser Zustand unbesetzt ist. Besteht die Wahrscheinlichkeit $f(\xi')$ dafür, daß der Zustand besetzt ist, so ist daher die bisher von uns ohne Rücksicht auf das Pauliprinzip berechnete Übergangswahrscheinlichkeit noch mit $1 - f(\xi')$ zu multiplizieren². Damit erhalten wir endlich für die Änderung der Verteilungsfunktion unter dem Einfluß von Stößen³

$$\left. \begin{aligned} f(\xi', t) - f(\xi', 0) &= \frac{2C^2G^{-3}}{9M\hbar} \sum_q \frac{q^2}{\omega_q} \{ \Omega(E_{\xi'} - E_{\xi'+q} + \hbar\omega) \\ &\cdot [f(\xi' + q)(1 - f(\xi'))(N_q + 1) - f(\xi')(1 - f(\xi' + q))N_q] \\ &+ \Omega(E_{\xi'} - E_{\xi'-q} - \hbar\omega) [f(\xi' - q)(1 - f(\xi'))N_q - f(\xi')(1 - f(\xi' - q))(N_q + 1)] \}. \end{aligned} \right\} (34.39)$$

¹ Wir betrachten von jetzt ab nicht mehr *ein* Elektron, sondern die Gesamtheit aller, gehen also zur Statistik über.

² Eine strenge Ableitung findet man bei S. KIKUCHI u. L. NORDHEIM, ZS. f. Phys. Bd. 60, S. 652. 1930.

³ Wir interessieren uns für die Änderung der Verteilungsfunktion für ein bestimmtes ξ' und identifizieren daher in (34.33) $\xi - q$, in (34.36) $\xi + q$ mit ξ' . Der Zustand ξ' kann nun aus jedem Anfangszustand ξ durch Wechselwirkung mit einer bestimmten Gitterwelle $q = \xi - \xi'$ (bzw. $\xi' - \xi$) entstehen: Wir haben daher über alle q zu summieren. Schließlich ist noch zu berücksichtigen, daß auch Elektronen aus dem Zustand ξ' herausgeworfen werden, wenn dieser zu Anfang angeregt ist.

Hier gibt jeweils das *erste* Glied jeder eckigen Klammer die Anzahl der Elektronen an, die durch Stöße aus anderen Zuständen in den Zustand \mathfrak{f}' *hineingelangen*, das *zweite* Glied hingegen die Elektronen, welche durch Stöße aus dem gleichen Zustand *herausgeworfen* werden. Von sämtlichen Gliedern der geschweiften Klammer entsprechen das erste und vierte der „Emission“ eines Gitterquants, d. h. Prozessen, bei denen die Gitterschwingung ein Quant Energie gewinnt und das Elektron Energie abgibt, das zweite und dritte „Absorptionsprozessen“, bei denen das Umgekehrte der Fall ist. Die Interferenzbedingung (34.14) bzw. (34.14a) ist überall bereits berücksichtigt. — Es ist praktisch, im zweiten Glied der geschweiften Klammer in (34.39) noch den Summationsindex q in $-q$ umzuändern: Dabei ändert sich sonst nichts, weil $\omega_{-q} = \omega_q$ ist. Außerdem schreiben wir wieder \mathfrak{f} statt \mathfrak{f}' , beachten, daß Ω eine gerade Funktion seines Arguments ist und differenzieren nach t :

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} &= \frac{2C^2 G^{-3}}{9M\hbar} \frac{\partial}{\partial t} \sum_q \frac{q^2}{\omega_q} \left\{ \Omega(E_{\mathfrak{f}+q} - E_{\mathfrak{f}} - \hbar\omega_q) [(1-f(\mathfrak{f}))f(\mathfrak{f}+q)(N_q+1)] \right. \\ &\quad \left. - f(\mathfrak{f})(1-f(\mathfrak{f}+q))N_q \right\} + \Omega(E_{\mathfrak{f}+q} - E_{\mathfrak{f}} + \hbar\omega_q) [(1-f(\mathfrak{f}))f(\mathfrak{f}+q)N_{-q} \\ &\quad \left. - f(\mathfrak{f})(1-f(\mathfrak{f}+q))(N_{-q}+1)] \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (34.40)$$

Bei thermischem Gleichgewicht¹ ist $N_{-q} = N_q$.

f) Die NORDHEIMSche Theorie der starren Ionen ergibt einen etwas anderen Wert für die Stoßwahrscheinlichkeit: An die Stelle der Konstanten C tritt

$$G_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}'} = C + \frac{3}{2}W_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}'} = C + \frac{3}{2}\int W\psi_{\mathfrak{f}}\psi_{\mathfrak{f}'}^* d\tau. \quad (34.41)$$

W ist dabei das Potential eines *einzig*en Ions. NORDHEIM macht hierfür den Ansatz

$$W = \frac{e^2 z}{r} e^{-\frac{r}{b}} \quad (34.42)$$

(abgeschirmtes Coulombpotential), z wird mit der Wertigkeit des Metalls identifiziert, während für den Abschirmungsradius ein Wert von ca. einem Viertel des Abstands benachbarter Ionen gesetzt wird. Für die Eigenfunktionen der Elektronen setzt NORDHEIM ebene Wellen (Kritik s. unten) und erhält

$$W_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}'} = \frac{2\pi e^2 z}{a^3} \cdot \left(\frac{1}{b^2} + 4k^2 \sin^2 \frac{1}{2}\vartheta\right)^{-1} \quad (34.43)$$

(WENTZELSche Streuformel²). Die Stoßwahrscheinlichkeit $G_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}'}$ nimmt also, im Gegensatz zum BLOCHSchen C , mit wachsendem Ablenkungswinkel ϑ des Elektrons stark ab.

Zur Kritik haben wir zunächst auf die Auseinandersetzungen in Ziff. 32e zu verweisen. Dort haben wir gezeigt, daß die Annahme starrer Ionen falsch ist, zum mindesten wenn die Leitungselektronen weitgehend frei sind. Nur dann macht aber, wie NORDHEIM gezeigt hat, sein Zusatzglied $W_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}'}$ etwas aus — also gerade dann, wenn die für das Auftreten von $W_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}'}$ grundlegende Annahme *nicht* zutrifft. Wir halten daher dieses Glied *nicht für reell*.

Hinzu kommt eine nebensächlichere Inkonzsequenz: Wenn auf die Elektronen ein Potential W , (34.42), wirkt, so sind sie nicht frei, ihre Eigenfunktion also *keine* ebene Welle. Die WENTZELSche Streuformel (34.43) wird daher sicher nicht gelten. Ferner wird dann auch die BLOCHSche Konstante C nicht verschwinden, wie NORDHEIM es für die Alkalien annimmt.

¹ Vgl. jedoch Ziff. 40 bis 42.

² G. WENTZEL, ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 590. 1927.

Obwohl wir aus diesen Gründen die NORDHEIMSche Formel (34.41) ablehnen, glauben wir, daß *eines* an ihr richtig ist, nämlich die Abnahme der Stoßwahrscheinlichkeit $G_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}'}$ mit zunehmender Ablenkung des Elektrons ϑ (d. h. zunehmender Differenz $|\mathfrak{k} - \mathfrak{k}'|$). Diese Abnahme folgt nämlich unserer Ansicht nach auch schon aus der BLOCHSchen Formel (34.21): Wenn \mathfrak{k} und \mathfrak{k}' sehr verschieden sind, werden $u_{\mathfrak{k}}$ und $u_{\mathfrak{k}'}$ sich teilweise durch Interferenz zerstören, so daß dann das Integral kleiner werden muß als für $\mathfrak{k} \approx \mathfrak{k}'$.

Eine solche Abnahme von $G_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}'}$ mit wachsendem $|\mathfrak{k} - \mathfrak{k}'|$ hat wichtige Konsequenzen für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Bei hohen Temperaturen sind nämlich [Ziff. 36, insbesondere Formel (36.3)] die Stöße mit großer Ablenkung des Elektrons (großem $q = \mathfrak{k} - \mathfrak{k}'$) wesentlich, bei tiefen Temperaturen die mit kleiner Ablenkung (Ziff. 37, die Gitterwellen mit großem Ausbreitungsvektor $q = \mathfrak{k} - \mathfrak{k}'$ sterben aus). Da die letztgenannten Stöße nach unserer Annahme relativ häufiger sein sollen, als nach der BLOCHSchen Annahme eines konstanten C zu erwarten wäre, würde sich der *Widerstand bei tiefen Temperaturen größer* ergeben als nach der hier durchgeführten BLOCHSchen Theorie. Insbesondere würde die BLOCHSche Relation (37.17) ungültig werden und ebenso müßte der Widerstandsverlauf bei mittleren Temperaturen (etwa flüssige Luft) anders sein, als in Ziff. 38 abgeleitet.

Man muß aber andererseits die BLOCHSche Theorie auch wegen der PEIERLSchen Bemerkungen über die Wechselwirkung mit den Gitterwellen (Ziff. 40, 41) korrigieren. Diese Korrektur verursacht aller Wahrscheinlichkeit nach eine *Verminderung* des Widerstands bei tiefen Temperaturen. Es ist daher möglich, daß die Effekte von NORDHEIM (größere Wahrscheinlichkeit der geringen Ablenkungen) und von PEIERLS (Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht bei tiefer Temperatur) sich ungefähr kompensieren und daß dadurch zufällig die BLOCHSche Theorie bei tiefen Temperaturen gut mit dem Experiment übereinstimmt. Es ist dabei noch zu betonen, daß die Proportionalität des Widerstands mit T^5 bei tiefen Temperaturen bei allen Abänderungen der BLOCHSchen Theorie *erhalten* bleibt (vgl. Ziff. 41): Lediglich das Verhältnis des Widerstands bei tiefer zu dem bei hoher Temperatur wird durch die NORDHEIMSche Bemerkung erhöht, durch die PEIERLSSche vermindert.

Wir haben diese Konsequenzen der NORDHEIMSchen Abänderung an der BLOCHSchen Stoßformel gleich hier zusammenhängend besprochen, obwohl wir dabei vorgreifen mußten. In den folgenden Rechnungen werden wir stets das NORDHEIMSche $W_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}'}$ weglassen und mit BLOCH für $G_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}'}$ den konstanten Wert C einsetzen.

b) BLOCHSche Theorie (Annahme des thermischen Gleichgewichts der Gitterwellen).

35. Die BLOCHSche Integralgleichung. Wir wünschen die stationäre Verteilung der Elektronen auf die Quantenzustände zu berechnen, die sich im elektrischen Feld einstellt. Wir verlangen also, daß die totale zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion unter dem Einfluß von Feld *und* Zusammenstößen mit den Gitterschwingungen Null wird:

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Feld}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stöße}} = 0. \quad (35.1)$$

$(\partial f/\partial t)_{\text{Feld}}$ ist dabei durch (33.18), $(\partial f/\partial t)_{\text{Stöße}}$ durch (34.40) gegeben. Für f machen wir den Ansatz

$$f = f_0 + g, \quad (35.2)$$

wobei f_0 die FERMIsche Verteilungsfunktion ist und g das vom Feld herrührende Zusatzglied, welches proportional zum Feld ist. Wenn wir g vernachlässigen,

so verschwindet die Änderung der Verteilungsfunktion durch Stöße: Die erste eckige Klammer in (34.40) wird dann nämlich

$$\left. \begin{aligned} & \left(1 - \frac{1}{e^{\frac{E_t - \zeta}{kT}} + 1} \right) \frac{1}{e^{\frac{E_{t+q} - \zeta}{kT}} + 1} \left(\frac{1}{e^{\frac{E_{t+q} - E_t}{kT}} - 1} + 1 \right) \\ & - \frac{1}{e^{\frac{E_t - \zeta}{kT}} + 1} \left(1 - \frac{1}{e^{\frac{E_{t+q} - \zeta}{kT}} + 1} \right) \frac{1}{e^{\frac{E_{t+q} - E_t}{kT}} - 1} = 0, \end{aligned} \right\} \quad (35.3)$$

wenn man berücksichtigt, daß der Ω -Faktor nur dann große Werte annimmt, wenn $\hbar\omega_q = E_{t+q} - E_t$ ist. Ebenso verschwindet natürlich die zweite eckige Klammer. D. h.: Die Fermiverteilung der Elektronen f_0 ist im statistischen Gleichgewicht mit dem PLANCK-BOSESchen Verteilungsgesetz (34.38) der Energie auf die Gitterschwingungen, vorausgesetzt daß nur Stöße eine Änderung des Zustands bewirken, d. h. in Abwesenheit eines äußeren Feldes.

Wir müssen also bei der Berechnung von $(\partial f / \partial t)_{\text{Stoß}}$ die Störung der Verteilungsfunktion durch das Feld, g , mitberücksichtigen. Bei der Berechnung von $(\partial f / \partial t)_{\text{Feld}}$ dagegen kann für f einfach die FERMIsche Verteilungsfunktion f_0 eingesetzt werden. Diese hängt bekanntlich nur von der Energie ab, so daß nach (33.18)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Feld}} = - \frac{eF}{\hbar} \frac{df_0}{dE} \frac{\partial E}{\partial k_x} = -eF \frac{df_0}{dE} v_x \quad (35.4)$$

ist, wo v_x die Geschwindigkeit des Elektrons in der x -Richtung bedeutet.

Bisher haben wir noch keinerlei Vernachlässigung gemacht: Zwar haben wir die Übergangswahrscheinlichkeit beim Stoß aus der stark vereinfachten Formel (34.23) entnommen, doch hätten wir ebensogut C statt als Konstante als abhängig von \mathfrak{k} und $\mathfrak{k}' = \mathfrak{k} + \mathfrak{q}$ ansehen können¹ — dann wäre volle Allgemeinheit gewahrt geblieben. Nunmehr machen wir vereinfachende Annahmen:

1. C wird nun wirklich als Konstante angesehen.
2. Die Beziehung (32.7) („Dispersionsformel der Gitterwellen“) zwischen ω_q und q wird als gültig angenommen.
3. Die Wellenzahlen der Gitterwellen werden als gleichmäßig verteilt innerhalb einer Kugel von Radius q_0 [vgl. (32.8)] betrachtet.
4. Die Gitterwellen werden im thermischen Gleichgewicht befindlich angenommen, so daß $N_q = N_{-q} = \text{PLANCKSche Funktion } N(q)$ ist.
5. Die Energie des Elektrons soll nur von $|\mathfrak{k}|$, nicht von der Richtung von \mathfrak{k} abhängen. (Diese Bedingung ist bereits implizit in Bedingung 1 enthalten, vgl. 34c).

Wir führen im Raum der Wellenzahlen q ein Polarkoordinatensystem q, ϑ, φ ein, dessen Achse die Richtung \mathfrak{k} haben möge. Statt der Summe über alle möglichen Werte von q dürfen wir ferner ein Integral über $\left(\frac{G}{2\pi}\right)^3 \Omega_0 dq_x dq_y dq_z$ schreiben [vgl. (32.11)]. Mit Einführung der Polarkoordinaten wird dann

$$\sum_q F(q) = \Omega_0 \left(\frac{G}{2\pi}\right)^3 \int q^2 dq \sin \vartheta d\vartheta d\varphi F(q).$$

a) Integration über ϑ . Die Energie des Endzustands des Elektrons wird²

$$\left. \begin{aligned} E_{t+q} &= E_t + \frac{dE}{(dK^2)} [(\mathfrak{k} + \mathfrak{q})^2 - K^2] + \frac{1}{2} \frac{d^2 E}{(dK^2)^2} [(\mathfrak{k} + \mathfrak{q})^2 - K^2]^2 + \dots \\ &= E_t + \frac{dE}{dK} \left(q \cos \vartheta + \frac{q^2}{2K} \right) + \frac{1}{2} \frac{\frac{d^2 E}{dK^2} - \frac{1}{K} \frac{dE}{dK}}{\left(\frac{dE}{dK}\right)^2} (E_{t+q} - E_t)^2 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (35.5)$$

¹ Wie L. NORDHEIM, l. c.

² Eine ähnliche Beziehung gilt im Falle kleiner q auch dann, wenn E_t auch von der Richtung von \mathfrak{k} abhängt. Man muß dann die Polarachse des q -Raums in die Richtung des

Wir haben K für $|\xi|$ geschrieben, um später Verwechslungen mit der BOLTZMANNschen Konstante k zu vermeiden. Von der Energie $E_{\xi+q}$ — und damit von ϑ — hängen in (34.40) die Funktionen Ω und die eckigen Klammern ab. Die ersteren haben ein überaus scharfes Maximum, wenn ihr Argument Null wird. Daher genügt es, für die Funktionen $f(\xi+q)$ in den eckigen Klammern ihren Wert an der Stelle $E_{\xi+q} = E_{\xi} \pm \hbar\omega_q$ zu setzen und die eckigen Klammern für die Integration über ϑ als Konstanten zu betrachten. Außerdem kann das letzte Glied in (35.5) vernachlässigt werden, da es nur von der relativen Größenordnung $\hbar\omega/E$ ist und die Energie der Gitterschwingungen, $\hbar\omega$, etwa um den Faktor 100 bis 1000 kleiner ist als die Elektronenenergie E . Die Integration nach ϑ läßt sich dann ausführen, es ist

$$\left. \begin{aligned} \int_{-1}^{+1} \Omega(E_{\xi+q} - E_{\xi} \pm \hbar\omega_q) d \cos \vartheta &= \frac{1}{(dE/dK)_q} \int_{-\infty}^{+\infty} \Omega(x) dx \\ &= \frac{\hbar}{(dE/dK)_q} \int_{-\infty}^{+\infty} 2 \cdot \frac{1 - \cos \frac{x t}{\hbar}}{(x/\hbar)^2} \frac{dx}{\hbar} = \frac{2\pi \hbar t}{(dE/dK)_q} \end{aligned} \right\} \quad (35.6)$$

Die Festsetzung der Integrationsgrenzen im zweiten Integral auf ∞ anstatt auf $\frac{dE}{dK} \cdot q$ ist zulässig, weil $\Omega\left(\frac{dE}{dK} \cdot q\right)$ bereits außerordentlich klein ist. Im übrigen ist — neben (35.5) — die Voraussetzung 2 (s. vor. Seite) benutzt, daß ω_q nur von q , nicht von ϑ abhängt. Der Faktor t in (35.6) verschwindet gerade bei der in (34.40) vorgeschriebenen Differentiation nach t : Die Änderung der Verteilungsfunktion pro Zeiteinheit wird also unabhängig von t , wie es sein muß.

b) Spezialisierter Ansatz für die Verteilungsfunktion g . Wir schreiben nun die Gleichung (34.40) entsprechend unseren Ausführungen um, setzen gleichzeitig abkürzend E statt E_{ξ} , rechnen die eckigen Klammern aus und tragen das Ganze in die Stationaritätsbedingung (35.1) ein:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stöße}} &= \frac{4\pi C^2 G^{-3} \Omega_0}{9M (dE/dK) u_0} \left(\frac{G}{2\pi}\right)^3 \int_0^{q_0} q^2 dq \int_0^{2\pi} d\varphi \left\{ [g(\xi+q)(N+1-f_0(\xi)) \right. \\ &\quad - g(\xi)(N+f_0(\xi+q))]_{E_{\xi+q}=E_{\xi}+\hbar\omega_q} + [g(\xi+q)(N+f_0(\xi)) \\ &\quad \left. - g(\xi)(N+1-f_0(\xi+q))]_{E_{\xi+q}=E_{\xi}-\hbar\omega_q} \right\} \\ &= \frac{C^2 \Omega_0}{18\pi^2 M (dE/dK) u_0} \int_0^{q_0} q^2 dq \int_0^{2\pi} d\varphi N_q \left\{ g(\xi+q, E+\hbar\omega) \frac{f_0(E)}{f_0(E+\hbar\omega)} \right. \\ &\quad - g(\xi, E) e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \frac{f_0(E+\hbar\omega)}{f_0(E)} + g(\xi+q, E-\hbar\omega) e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \frac{f_0(E)}{f_0(E-\hbar\omega)} \\ &\quad \left. - g(\xi, E) \frac{f_0(E-\hbar\omega)}{f_0(E)} \right\} = - \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Feld}} = \frac{eF}{\hbar} \frac{df_0}{dE} \frac{dE}{dK} \frac{\hbar k_x}{K} \end{aligned} \right\} \quad (35.7)$$

Hier ist f_0 die FERMISCHE Verteilungsfunktion

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\zeta}{kT}} + 1}, \quad (35.8)$$

während g außer von der Energie noch von der *Richtung* von ξ abhängt. Unsere Annahme 5 (s. vor. Seite) ermöglicht es nun, g proportional mit $\hbar k_x$ und im

Gradienten von E legen, und anstatt dE/dK tritt $|\text{grad } E_{\xi}|$ auf, wobei der Gradient im Raum der Wellenzahlen zu verstehen ist. Bei großen q dagegen würde man einen sehr komplizierten Ausdruck bekommen.

übrigen nur abhängig von der Energie anzunehmen, genau wie das bei den freien Elektronen in Ziff. 5 geschah.

$$g(E, \mathfrak{f}) = k_x \cdot \chi(E). \quad (35.9)$$

Dann entsteht aus (35.7)

$$\left. \begin{aligned} & \int_0^{q_0} q^2 dq N(q) \int_0^{2\pi} d\varphi \left\{ (k_x + q_x) \cdot \left[\frac{f_0(E)}{f_0(E + \hbar\omega)} \chi(E + \hbar\omega) + \frac{f_0(E)}{f_0(E - \hbar\omega)} e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \chi(E - \hbar\omega) \right] \right. \\ & \left. - k_x \left[\frac{f_0(E + \hbar\omega)}{f_0(E)} e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} + \frac{f_0(E - \hbar\omega)}{f_0(E)} \right] \chi(E) \right\} = \frac{18\pi^2 M u_0 e F}{\hbar C^2 \Omega_0} \frac{k_x}{K} \frac{df_0}{dE} \left(\frac{dE}{dK} \right)^2. \end{aligned} \right\} (35.10)$$

Wir können nun übergehen zu

c) Integration über φ . Es sei Θ der Winkel zwischen \mathfrak{f} und der x -Achse, also

$$k_x = k \cos \Theta, \quad (35.11)$$

ferner möge in unserem Polarkoordinatensystem die von \mathfrak{f} und der x -Achse gebildete Ebene das Azimut $\varphi = 0$ haben. Dann ist der Winkel ϑ' zwischen q und der x -Achse gegeben durch

$$\cos \vartheta' = \cos \Theta \cos \vartheta + \sin \Theta \sin \vartheta \cos \varphi. \quad (35.12)$$

Nun ist $q_x = q \cos \vartheta'$; bei Integration über φ fällt das zweite Glied von (35.12) fort, so daß

$$\int q_x d\varphi = 2\pi q \cos \Theta \cos \vartheta = 2\pi \frac{k_x}{K} q \cos \vartheta, \quad (35.13)$$

$\cos \vartheta$ ist nun aus (35.5) und dem Energiesatz (34.35) zu berechnen:

$$E_{\mathfrak{r}+q} - E_{\mathfrak{r}} = \frac{dE}{dK} \left(q \cos \vartheta + \frac{q^2}{2K} \right) = \pm \hbar \omega_q = \pm \hbar u_0 q, \quad (35.14)$$

wobei das Pluszeichen für das jeweils erste Glied in den eckigen Klammern in (35.10), das Minuszeichen für das zweite Glied gilt. Aus (35.14) folgt

$$\cos \vartheta = -\frac{q}{2K} \pm \frac{\hbar u_0}{dE/dK}, \quad (35.14a)$$

also

$$\int q_x d\varphi = 2\pi k_x \left(-\frac{q^2}{2K^2} \pm \frac{\hbar \omega}{K} \frac{dE}{dK} \right). \quad (35.15)$$

d) Endgültige Integralgleichung. Damit wird aus (35.10) nach Division mit $2\pi k_x$

$$\left. \begin{aligned} & \int_0^{q_0} q^2 dq N(q) \cdot \left\{ \frac{f_0(E)}{f_0(E + \hbar\omega)} \chi(E + \hbar\omega) \left(1 + \frac{\hbar\omega}{K(dE/dK)} - \frac{q^2}{2K^2} \right) \right. \\ & + \frac{f_0(E)}{f_0(E - \hbar\omega)} e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \left(1 - \frac{\hbar\omega}{K(dE/dK)} - \frac{q^2}{2K^2} \right) \chi(E - \hbar\omega) \\ & \left. - \left[\frac{f_0(E + \hbar\omega)}{f_0(E)} e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} + \frac{f_0(E - \hbar\omega)}{f_0(E)} \right] \chi(E) \right\} = \frac{9\pi M u_0 e F}{\hbar C^2 \Omega_0} \frac{1}{K} \frac{df_0}{dE} \left(\frac{dE}{dK} \right)^2. \end{aligned} \right\} (35.16)$$

Dies ist die BLOCHSche Integralgleichung, aus welcher die Störung χ der Verteilungsfunktion im elektrischen Feld zu berechnen ist. Die Integralgleichung wird wesentlich vereinfacht durch den naheliegenden Ansatz

$$\chi(E) = -\frac{df_0}{dE} c(E). \quad (35.17)$$

Mit Rücksicht auf

$$\frac{df_0}{dE} = -\frac{1}{\left(e^{\frac{E-\zeta}{kT}} + 1\right)^2} e^{\frac{E-\zeta}{kT}} \cdot \frac{1}{kT} = -f_0^2 e^{\frac{E-\zeta}{kT}} \frac{1}{kT} \quad (35.18)$$

wird dann nach kurzer Umformung:

$$\int_0^{q_0} q^2 dq N(q) \left\{ \left[\left(1 + \frac{\hbar\omega}{K(dE/dK)} - \frac{q^2}{2K^2} \right) c(E + \hbar\omega) - c(E) \right] \frac{f_0(E + \hbar\omega)}{f_0(E)} e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \right. \\ \left. + \left[\left(1 - \frac{\hbar\omega}{K(dE/dK)} - \frac{q^2}{2K^2} \right) c(E - \hbar\omega) - c(E) \right] \frac{f_0(E - \hbar\omega)}{f_0(E)} \right\} = -\frac{9\pi M u_0 eF}{\hbar C^2 \Omega_0 K} \left(\frac{dE}{dK} \right)^2 \quad (35.19)$$

e) „Hohe“ und „tiefe“ Temperaturen. Sowohl in

$$N(q) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar u_0 q}{kT}} - 1} \quad (35.20)$$

wie auch in den Faktoren $f_0(E \pm \hbar\omega)/f_0(E)$ spielt der Ausdruck $\exp. \frac{\hbar\omega}{kT} = \exp. \frac{\hbar u_0 q}{kT}$ eine ausschlaggebende Rolle. Es können nun zwei Fälle eintreten: Entweder ist

$$kT \gg \hbar u_0 q_0, \quad (35.24)$$

was offenbar bei *hohen* Temperaturen erfüllt ist. Dann kann die genannte Exponentialfunktion entwickelt und die Entwicklung nach dem ersten Gliede abgebrochen werden; es wird also z. B.

$$N(q) = \frac{kT}{\hbar\omega}. \quad (35.22)$$

Jede Gitterschwingung besitzt dann unabhängig von ihrer Wellenlänge die Energie

$$E_q = N(q) \hbar\omega = kT, \quad (35.23)$$

d. h. es gilt klassische Statistik (Äquipartition der Energie). Im entgegengesetzten Grenzfall *tiefer* Temperaturen:

$$kT \ll \hbar u_0 q_0,$$

sind dagegen nur langwellige Gitterschwingungen ($q \ll q_0$) überhaupt merklich

angeregt, bei kurzen Wellen fällt $N(q)$ wie $e^{-\frac{\hbar u_0 q}{kT}}$ ab. In diesem Fall können daher alle Ausdrücke *außer* der Exponentialfunktion nach Potenzen der Wellenzahl q entwickelt und Glieder wie z. B. q^2/K^2 als klein angesehen werden.

Die beiden Gebiete hoher und tiefer Temperatur erfordern demnach ganz verschiedene theoretische Behandlung. Die kritische Temperatur, welche die beiden Gebiete voneinander scheidet, ist die DEBYE'sche charakteristische Temperatur

$$\Theta = \frac{\hbar u_0 q_0}{k}. \quad (35.24)$$

36. Hohe Temperatur $T \gg \Theta$. a) Leitfähigkeitsformel. Wie bereits bemerkt, können wir bei hoher Temperatur die Verteilungsfunktionen $N(q)$, f_0 , $e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}$ nach Potenzen von $\hbar\omega/kT$ entwickeln und erhalten:

$$\frac{f_0(E - \hbar\omega)}{f_0(E)} = \frac{e^{(E-\zeta)/kT} + 1}{e^{(E-\hbar\omega-\zeta)/kT} + 1} \approx 1, \\ \frac{f_0(E + \hbar\omega)}{f_0(E)} \cdot e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} = 1, \quad N(q) = \frac{kT}{\hbar u_0 q}. \quad (36.1)$$

Setzt man dies in (35.19) ein, so sieht man sofort, daß wir zu setzen haben:

$$c(E) = \text{konst.} \quad (36.2)$$

Denn weder die rechte noch die linke Seite der Integralgleichung enthält noch Faktoren, welche wesentlich von E abhängen. Man erhält dann

$$-c(E) \int_0^{q_0} q^2 dq \frac{kT}{\hbar u_0 q} \cdot \frac{q^2}{2K^2} \cdot 2 = -c(E) \frac{kT}{\hbar u_0 K^2} \frac{1}{4} q_0^4 = -\frac{9\pi M u_0 e F}{\hbar C^2 \Omega_0 K} \left(\frac{dE}{dK}\right)^2, \quad (36.3)$$

$$c(E) = \frac{36\pi M u_0^2 K e F}{\hbar C^2 \Omega_0 q_0^4 T} \left(\frac{dE}{dK}\right)^2. \quad (36.3a)$$

Die Dimension von $c(E)$ ist Energie mal Länge [vgl. die Definition (35.9), (35.17)], q_0 ist die Grenzwellenzahl des DEBYESchen Spektrums [vgl. (32.8)]. Wir können (36.3) noch vereinfachen, indem wir u_0 nach (35.24) durch q_0 ausdrücken und (32.8) berücksichtigen

$$c(E) = \frac{M}{\pi^3 \hbar^2} \frac{K}{C^2} \left(\frac{dE}{dK}\right)^2 \Omega_0 k \Theta e F \frac{\Theta}{T}. \quad (36.4)$$

Die Verteilungsfunktion im Feld wird nun nach (35.9), (35.17)

$$f = f_0(E) - \frac{df_0}{dE} c(E) k_x. \quad (36.5)$$

Wir vergleichen diesen Ausdruck mit dem für freie Elektronen in der klassischen Statistik abgeleiteten [vgl. (5.2), (5.6), $\partial f_0/\partial x$ ist gleich Null angenommen!]:

$$f = f_0 - \frac{df_0}{dE} e F l \frac{\xi}{v}, \quad (36.6)$$

in welchem v die Geschwindigkeit der Elektronen, ξ ihre x -Komponente bedeutet; wegen unserer Annahme 5 (S. 518) gilt

$$\frac{\xi}{v} = \frac{k_x}{K}. \quad (36.7)$$

Daher finden wir für die freie Weglänge

$$l = \frac{Kc(E)}{eF} = \frac{1}{\pi^3} \frac{M}{\hbar^2} \frac{K^2}{C^2} \left(\frac{dE}{dK}\right)^2 \Omega_0 k \Theta \cdot \frac{\Theta}{T}. \quad (36.8)$$

Die weitere Rechnung geht ganz analog wie im Fall freier Elektronen [vgl. (5.9) ff.]: Der Strom pro Volumeinheit ist:

$$\left. \begin{aligned} J &= 2e \int v_x f d\Phi = -2e^2 F \int v_x \frac{k_x}{K} l(E) \frac{df_0}{dE} \frac{1}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z \\ &= -\frac{2}{3} e^2 F \int \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dK} l \frac{df_0}{dE} \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi K^2 dK = -\frac{8\pi e^2 F}{3} \frac{1}{\hbar} \bar{l} \bar{K}^2 \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{df_0}{dE} dE \end{aligned} \right\} \quad (36.9)$$

(Faktor 2 wegen Spin). Dabei haben wir in erster Näherung (vgl. Ziff. 5 usw.) die langsam veränderlichen Funktionen der Energie, K und l , durch ihre Werte für Energie = Grenzenenergie, \bar{K} und \bar{l} , ersetzt. $d\Phi$ ist das Phasenelement, G^3 die Anzahl Elementarzellen im Grundgebiet. Letzteres müssen wir gleich der Volumeinheit wählen, wenn J den Strom pro cm^3 angeben soll. G^3 können wir eliminieren, indem wir bedenken, daß die Anzahl der Elektronen pro Volumeinheit

$$n = 2 \int f_0 d\Phi = 8\pi \frac{1}{(2\pi)^3} \int K^2 f_0 dK = \frac{8\pi}{3} \frac{1}{(2\pi)^3} \bar{K}^3 \quad (36.10)$$

ist. Das Integral in (36.9) ist einfach

$$-\int_0^\infty \frac{df_0}{dE} dE = f_0(0) - f_0(\infty) = 1.$$

Also wird die Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{J}{F} = \frac{e^2 n \bar{l}}{\hbar \bar{K}} = \frac{n_0}{\pi^3} \frac{M e^2}{\hbar^2} \frac{K}{C^2} \left(\frac{dE}{dK} \right)^2 \frac{\hbar \Theta^2}{\hbar T}, \quad (36.11)$$

$$\sigma = \frac{n_0}{\pi^3} \frac{M}{m} \left(\frac{K}{C} \frac{dE}{dK} \right)^2 \frac{\hbar \Theta}{\hbar K a_0} \cdot \frac{\Theta}{T}. \quad (36.12)$$

Hier ist $n_0 = n \Omega_0$ die Anzahl Leitungselektronen pro *Atom* und a_0 der BOHRsche Wasserstoffradius. Alle Größen wie K , dE/dK , C , sind für $E = \zeta$ zu nehmen. Die erste Formel (36.11) unterscheidet sich von der entsprechenden Formel (5.9) dadurch, daß $\hbar K$ an Stelle von mv steht: Bei freien Elektronen werden beide Ausdrücke identisch, sonst ist im allgemeinen $\hbar K$ etwas größer als mv . Es sei noch bemerkt, daß n_0 nur mittelbar auftritt dadurch, daß in (36.10) \bar{K} durch n_0 ausgedrückt wurde.

Es ist befriedigend, daß in (36.12) nur der Wert von dE/dK für $E = \zeta$ auftritt, nicht der Absolutwert von E : Die Abhängigkeit der Energie von der Wellenzahl *unterhalb* der Grenzenergie ist völlig belanglos. Nehmen wird jedoch speziell an, daß

$$E = \lambda K^2 \quad (36.13)$$

ist, wie das bei freien Elektronen der Fall ist (dort hat außerdem λ den speziellen Wert $\hbar^2/2m$), so wird

$$\bar{K} \frac{dE}{dK} = 2\zeta, \quad (36.14)$$

wodurch sich die Formel (36.12) noch etwas vereinfacht.

b) *Temperaturabhängigkeit.* Die Leitfähigkeit ist nach (36.12) umgekehrt proportional der absoluten Temperatur T . Diese Temperaturabhängigkeit wird von der Erfahrung bestätigt¹. Sie kommt im wesentlichen durch den Faktor $N(q)$ auf der linken Seite von (35.19) zustande: Alle übrigen Glieder dort sind bei hoher Temperatur praktisch unabhängig von T . Die Anzahl der Zusammenstöße der Elektronen mit den Gitterschwingungen [linke Seite von (35.19) = rezi proke freie Weglänge] wird also proportional der Energie der Gitterschwingungen $N(q)$, und diese wiederum ist bekanntlich [s. (35.23)] proportional T . Man kann die Proportionalität der Stoßzahl mit N auch direkt verstehen: Die Anzahl der Zusammenstöße ist proportional dem Quadrat des Störungspotentials, dieses proportional der Amplitude der Gitterschwingungen, also die Stoßzahl proportional mit der Schwingungsenergie. — Auf die Analogie der Streuung von Elektronenwellen mit der DEBYESchen Streuung von Röntgenstrahlen durch die thermischen Dichteschwankungen im Kristall sei hingewiesen².

c) *Absolutwert.* Die übrigen Faktoren in der Leitfähigkeitsformel (36.9) geben die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Material. Das Auftreten des Faktors M ist ohne weiteres einleuchtend: Je schwerer die Atome, um so kleiner ist die Amplitude ihrer thermischen Schwingung, um so geringer also die Störung der Elektronenbewegung, um so größer die Leitfähigkeit.

C ist, wie bereits in (34.24) bemerkt, im wesentlichen die kinetische Energie eines Leitungselektrons. Für die Diskussion eignet sich am besten Formel (34.30): Der wichtigste Term dort ist die mittlere potentielle Energie \bar{V} . Sie wächst stark mit der Ordnungszahl, weil schwere Atome stärkere Potentialfelder haben,

¹ Genau genommen steigt der Widerstand bei hohen Temperaturen etwas stärker als proportional der absoluten Temperatur. Vgl. z. B. E. GRÜNEISEN, Ann. d. Phys. Bd. 16, S. 530. 1933. Dies ist jedenfalls auf die Mitwirkung von „Doppel-Stoßprozessen“ zurückzuführen, d. h. Stößen, an denen *zwei* Gitterwellen und ein Elektron beteiligt sind (vgl. Ann. 2, S. 514).

² W. V. HOUSTON, ZS. f. Phys. Bd. 48, S. 449. 1928.

und nimmt für schwere Atome ziemlich große Werte an¹. Die übrigen Größen in (34.30) betragen dagegen nur wenige Volt. C steigt daher mit zunehmendem Atomgewicht, der Faktor $1/C^2$ dürfte die durch den Faktor M verursachte Abhängigkeit vom Atomgewicht ungefähr aufheben.

Wir würden vermuten, daß C für schwere Atome gleich einem Vielfachen der Grenzenergie ζ ist. Bei den leichten Alkalien andererseits dürften beide Größen von gleicher Größenordnung, nämlich einige Volt, sein: Dort ist nämlich V wegen der schwachen Atomfelder und der großen Atomvolumina relativ klein, und da die Elektronen nahezu frei sind, ist auch $\frac{\hbar^2}{m}K \approx \frac{dE}{dK}$. Wir können also für Na und K etwa $C = \zeta$ annehmen.

Mit steigendem Atomvolumen nimmt, wie soeben erwähnt, C jedenfalls ab: Die Gebiete, in denen V beträchtlich ist, nehmen dann nur einen geringen Teil des gesamten verfügbaren Raums ein, so daß \bar{V} klein wird. Gleichzeitig nimmt aber auch $K \frac{dE}{dK}$ [bzw. ζ , vgl. (36.14)] ab, wenigstens für freie Elektronen [vgl. (2.6)], so daß $\frac{K}{C} \frac{dE}{dK} \approx \frac{2\zeta}{C}$ vom Atomvolumen ziemlich unabhängig sein dürfte.

Der Faktor $K \frac{dE}{dK}$ ist im übrigen um so größer, je „freier“ die Elektronen sind: $\frac{dE}{dK} = \hbar v$ (bzw. die mit dieser Größe proportionale Breite der Energiebänder) mißt ja die Häufigkeit eines Übergangs des Leitungselektrons von einem Atom zum Nachbaratom. Es ist einleuchtend, daß mit zunehmender „Freiheit“ der Elektronen die Leitfähigkeit steigt. — Die Debyetemperatur Θ schließlich wächst mit abnehmenden Atomgewicht und zunehmender Festigkeit der Bindung der Atome aneinander (d. h. mit abnehmendem Atomvolumen). Bei so vielen gegeneinanderwirkenden Faktoren ist es kein Wunder, wenn eine definierte Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Atomgewicht und Atomvolumen experimentell nicht feststellbar ist.

Bei der quantitativen Berechnung der Leitfähigkeit ist der größte Unsicherheitsfaktor die mittlere kinetische Energie C . Wir werden daher umgekehrt verfahren, d. h. C aus der gegebenen Leitfähigkeit ausrechnen und zusehen, ob das Resultat plausibel ist. Am ehesten werden wir für die Alkalien ein vernünftiges Ergebnis erwarten können, da dort unsere Annahme (34.19) am ehesten erfüllt sein wird. Daneben haben wir die Rechnung noch für die Edelmetalle durchgeführt. Die Ergebnisse findet man in Tabelle 6.

Tabelle 6. Leitfähigkeit der Alkalien und Edelmetalle bei 0°.

Metall	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au
Atomgewicht	6,9	23	39	85,5	133	63,6	108	197
Θ	510	202	126	~85	~68	315	215	175
K (in 10^8 cm^{-1})	1,12	0,915	0,738	0,688	0,635	1,37	1,21	1,212
σ (in $10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	11,7	22,6	15,3	8,2	5,40	64	67	45—68 ²
C/ζ aus Beob. berechnet	1,80	1,04	1,14	1,61	2,06	1,11	1,21	1,48—1,20
ζ (in Volt, berechnet für freie Elektronen)	4,74	3,16	2,06	1,79	1,53	7,10	5,52	5,56
C (Volt)	8,53	3,28	2,35	2,88	3,16	7,9	6,7	8,2—6,6

¹ Es ist allerdings zu beachten, daß für die Gebiete nahe am Atomkern die Änderung des Potentials durch die Gitterschwingung *nicht* durch (34.3) dargestellt wird, sondern kleiner ist. Da diese Gebiete einen sehr wesentlichen Beitrag zu \bar{V} geben, wird C in Wirklichkeit kleiner als $-\bar{V}$ anzusetzen sein.

² Nach W. MEISSNER bei besonders reinem Gold 68, nach älteren Messungen ca. 45.

Die numerische Formel für σ lautet (A = Atomgewicht, ρ = Dichte, $\bar{K} = K$ in der Einheit 10^8 cm^{-1} und $n_0 = 1$)

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= \frac{4}{30,9} \cdot 1828 A \left(\frac{\xi}{C}\right)^2 \frac{1,378 \cdot 10^{-16}}{1,042 \cdot 10^{-27} \cdot 10^8 \cdot \bar{K} \cdot 0,53 \cdot 10^{-8} T} \frac{\Theta^2}{T} \\ &= 5,9 \cdot 10^{13} \left(\frac{\xi}{C}\right)^2 \frac{A}{\bar{K}} \cdot \frac{\Theta^2}{T} \text{ e.s. E.} = 65 \left(\frac{\xi}{C}\right)^2 \frac{A}{\bar{K}} \frac{\Theta^2}{T} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}, \end{aligned} \right\} \quad (36.15)$$

(36.15) ist unter der Annahme völlig freier Elektronen berechnet. Die berechneten Werte für C sind bei Na bis Cs außerordentlich plausibel, auch der erwartete Anstieg von C/ξ mit wachsendem Atomgewicht ist von Kalium¹ ab vorhanden. Für die Edelmetalle würden wir a priori etwas höhere Werte für C erwartet haben (also etwas kleinere Leitfähigkeiten), doch mögen hier unsere Näherungen schon versagen. Der hohe Wert für Li ist wahrscheinlich durch Verunreinigungen verursacht.

d) Abhängigkeit der freien Weglänge von der Energie. Rechtfertigung einer in a begangenen Vernachlässigung. Nach (36.8) ist die freie Weglänge proportional dem Quadrat von $K(dE/dK)$, also, wenn die „Dispersionsformel“ (36.13) angenommen wird, auch proportional dem Quadrat der Energie selbst. Dies Resultat ist für die thermoelektrischen Effekte (Thomsoneffekt, Thermokraft) von großer Wichtigkeit, weil dort [vgl. (6.12)] stets die Ableitung $d \log l / d \log E$ auftritt. Diese hat also nach unserer Formel (36.8) den Wert

$$\frac{d \log l}{d \log E} = 2. \quad (36.16)$$

Es ist von Wichtigkeit, zu überlegen, wieweit dies Resultat Gültigkeit beanspruchen darf.

Zunächst ist natürlich zu bemerken, daß auch C noch von der Energie E abhängt. Diese Abhängigkeit wird aber nach (34.30) mindestens für Alkalien gering sein. Denn da in diesem Fall die Elektronen nahezu frei sind, ist $\frac{\hbar^2}{m} K - \frac{dE}{dK}$ und $E - \frac{\hbar^2}{2m} K^2$ sehr klein, verglichen mit \bar{V} : \bar{V} ist aber wiederum wesentlich durch das Potential im Atominnern bestimmt, dort hängt die Eigenfunktion nur wenig von der Energie E ab, so daß \bar{V} vermutlich fast unabhängig von E ist. Dasselbe dürfte also bei Alkalien auch nahezu für C gelten.

Ferner ist zu berücksichtigen, daß wir bei der Ausrechnung von (36.8) zunächst den Ansatz (36.2) gemacht haben, der im Widerspruch zu dem schließlichen Resultat (36.4) steht. Dies könnte die Abhängigkeit der freien Weglänge von der Energie gefälscht haben. Man sieht aber leicht ein, daß dies nicht der Fall ist: Nimmt man nämlich eine allgemeine Abhängigkeit der Funktion c von E an, so wird die geschweifte Klammer in (35.19)

$$-\frac{q^2}{K^2} c(E) + \frac{(\hbar\omega)^2}{E} \frac{dc}{dE} + (\hbar\omega)^2 \frac{d^2c}{dE^2} \left(1 - \frac{q^2}{2K^2}\right) + \dots,$$

während wir in (36.3) nur das erste Glied dieser Entwicklung berücksichtigen. Wenn nun c proportional einer Potenz E^n der Energie ist, so verhalten sich die Zusatzglieder zum ersten Glied wie $\alpha \left(\frac{\hbar\omega}{E}\right)^2 \approx 10^{-4}$, wo α ein mit n zusammenhängender Zahlenfaktor der Größenordnung 1 ist. Erstens sind also die Zusatzglieder sehr klein gegen das Hauptglied, zweitens — und dies ist noch wichtiger — hängt das Verhältnis Zusatzglieder zu Hauptglied nicht wesentlich von der Energie ab, womit (36.16) endgültig gerechtfertigt ist.

Wir können also sagen, daß (36.16) stets gilt, wenn die Annahme (36.13) zutrifft. Für Alkalien ist also (36.16) wohl richtig, was auch aus der Übereinstimmung des elementar berechneten Thermo- und Thomsoneffekts mit der

¹ Daß C für K kleiner ist als für Na, dürfte sich aus dem wesentlich größeren Atomvolumen des Kaliums erklären.

Erfahrung hervorgeht (vgl. Ziff. 6, S. 361), für Edelmetalle dagegen ist nach Ausweis des Thomseffekts (36.16) falsch: Das Vorzeichen von $d \log l / d \log E$ ist in diesem Fall wahrscheinlich *negativ*, d. h. die freie Weglänge nimmt mit wachsender Energie ab (vgl. Ziff. 50). Daraus geht hervor, daß bei Edelmetallen C *nicht* unabhängig von E ist, was wegen der sehr mangelhaften „Freiheit“ der Elektronen auch nicht zu erwarten ist.

Im übrigen gilt (36.16) natürlich — wie alle Betrachtungen dieser Ziffer — nur für hohe Temperaturen. Wird T mit Θ vergleichbar, so wird $d \log l / d \log E$ temperaturabhängig¹.

37. Tiefe Temperaturen $T \ll \Theta$.² a) Lösungsmethode. Bei tiefen Temperaturen ist, wie bereits in Ziff. 35 bemerkt, $N(q)$ für kurze Gitterwellen ungeheuer klein, es sind nur lange Wellen angeregt. Es würde daher zunächst naheliegen, unter diesen Umständen die Größen $\frac{\hbar\omega}{K(dE/dK)}$ und $\frac{q^2}{2K^2}$ in der Integralgleichung (35.19) ganz zu vernachlässigen, da sie für alle mit merklicher Intensität angeregten Gitterwellen sehr klein sind. Das ist aber nicht zulässig: Denn dann würde die der Gleichung (35.19) entsprechende homogene Integralgleichung (rechte Seite gleich Null) die Lösung $c(E) = \text{konst.}$ haben, es wäre daher unmöglich, die inhomogene Gleichung zu lösen.

Das ist physikalisch vollkommen plausibel, wenn wir uns an die Entstehung der Faktoren $F = 1 \pm \frac{\hbar\omega}{K(dE/dK)} - \frac{q^2}{2K^2}$ in (35.19) erinnern: Diese kamen bei der Mittelung von q_x über den Azimutalwinkel φ herein [vgl. (35.14) bis (35.15)], und zwar stellen sie das über φ gemittelte Verhältnis k'_x/k_x dar, wobei k_x die x -Komponente der Wellenzahl unseres Elektrons ist und k'_x diejenige Wellenzahl, welche das Elektron bei einem Zusammenstoß mit einer Gitterwelle erhalten würde. Setzt man den Faktor F gleich Eins, so setzt man damit $k'_x = k_x$, man tut also so, als ob beim Zusammenstoß die Wellenzahl k_x ungeändert bliebe: Wäre das in Wirklichkeit der Fall, so würde k_x infolge der Wirkung des elektrischen Feldes dauernd wachsen (Ziff. 33), ohne daß dem eine Abnahme durch Zusammenstöße gegenüberstünde: Der Strom würde dauernd zunehmen, die Leitfähigkeit wäre unendlich.

Wir müssen also die Glieder $\frac{\hbar\omega}{K(dE/dK)}$ und $\frac{q^2}{2K^2}$ beibehalten. Wir können uns aber zunutze machen, daß im Falle ihrer Vernachlässigung $c(E) = \text{konst.}$ eine Lösung der homogenen Gleichung ist. Wir machen nämlich den Ansatz

$$c(E) = \alpha + \beta(E), \quad (37.1)$$

wo α eine Konstante ist und $\beta \ll \alpha$. Dann bleiben auf der linken Seite von (35.19) nur Glieder von der Größenordnung $\alpha \left(\frac{\hbar\omega}{K(dE/dK)} + \frac{q^2}{2K^2} \right)$, sowie solche von der Größenordnung β stehen, dagegen fallen diejenigen von der Größenordnung α heraus.

Um die Integralgleichung wirklich zu behandeln, ist es zweckmäßiger, auf die Form (35.16) zurückzugehen. Für χ setzen wir entsprechend (37.1) an

$$\chi(E) = -\alpha \frac{df_0}{dE} + \psi(E), \quad (37.2)$$

wo $\psi(E) \ll \alpha \frac{df_0}{dE}$ sein soll. (Dies wird in Abschnitt d bewiesen.) Wir bringen die Glieder mit $\frac{\hbar\omega}{K(dE/dK)}$ und $\frac{q^2}{2K^2}$ nach rechts und beachten, daß das links übrig-

¹ Vgl. W. KROLL, ZS. f. Phys. Bd. 77, S. 322. 1932.

² Vgl. F. BLOCH, ZS. f. Phys. Bd. 57, S. 545. 1929.

bleibende Integral verschwinden würde, wenn man $\chi = -\alpha \cdot \frac{df_0}{dE}$ setzen würde: links liefert also nur ψ einen Beitrag. Rechts vernachlässigen wir umgekehrt ψ neben $\alpha \cdot \frac{df_0}{dE}$. Dann ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} & \int_0^{q_0} q^2 dq N(q) \left\{ \frac{f_0(E)}{f_0(E + \hbar\omega)} \psi(E + \hbar\omega) - \frac{f_0(E - \hbar\omega)}{f_0(E)} \psi(E) \right. \\ & \left. + \frac{f_0(E)}{f_0(E - \hbar\omega)} e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \psi(E - \hbar\omega) - \frac{f_0(E + \hbar\omega)}{f_0(E)} e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \psi(E) \right\} \\ & = \frac{9\pi M u_0 e F}{\hbar C^2 \Omega_0 K} \frac{df_0}{dE} \left(\frac{dE}{dK} \right)^2 \\ & - \alpha \int_0^{q_0} q^2 dq N(q) \left\{ \frac{f_0(E)}{f_0(E + \hbar\omega)} \frac{df_0(E + \hbar\omega)}{dE} \left(\frac{q^2}{2K^2} - \frac{\hbar\omega}{K(dE/dK)} \right) \right. \\ & \left. + \frac{f_0(E)}{f_0(E - \hbar\omega)} e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \frac{df_0(E - \hbar\omega)}{dE} \left(\frac{q^2}{2K^2} + \frac{\hbar\omega}{K(dE/dK)} \right) \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (37.3)$$

Wir wissen, daß die zu (37.3) entsprechende homogene Gleichung die Lösung $\psi = \text{konst. } df_0/dE$ hat. Die gegebene inhomogene Gleichung ist infolgedessen nicht allgemein lösbar, sondern nur, wenn die rechte Seite bestimmte Orthogonalitätseigenschaften hat: Man sieht nämlich unmittelbar, daß die linke Seite verschwindet, wenn man sie über E von $-\infty$ bis $+\infty$ integriert¹. Dasselbe muß auch für die rechte Seite gelten, wenn (37.3) überhaupt eine endliche Lösung $\psi(E)$ haben soll. Die Erfüllung dieser Bedingung läßt sich aber durch Wahl von α erreichen: Durch die Orthogonalitätsbedingung wird also α , d. h. das Hauptglied in der Verteilungsfunktion (37.2) festgelegt.

b) Berechnung der Leitfähigkeit. Wir bekommen demnach

$$\left. \begin{aligned} & -\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{df_0}{dE} \int_0^{q_0} q^2 dq N(q) \left\{ \left(\frac{q^2}{2K^2} - \frac{\hbar\omega}{K(dE/dK)} \right) \frac{f_0(E + \hbar\omega)}{f_0(E)} e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \right. \\ & \left. + \left(\frac{q^2}{2K^2} + \frac{\hbar\omega}{K(dE/dK)} \right) \frac{f_0(E - \hbar\omega)}{f_0(E)} \right\} = -\frac{9\pi M u_0 e F}{\hbar C^2 \Omega_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{df_0}{dE} \frac{1}{K} \left(\frac{dE}{dK} \right)^2 dE \\ & = \frac{9\pi M u_0 e F}{\hbar C^2 \Omega_0 K} \left(\frac{dE}{dK} \right)^2, \end{aligned} \right\} \quad (37.4)$$

wo \bar{K} die Wellenzahl ist, welche der FERMI'schen Grenzenergie entspricht. Um das Integral links bequemer auswerten zu können, führen wir die neuen Variablen

$$\chi = \frac{\hbar\omega}{kT} = \frac{\hbar u_0}{kT} q = \frac{\Theta}{T q_0} q, \quad [\text{vgl. (35.24)}] \quad (37.5)$$

$$\varepsilon = \frac{E - \zeta}{kT} \quad (37.6)$$

ein. Dann wird

$$N(q) = \frac{1}{e^\varepsilon - 1}; \quad f_0(E) = \frac{1}{e^\varepsilon + 1}; \quad f_0(E + \hbar\omega) = \frac{1}{e^{\varepsilon + \chi} + 1}, \quad (37.7)$$

¹ In Wirklichkeit wäre die untere Integrationsgrenze $E = 0$, dort ist jedoch $\psi(E)$ schon so klein geworden, daß wir praktisch die Integration bei $-\infty$ beginnen können. Wenn man dann im zweiten und dritten Glied der geschweiften Klammer die Integrationsvariable E in $E + \hbar\omega$ umbenennt, so hebt sich das zweite mit dem ersten und das dritte mit dem vierten Glied auf.

und die linke Seite von (37.4) schreibt sich

$$\left. \begin{aligned} & - \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \frac{df_0}{d\varepsilon} \int_0^{x_0} \left(\frac{Tq_0}{\Theta} \right)^3 \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \left\{ \left[\frac{q_0^2}{2K^2} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^2 x^2 - \frac{kT}{K(dE/dK)} x \right] \frac{e^\varepsilon + 1}{e^\varepsilon + e^{-x}} \right. \\ & \left. + \left[\frac{q_0^2}{2K^2} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^2 x^2 + \frac{kT}{K(dE/dK)} x \right] \frac{e^{-\varepsilon} + 1}{e^{-\varepsilon} + e^{-x}} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (37.8)$$

Dabei ist

$$x_0 = \frac{\hbar u_0 q_0}{\hbar T} = \frac{\Theta}{T} \quad (37.9)$$

bei tiefen Temperaturen sehr groß.

Wir führen zunächst die Integration über ε aus, wobei wir langsam veränderliche Größen wie E und K^2 als konstant betrachten und durch ihre Werte an der Stelle $E =$ Grenzenergie ζ ersetzen können. Nun ist die erste eckige Klammer in (37.8) mit dem von ε abhängigen Faktor

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \frac{df_0}{d\varepsilon} \frac{e^\varepsilon + 1}{e^\varepsilon + e^{-x}} = - \int d\varepsilon \frac{e^\varepsilon}{(e^\varepsilon + 1)(e^\varepsilon + e^{-x})} = \frac{-1}{1 - e^{-x}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \left(\frac{1}{e^\varepsilon + 1} - \frac{1}{e^\varepsilon + x + 1} \right) \quad (37.10)$$

multipliziert. Der Integrand im letzten Integral ist praktisch Null für $\varepsilon < -x$ und $\varepsilon > 0$, im Gebiet $-x < \varepsilon < 0$ dagegen nahezu 1. Das Integral ist elementar ausführbar¹ und ergibt einfach x . Ebenso erhält man für den Faktor der zweiten eckigen Klammer

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \frac{df_0}{d\varepsilon} \frac{e^{-\varepsilon} + 1}{e^{-\varepsilon} + e^{-x}} = - \frac{x}{1 - e^{-x}}, \quad (37.11)$$

weil der Integrand von (37.11) aus dem von (37.10) einfach durch Änderung des Vorzeichens von ε hervorgeht.

Folglich wird aus (37.8), (37.4)

$$\frac{\alpha}{K^2} \left(\frac{Tq_0}{\Theta} \right)^5 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} = \frac{9\pi M u_0 e F}{\hbar C^2 \Omega_0 K} \left(\frac{dE}{dK} \right)^2. \quad (37.12)$$

Die obere Grenze des Integrals links kann bei tiefen Temperaturen praktisch gleich ∞ gesetzt werden. Man erhält dann

$$J_5 = \int_0^{\infty} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} = - \int_0^{\infty} x^5 dx \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{e^x - 1} \right) = - \left| \frac{x^5}{e^x - 1} \right|_0^{\infty} + 5 \int_0^{\infty} \frac{x^4 dx}{e^x - 1}.$$

Der integrierte Bestandteil verschwindet an den Grenzen. Im Integral entwickeln wir nach Potenzen von e^{-x} :

$$J_5 = 5 \int_0^{\infty} \frac{x^4 dx}{e^x - 1} = 5 \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^4 dx e^{-nx} = 5! \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^5} = 124,4. \quad (37.13)$$

¹ Da für sehr große negative ε der Integrand Null ist, können wir als untere Grenze statt $-\infty$ eine sehr große endliche Zahl $-A$ wählen. Dann konvergieren die Integrale über die einzelnen Summanden. Wir setzen etwa $\varepsilon^\varepsilon = u$, dann ist

$$\int_{-A}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{e^\varepsilon + 1} = \int_{e^{-A}}^{\infty} \frac{du}{u(u+1)} = \int_{e^{-A}}^{\infty} \left(\frac{1}{u} - \frac{1}{u+1} \right) du = \left| \lg \frac{u}{u+1} \right|_{e^{-A}}^{\infty} = A.$$

Ebenso mit $u = e^{\varepsilon+x}$

$$\int_{-A}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{e^\varepsilon + x + 1} = \int_{e^{-A+x}}^{\infty} \frac{du}{u(u+1)} = A - x.$$

J_5 wird also bei tiefen Temperaturen *von T unabhängig* und daher α , die Störung der Verteilungsfunktion durch das Feld, (und damit auch freie Weglänge und Leitfähigkeit) proportional T^{-5} :

$$\alpha = \frac{9\pi M u_0 e F K}{\hbar C^2 \Omega_0 J_5} \left(\frac{dE}{dK} \right)^2 \left(\frac{\Theta}{T q_0} \right)^5 = \frac{1}{4 \cdot 124.4 \cdot \pi^3} \frac{M}{\hbar^2} \left(\frac{K}{C} \frac{dE}{dK} \right)^2 \Omega_0 k \Theta \frac{eF}{K} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^5 \quad (37.14)$$

[vgl. die Umformung von (36.3) in (36.4)],

$$l = \frac{1}{4\pi^3 J_5} \cdot \frac{M}{\hbar^2} \left(\frac{K}{C} \frac{dE}{dK} \right)^2 \Omega_0 k \Theta \left(\frac{\Theta}{T} \right)^5, \quad (37.15)$$

$$\sigma = \frac{n_0}{4\pi^3 J_5} \cdot \frac{M}{m} \left(\frac{K}{C} \frac{dE}{dK} \right)^2 \frac{\hbar \Theta}{\hbar K a_0} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^5. \quad (37.16)$$

c) **Diskussion.** Qualitativ kann man die Proportionalität des Widerstandes mit der fünften Potenz der absoluten Temperatur folgendermaßen verstehen: Die gesamte Anzahl der Zusammenstöße mit Gitterschwingungen pro Zeiteinheit

ist proportional zum Integral $\int_0^{q_0} N(q) q^2 dq$, d. h. zur Gesamtzahl der vorhandenen

Gitterquanten. Nun sind aber bei tiefen Temperaturen nur Schwingungen angeregt, deren Wellenzahl von der Größenordnung $q_T = \frac{\hbar T}{\hbar u_0}$ ist: Die Gesamtzahl

der vorhandenen Gitterquanten ist daher etwa gleich der Anzahl Gitterschwingungen mit einer Wellenzahl $q < q_T$, d. h. proportional dem Volumen einer Kugel mit dem Radius q_T , folglich proportional $q_T^3 \sim T^3$. Exakter:

$$\int_0^{q_0} N(q) q^2 dq = \left(\frac{T q_0}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \sim T^3,$$

wenn Θ/T sehr groß ist. Man würde also bei oberflächlicher Betrachtung Proportionalität des Widerstandes mit T^3 erwarten. In Wirklichkeit muß man aber berücksichtigen, daß sich bei jedem Zusammenstoß der Impuls des Elektrons in der Feldrichtung, k_x , nur um einen Betrag proportional q^2/K^2 , also proportional T^2 vermindert: Es sind also K^2/q^2 Zusammenstöße erforderlich, um den durch das Feld erlangten Impuls wieder zu vernichten. Auf die Vernichtung des Impulses kommt es aber für die freie Weglänge an: Diese kann man nämlich definieren als die Strecke, auf der — unter der Wirkung von Stößen allein, also ohne äußeres Feld — der Vorwärtsimpuls eines Elektrons von einem ursprünglichen Wert k_x auf $1/e$ dieses Wertes abgeklungen ist. Diese Strecke ist nun offenbar gleich der Strecke zwischen zwei Zusammenstößen, welche proportional T^{-3} ist, multipliziert mit der Anzahl der Stöße, die zur Vernichtung des Impulses erforderlich sind, also mit einer zu T^{-2} proportionalen Größe. Daher wird $l \sim T^{-5}$.

Die Leitfähigkeiten bei hoher und bei tiefer Temperatur stehen in einer festen Beziehung zueinander, in welche nur die DEBYESCHE charakteristische Temperatur eingeht. Sei $T_1 \ll \Theta \ll T_2$, so folgt aus Formel (36.12), (37.16) für das Verhältnis der Widerstände bzw. Leitfähigkeiten¹

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = 497,6 \left(\frac{T_1}{\Theta} \right)^4 \frac{T_1}{T_2}. \quad (37.17)$$

Diese Formel wird von der Erfahrung gut bestätigt (Ziff. 38).

d) **Rechtfertigung der Vernachlässigungen.** Wir haben stets, sowohl bei der Berechnung von α wie bei derjenigen von σ , die Funktion $\psi(E)$ neben $\alpha \cdot \frac{df_0}{dE}$ vernachlässigt. Die Berechtigung dieses Vorgehens bleibt nachzuweisen.

¹ Vgl. F. BLOCH, l. c.; L. BRILLOUIN [l. c. S. 380, Formel (235)] gibt eine sinnlose Formel.

Wenn wir in (37.3) die Variablen x, ε [vgl. (37.5), (37.6)] einführen, so steht links die Funktion ψ multipliziert mit einer Größe proportional $(T/\Theta)^3$ und mit einem nur von x und ε abhängigen, also temperaturunabhängigen Faktor. Rechts ist das erste Glied temperaturunabhängig, im zweiten steht α [proportional $(T/\Theta)^{-5}$] multipliziert mit einem Integral. Dieses ist proportional $(T/\Theta)^5$, solange [vgl. die eckigen Klammern in (37.8)]

$$\frac{q_0^2}{2K^2} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \gg \frac{k\Theta}{K(dE/dK)} \frac{T}{\Theta}, \quad \text{also} \quad \frac{T}{\Theta} \gg \frac{T_1}{\Theta} = \frac{2K^2}{q_0^2} \cdot \frac{k\Theta}{K(dE/dK)} \quad (37.18)$$

gilt: Da nun für die meisten Metalle $K \approx q_0$, $k\Theta \approx \frac{1}{500} K \frac{dE}{dK}$ und $\Theta \approx 200^\circ$ ist, so ist diese Ungleichung bis zu sehr tiefen Temperaturen von etwa $T_1 = 1^\circ$ abs. erfüllt. Für noch niedrigere Temperaturen werden im Integral die Ausdrücke $\hbar\omega/kT$ ausschlaggebend und verursachen eine Proportionalität des Integrals mit $(T/\Theta)^4$. Das zweite Glied auf der rechten Seite von (37.3) ist also unabhängig von T für $T > T_1$ und proportional Θ/T (oder besser gesagt, proportional T_1/T , da der Proportionalitätsfaktor sehr klein ist!) für $T < T_1$. Demgemäß wird

$$\begin{aligned} \psi &\text{ proportional } (\Theta/T)^3 && \text{für } T > T_1, \\ \psi &\text{ proportional } (\Theta/T)^4 && \text{für } T < T_1. \end{aligned}$$

In jedem Falle ist $\psi \ll \alpha \frac{df_0}{dE}$, da $\alpha \propto \left(\frac{\Theta}{T}\right)^5$ ist. Damit ist die Vernachlässigung von ψ gerechtfertigt.

38. Mittlere Temperaturen $\Theta \approx T$. Bei mittleren Temperaturen versagen beide bisher angewandten Methoden: Weder kann $\hbar\omega/kT$ als klein angesehen und die Exponentialfunktionen entwickelt werden, wie wir das bei hohen Temperaturen taten, noch ist q^2/K^2 eine kleine Größe wie im Falle tiefer Temperaturen. Die Berechnung der Leitfähigkeit bei mittleren Temperaturen ist demgemäß ein sehr kompliziertes Problem, dessen Lösung bisher nicht gelungen ist. Immerhin bietet sich ein einfacher Weg, um zwischen hohen und tiefen Temperaturen zu interpolieren.

Wir stellen zunächst fest, daß die für tiefe Temperaturen abgeleitete Formel (37.12) in Verbindung mit (37.2) überraschenderweise auch für hohe Temperaturen die richtige Verteilungsfunktion ergibt: Für $T \gg \Theta$ können nämlich die Exponentialfunktionen im Integral auf der linken Seite von (37.12) wieder — genau wie in Ziff. 36 — entwickelt und nach dem ersten Gliede abgebrochen werden, dann wird

$$J_5 = \int_0^{\Theta/T} x^3 dx = \frac{1}{4} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^4, \quad (38.1)$$

und mit Rücksicht auf (35.24) wird die linke Seite von (37.12) genau identisch mit der von (36.3) ($\alpha = c(E)$).

Diese Tatsache legt die Annahme nahe, daß auch für mittlere Temperaturen die Leitfähigkeit nach Formel (37.16) berechnet werden kann, nur daß statt des Zahlenwerts 124,4 der Wert von J_5 bei der jeweiligen Temperatur einzusetzen ist. Diese Annahme liefert Werte für die Leitfähigkeit, welche mit dem Experiment aufs beste übereinstimmen, sie läßt sich jedoch nicht beweisen und ist auch jedenfalls nur eine erste Näherung.

Immerhin ist es möglich, unsere Annahme plausibel zu machen. Zu diesem Zwecke denken wir die Störung der Verteilungsfunktion in eine Reihe entwickelt:

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots \quad (38.2)$$

χ_1 identifizieren wir mit unserem früheren $\alpha \frac{df_0}{dE}$ [vgl. (37.2)], während unser früheres ψ die Summe aller höheren χ_i darstellt. Zur Bestimmung dieser Näherungsfunktionen verwenden

wir ein Verfahren sukzessiver Approximation: χ_2 ist die Lösung der Integralgleichung (37.3) (d. h. die dort mit ψ bezeichnete Funktion), während sich die höheren χ aus den Gleichungen

$$S(\chi_{n+1}) = \left. \begin{aligned} & \int_0^{q_0} q^2 dq N(q) \left\{ \left(\frac{q^2}{2K^2} - \frac{\hbar\omega}{K(dE/dK)} \right) \frac{f_0(E)}{f_0(E + \hbar\omega)} \chi_n(E + \hbar\omega) \right. \\ & \left. + \left(\frac{q^2}{2K^2} + \frac{\hbar\omega}{K(dE/dK)} \right) \frac{f_0(E)}{f_0(E - \hbar\omega)} \frac{\hbar\omega}{e^{kT}} \chi_n(E - \hbar\omega) \right\} \end{aligned} \right\} \quad (38.3)$$

bestimmen sollen. Dabei ist S der auf der linken Seite von (37.3) stehende Integraloperator. Damit (38.3) lösbar ist, muß das Integral der rechten Seite über ε verschwinden, das ergibt für χ_n die Bedingung

$$\int_0^\infty \frac{x^4 dx}{e^x - 1} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \left[\frac{e^{-\varepsilon} + e^x}{e^{-\varepsilon} + 1} \chi_n(\varepsilon + x) + \frac{e^\varepsilon + e^x}{e^\varepsilon + 1} \chi_n(\varepsilon - x) \right] = 0. \quad (38.4)$$

Dabei haben wir die Integrationsvariablen ε und x eingeführt, ferner $\hbar\omega/K(dE/dK)$ neben $q^2/2K^2$ vernachlässigt, weil wir mittlere Temperaturen $T \gg T_1$ [vgl. (37d)] voraussetzen, und schließlich einen konstanten Faktor weggelassen. Die Bedingung (38.4) ist sicher erfüllbar, denn man kann ja zu einer bestimmten Lösung χ_n der Gleichung (38.3) ($S(\chi_n) = \dots$) stets eine Lösung der homogenen Gleichung $S\chi_n = 0$, also die Funktion $\beta_n \frac{df_0}{d\varepsilon}$ mit beliebigem Koeffizienten β_n , addieren.

(38.4) besagt aber, daß χ_n mehrfach¹ sein Vorzeichen wechseln muß. Der Beitrag von χ_n zur Leitfähigkeit ist aber proportional $\int \chi_n(\varepsilon) d\varepsilon$. Dieses Integral wird nun offenbar klein, wenn χ_n sein Vorzeichen mehrmals wechselt, besonders wenn man berücksichtigt, daß χ_n überhaupt nur bei kleinem ε beträchtliche Werte hat. Es ist demnach plausibel, daß χ_1 den Hauptbeitrag² zur Leitfähigkeit³ liefert.

Wir kommen zum Vergleich mit der Erfahrung. Nach Formel (37.16) soll die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands gegeben sein durch

$$\frac{1}{\sigma} = \text{konst.} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^5 \cdot J_5 \left(\frac{\Theta}{T} \right), \quad (38.5)$$

wo

$$J_5 \left(\frac{\Theta}{T} \right) = \int_0^{\Theta/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} = 5 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 dx}{e^x - 1} - \frac{(\Theta/T)^5}{e^{\Theta/T} - 1} \quad (38.6)$$

¹ Man sieht nämlich leicht ein, daß χ_n eine gerade Funktion von ε ist. Daher muß das Vorzeichen von χ_n mindestens zweimal (bei $\pm\varepsilon_0$) wechseln. Wir vermuten sogar nach einer Überslagsrechnung, daß der Vorzeichenwechsel $2 \cdot (n - 1)$ mal eintritt.

² Wir haben das Verhältnis der Beiträge von χ_2 und χ_1 zur Leitfähigkeit durch eine rohe Überslagsrechnung festzustellen versucht und fanden bei tiefen, aber nicht extrem

tiefen Temperaturen etwa $\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \approx \frac{1}{9} \frac{J_7}{J_5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^2$, wo $J_n = \int_0^{\Theta/T} \frac{x^n dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})}$ ist. Das Ver-

hältnis $\frac{J_7}{J_5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^2$ erreicht seinen Maximalwert, nämlich $\frac{2}{3}$, bei $T = \infty$. Also wird $\frac{\sigma_2}{\sigma_1} < \frac{1}{13,5}$.

In Wirklichkeit wissen wir, daß bei hohen Temperaturen σ genau durch die erste Näherung gegeben, also $\sigma_2 = 0$ ist. Das Maximum von σ_2/σ_1 dürfte daher etwa bei 5% liegen. Allerdings ist unsere Abschätzung äußerst roh.

³ Dabei muß man sich jedoch bewußt sein, daß nur die Leitfähigkeit bestimmt ist. Dagegen kann keineswegs eine „freie Weglänge“ definiert werden, d. h. die Verteilungsfunktion weicht sehr stark von der einfachen Form $\alpha \frac{df_0}{dE}$ ab, welche sie bei hoher und tiefer Temperatur besitzt. Daher können Schlüsse über feinere Effekte, welche von dl/dE abhängen, bei mittleren Temperaturen nicht gezogen werden.

ist. GRÜNEISEN¹ hat die Funktion $J\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ numerisch ausgewertet, wir geben in Tabelle 7 die von ihm berechneten Zahlenwerte für einige Werte von Θ/T .

Tabelle 7. Die Funktion $\Sigma = \left(\frac{T}{\Theta}\right)^4 \cdot J_5\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ (also theoretische Temperaturabhängigkeit von $1/\sigma T$).

$x = \frac{\Theta}{T}$	$\frac{T}{\Theta}$	Σ	$x = \frac{\Theta}{T}$	$\frac{T}{\Theta}$	Σ	$x = \frac{\Theta}{T}$	$\frac{T}{\Theta}$	Σ
0	∞	1,0000	2,5	0,4000	0,7205	8	0,1250	0,0991
0,25	4,000	0,9965	3	0,3333	0,6309	10	0,1000	0,0465
0,5	2,000	0,9862	4	0,2500	0,4608	12	0,0833	0,0235
1	1,000	0,9465	5	0,2000	0,3208	14	0,0714	0,01289
1,5	0,667	0,8848	6	0,1667	0,2196	16	0,0625	0,00758
2	0,500	0,8074	7	0,1429	0,1471	20	0,0500	0,00311

In Tabelle 8 haben wir für einige Metalle das beobachtete Verhältnis des Widerstands bei tiefen Temperaturen zum Widerstand bei 0° aufgeführt. Dabei ist der bei tiefsten Temperaturen übrigbleibende Restwiderstand, welcher von Unregelmäßigkeiten im Gitteraufbau und von Verunreinigungen herrührt (vgl. Ziff. 43) jeweils in Abzug gebracht. Die Übereinstimmung der so korrigierten experimentellen Werte mit den aus Formel (38.5), (38.6) berechneten ist vorzüglich². Allerdings scheinen bei mittleren Temperaturen die Beobachtungswerte des Widerstandes systematisch um etwa 5% unterhalb der berechneten zu liegen. Hier könnte evtl. der Einfluß der vernachlässigten höheren Näherungen χ_2, χ_3, \dots in der Verteilungsfunktion sich geltend machen (vgl. jedoch Ziff. 34f, 41).

Tabelle 8. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einiger Metalle.

Gold ($\Theta = 175^\circ$)			Kupfer ($\Theta = 315^\circ$)		
T	$\left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right)_{\text{ber}}$	$\left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right)_{\text{beob}}$	T	$\left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right)_{\text{ber}}$	$\left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right)_{\text{beob}}$
273,2	1	1	273,2	1	1
87,43	0,2645	0,2551	195,2	0,662	0,658
78,86	0,2276	0,2187	90,2	0,1847	0,1804
57,8	0,1356	0,1314	81,2	0,1451	0,141
20,4	0,00604	0,0058	20,4	0,0059	0,0051
18,9	0,00346	0,0035	4,2	$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$
14,3	0,00117	0,00137			
12,1	0,00051	0,00048			
11,1	0,00033	0,00030			
4,2	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$			

39. Wärmeleitfähigkeit. a) Allgemeines. Besteht in einem Metall ein Temperaturgradient dT/dx , so hängt die Verteilungsfunktion vom Ort x ab. Den Wert für die zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion können wir einfach aus der elementaren Theorie übernehmen³:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Wärme}} = -v_x \frac{\partial f}{\partial x} = -v_x \frac{\partial f}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dx}. \tag{39.1}$$

Wir haben nun die Verteilungsfunktion f zu bestimmen, und zwar unter der Bedingung, daß *kein elektrischer Strom* fließt (vgl. Ziff. 5). Dies ist nur möglich,

¹ E. GRÜNEISEN, Ann. d. Phys. Bd. 16, S. 530. 1933; Leipziger Vortr. 1930, S. 46.

² Weiteres Material bei GRÜNEISEN, l. c.

³ Wir können uns etwa ein Wellenpaket vorstellen, welches zur Zeit Null am Orte x ist. Dieses Paket wandert dann mit der Partikelgeschwindigkeit v_x . Nach der Zeit t ist es am Ort $x + v_x t$ angelangt, an diesem Ort herrscht daher zur Zeit t die gleiche Verteilung der Elektronen auf die Quantenzustände, die zur Zeit 0 am Orte x herrschte.

wenn außer dem Temperaturgradienten ein elektrisches Feld vorhanden ist: Denn der Temperaturgradient ruft natürlich an sich einen Elektronenstrom hervor, der durch das elektrische Feld kompensiert werden muß. Die Stärke des Feldes ist aus der Bedingung $J = 0$ zu bestimmen. Die Stationaritätsbedingung bekommt also die Form

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stöße}} = -\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Wärme}} - \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Feld}} = v_x \frac{df_0}{dT} \frac{dT}{dx} + eF \frac{df_0}{dE} v_x. \quad (39.2)$$

Auf der rechten Seite haben wir, wie in Ziff. 35 [vgl. (35.4)], für f die ungestörte FERMIsche Verteilungsfunktion f_0 eingesetzt, auf der linken Seite muß die gestörte Verteilungsfunktion

$$f = f_0 - k_x \frac{df_0}{dE} \cdot c(E) \quad (39.3)$$

benutzt werden. Nun hängt die Fermifunktion f_0 einerseits *explizit* von T ab, außerdem enthält sie T *implizit* in Form der temperaturabhängigen Grenzenergie ζ . Es ist

$$\frac{df_0}{dT} = -\frac{df_0}{dE} \left(\frac{E - \zeta}{T} + \frac{d\zeta}{dT} \right) = -\frac{df_0}{dE} \left(k\varepsilon + \frac{d\zeta}{dT} \right) \quad (39.4)$$

[ε vgl. (37.6)]. Setzen wir außerdem den Wert für die zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion durch Stöße ein, z. B. aus (35.19), so wird aus (39.2)

$$S c(\varepsilon) = \int_0^{q_0} \frac{q^2 dq}{e^x - 1} \left\{ \left[\left(1 - \frac{q^2}{2K^2} \right) c(\varepsilon + x) - c(\varepsilon) \right] \frac{e^\varepsilon + 1}{e^\varepsilon + e^{-x}} + \left[\left(1 - \frac{q^2}{2K^2} \right) c(\varepsilon - x) - c(\varepsilon) \right] \frac{e^{-\varepsilon} + 1}{e^\varepsilon + e^{-x}} \right\} = \frac{9\pi M u_0}{\hbar C^2 \Omega_0 K} \left(\frac{dE}{dK} \right)^2 \left[k\varepsilon \frac{dT}{dx} + \frac{d\zeta}{dT} \frac{dT}{dx} - eF \right] = P \left[k\varepsilon \frac{dT}{dx} + \frac{d\zeta}{dT} \frac{dT}{dx} - eF \right]. \quad (39.5)$$

$c(\varepsilon)$ läßt sich nun in zwei Bestandteile zerlegen

$$c(\varepsilon) = \left(\frac{d\zeta}{dT} \frac{dT}{dx} - eF \right) c_1(\varepsilon) + k \frac{dT}{dx} c_2(\varepsilon), \quad (39.6)$$

wo $c_1(\varepsilon)$ und $c_2(\varepsilon)$ die Lösungen der Integralgleichungen

$$S c_1 = P, \quad (39.7)$$

$$S c_2 = P\varepsilon \quad (39.7a)$$

sind. Der Integraloperator S ist nun beinahe symmetrisch in ε , d. h. wenn $c(\varepsilon)$ eine gerade (ungerade) Funktion von ε ist, so ist auch $S c(\varepsilon)$ beinahe eine gerade (ungerade) Funktion: Nur weil K noch ein wenig von ε abhängt, enthält $S c(\varepsilon)$ einen kleinen in $c(\varepsilon)$ ungeraden (geraden) Bestandteil. Ebenso ist P fast eine gerade Funktion von ε (sogar fast von ε unabhängig), allerdings ebenfalls nur „fast“. Daher muß nach (39.7) c_1 fast eine gerade Funktion, c_2 fast eine ungerade Funktion von ε sein. Wir setzen

$$c_2(\varepsilon) = \gamma(\varepsilon)(1 + \delta(\varepsilon)), \quad (39.8)$$

wo $\gamma(\varepsilon)$ und $\delta(\varepsilon)$ zwei ungerade Funktionen von ε sind, von denen $\delta(\varepsilon)$ sehr klein gegen 1, $\gamma(\varepsilon)$ dagegen von normaler Größenordnung ist. Zur Bestimmung von $\gamma(\varepsilon)$ hat man in S und P die langsam veränderlichen Größen K und dE/dK durch ihre Werte an der Stelle $E = \zeta$ zu ersetzen.

Der elektrische Strom ist nun bekanntlich gegeben durch [vgl. (36.9), (39.3)]

$$J = 2e \int v_x f(\mathbf{r}) d\Phi = -\frac{8\pi}{3} \frac{1}{(2\pi)^3} e \int \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dK} K \frac{df_0}{dE} c(\varepsilon) K^2 dK.$$

Wir haben, wie schon gesagt, zu fordern, daß J verschwindet. Unter Weglassung eines konstanten Faktors erhält man mit (39.6), (39.8)

$$J \propto \left(\frac{d\zeta}{dT} \frac{dT}{dx} - eF \right) \int c_1(\varepsilon) \frac{df_0}{d\varepsilon} K^3 d\varepsilon + k \frac{dT}{dx} \int \gamma(\varepsilon) (1 + \delta(\varepsilon)) \frac{df_0}{d\varepsilon} K^3 d\varepsilon = 0. \quad (39.9)$$

Nun ist $df_0/d\varepsilon$ eine gerade Funktion von ε . Das erste Integral hat daher schon in erster Näherung (im Sinne der Ziff. 5) einen endlichen Wert, während das zweite in der ersten Näherung — d. h. bei Fortlassen der kleinen Größe $\delta(\varepsilon)$ und Ersetzen von K durch \bar{K} — wegen des ungeraden Charakters von $\gamma(\varepsilon)$ verschwindet. Wir müssen daher im zweiten Integral die langsam veränderliche Größe K nach ε entwickeln und $\delta(\varepsilon)$ beibehalten, während wir im ersten K durch seinen Wert für $E = \zeta$ ersetzen dürfen. Dann bekommen wir

$$\left. \begin{aligned} & \left(\frac{d\zeta}{dT} \frac{dT}{dx} - eF \right) \bar{K}^3 \int c_1(\varepsilon) \frac{df_0}{d\varepsilon} d\varepsilon \\ & + k \frac{dT}{dx} \bar{K}^3 \int \gamma(\varepsilon) \left[\delta(\varepsilon) + 3 \left(\frac{d \lg K}{d\varepsilon} \right)_{\zeta} \varepsilon \right] \frac{df_0}{d\varepsilon} d\varepsilon = 0. \end{aligned} \right\} \quad (39.10)$$

Aus dieser Gleichung bestimmt sich das Feld F , das zur Verhinderung des elektrischen Stroms erforderlich ist (vgl. Ziff. 50, Thermokraft und Thomseffekt).

Hier interessiert uns nicht F , sondern der Wärmestrom. Er ist gegeben durch

$$\left. \begin{aligned} Q &= 2 \int E v_x f d\Phi = - \frac{8\pi}{3} \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{\hbar} \int E c(\varepsilon) K^3 \frac{df_0}{d\varepsilon} d\varepsilon \\ &= - \frac{8\pi}{3} \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{\hbar} \left\{ \left(\frac{d\zeta}{dT} \frac{dT}{dx} - eF \right) \bar{K}^3 \zeta \int c_1(\varepsilon) \frac{df_0}{d\varepsilon} d\varepsilon \right. \\ & \left. + k \frac{dT}{dx} \bar{K}^3 \int \gamma(\varepsilon) \left[\zeta \delta(\varepsilon) + 3 \zeta \left(\frac{d \lg K}{d\varepsilon} \right)_{\zeta} \varepsilon + \frac{dE}{d\varepsilon} \varepsilon \right] \frac{df_0}{d\varepsilon} d\varepsilon \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (39.11)$$

Dabei ist wieder das erste Integral mit der geraden Störungsfunktion $c_1(\varepsilon)$ bloß in erster Näherung, das zweite hingegen in zweiter Näherung berechnet. Berücksichtigen wir dann die Bedingung (39.10), so fallen alle Glieder rechts fort außer dem letzten. Dies hat den Wert

$$Q = - \frac{8\pi}{3} \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{k^2 T}{\hbar} \frac{dT}{dx} \bar{K}^3 \int \gamma(\varepsilon) \varepsilon \frac{df_0}{d\varepsilon} d\varepsilon, \quad (39.12)$$

wobei die Definition (37.6) von ε berücksichtigt ist. $\gamma(\varepsilon)$ ist dabei, wie schon nach (39.8) gesagt, die Lösung der Integralgleichung (39.7a), welche man erhält, wenn man die Größen K und dE/dK als *unabhängig* von ε betrachtet und durch ihre Werte an der Stelle $E = \zeta$ ersetzt. Gehen wir noch zur Wärmeleitfähigkeit über und berücksichtigen wir dabei (36.10), so kommt

$$\kappa = - \frac{Q}{dT/dx} = \frac{n k^2 T}{\hbar} \int \gamma(\varepsilon) \varepsilon \frac{df_0}{d\varepsilon} d\varepsilon. \quad (39.13)$$

Alle Komplikationen, wie z. B. $d\zeta/dT$, das Zusatzfeld F usw., sind aus unserer Formel vollkommen herausgefallen. Der Grund dafür ist, daß der Ausdruck für den Wärmestrom in engster Beziehung zu dem für den elektrischen Strom steht und daher das Verschwinden des letzteren auch den ersteren sehr stark vereinfacht¹. Die einfache Schlußformel (39.13) ermöglicht z. B. eine einfache Behandlung der Wärmeleitfähigkeit für tiefe Temperaturen, während die Berechnung des THOMSONSchen Feldes F aus (39.10) viel komplizierter sein würde (Ziff. 51).

¹ Unser Resultat ist unabhängig von der speziellen Form der Funktionen $\gamma(\varepsilon)$ und $\delta(\varepsilon)$, gilt also auch für mittlere Temperaturen, wo die Funktionen sehr komplizierte Form haben. Die einzige Voraussetzung ist hochgradige Entartung des Elektronengases.

b) Hohe Temperatur. Bei hoher Temperatur sieht man unmittelbar, daß die Lösung der zweiten Integralgleichung (39.7a) einfach

$$c_2(\varepsilon) = -\varepsilon \frac{l}{K}$$

lautet, wo l die freie Weglänge (36.8) ist. Daher wird

$$\gamma(\varepsilon) = -\varepsilon \frac{\bar{l}}{K}. \quad (39.14)$$

Da nun nach (3.41)

$$-\int \varepsilon^2 \frac{df_0}{d\varepsilon} d\varepsilon = \frac{\pi^2}{3}$$

ist, so folgt aus (39.13)

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} \frac{n\bar{l}k^2 T}{\hbar K}. \quad (39.15)$$

Durch Vergleich mit (36.11) ergibt sich das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^3}{3} \left(\frac{\hbar}{e}\right)^2 T \quad (39.16)$$

exakt wie in (5.27). — Da σ proportional $1/T$ ist, ist die Wärmeleitfähigkeit von der Temperatur unabhängig.

c) Tiefe Temperaturen. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der elektrischen Leitfähigkeit (Ziff. 37) kann die Integralgleichung (39.7a) unmittelbar gelöst werden, indem man q^2/K^2 vernachlässigt. Denn die rechte Seite von (39.7a) ist — im Gegensatz zu der von (35.19) — eine ungerade Funktion von ε und daher *automatisch orthogonal* zur Lösung $c = \text{konst.}$ der homogenen Gleichung $Sc = 0$. Die Integralgleichung für $c_2(\varepsilon)$ vereinfacht sich also zu

$$\left(\frac{Tq_0}{\Theta}\right)^3 \cdot \int_0^{\Theta/T} x^2 dx \left[(c(\varepsilon+x) - c(\varepsilon)) \frac{e^\varepsilon + 1}{e^\varepsilon + e^{-x}} + (c(\varepsilon-x) - c(\varepsilon)) \frac{e^{-\varepsilon} + 1}{e^{-\varepsilon} + e^{-x}} \right] = P\varepsilon. \quad (39.17)$$

Die explizite Lösung ist eine komplizierte Funktion von ε . Wir sehen jedoch unmittelbar, daß bei tiefen Temperaturen $c(\varepsilon)$ proportional zu T^{-3} sein muß. Die Wärmeleitfähigkeit wird daher nach (39.13) proportional mit T^{-2} , d. h. sie steigt bei tiefen Temperaturen an, jedoch viel langsamer als die elektrische Leitfähigkeit, welche ja nach Ziff. 37 proportional T^{-5} ist. Das T^{-2} -Gesetz scheint mit der Erfahrung recht gut übereinzustimmen. GRÜNEISEN¹ hat das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten bei 21,2° (flüssiger Wasserstoff) und 83,2° (flüssige Luft) bei sehr reinen Metallen gemessen. Dies sollte nach unserer Theorie $(83,2/21,2)^2 = 15,4$ betragen, während sich experimentell ergab:

bei Cu 15,8
 „ W 14,8
 „ Au 4,7

¹ E. GRÜNEISEN u. E. GOENS, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 615. 1927; E. GRÜNEISEN, ebenda Bd. 46, S. 151. 1927. Wir möchten ausdrücklich darauf hinweisen, daß die Meßresultate an den von GRÜNEISEN benutzten reinsten Metallen in keiner Weise umgerechnet zu werden brauchen. Bei BRILLOUIN findet sich (Quantenstatistik, S. 385) die Behauptung, es sei eine Reduktion auf ideal reine Metalle nach dem „Gesetz der isothermen Geraden“

$$\frac{1}{\kappa_{\text{beob}}} = \frac{1}{\kappa_{\text{theor}}} + \frac{\text{elektr. Restwiderstand bei } T = 0}{\text{WIEDEMANN-FRANZsche Konstante} \cdot T}$$

notwendig. Die hierdurch bedingte Korrektur macht aber, wie man leicht überschlägt, weniger als 1⁰/₁₀₀ aus.

Die Werte bei Kupfer und Wolfram stimmen also sehr gut, die Abweichung bei Gold dürfte auf dessen niedrige charakteristische Temperatur ($\Theta = 175^\circ$, bei Cu 315° , bei W 346°) zurückzuführen sein: Vermutlich ist $T = 83^\circ$ noch nicht als „tiefe“ Temperatur für Au anzusehen, so daß dort das T^{-2} -Gesetz noch nicht gilt.

Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, daß das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz bei tiefen Temperaturen nicht mehr gilt¹.

c) Die PEIERLSSchen Umklappprozesse².

40. Die Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht.

a) Unmöglichkeit der Einstellung eines stationären Zustands nach der BLOCHSchen Theorie. Wir haben bisher stillschweigend angenommen, daß die Gitterschwingungen eines Metalls im elektrischen Feld stets im thermischen Gleichgewicht sind, daß also die Anzahl der Quanten, mit denen die Gitterschwingung q angeregt ist, durch das PLANCKSche Gesetz

$$N(q) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (40.1)$$

gegeben ist. In Wirklichkeit ist dies, wie PEIERLS² bemerkt hat, durchaus nicht selbstverständlich, vielmehr müssen infolge der Zusammenstöße mit den Elektronen diejenigen *Gitterwellen*, welche sich *in der Richtung* des elektrischen *Feldes* fortpflanzen, *häufiger* werden und dafür die *in der umgekehrten Richtung* laufenden Wellen *seltener*. Denn durch das elektrische Feld werden zunächst die Elektronen in der Feldrichtung beschleunigt, die Wellenzahl in der Feldrichtung nimmt zu. Um die Elektronen wieder ins thermische Gleichgewicht zu bringen, müssen also wegen der Interferenzbedingung (34.14) entweder Gitterwellen, welche entgegengesetzt zur Feldrichtung laufen, absorbiert oder Gitterwellen, die sich in der Feldrichtung fortpflanzen, emittiert werden. Die Gitterwellen werden also sicher *nicht* im thermischen Gleichgewicht sein, und infolgedessen muß jedenfalls der quantitative Wert des Widerstandes anders ausfallen als nach der Theorie der Ziff. 35 bis 38, wobei noch zu überlegen wäre, ob diese Änderung merklich ist. Aber es passiert noch etwas viel Schlimmeres: Bei allen Zusammenstößen, welche die Interferenzbedingung (34.14) befriedigen, bleibt die Gesamtwellenzahl aller Elektronen und aller Gitterwellen

$$J = \sum f(\xi) \cdot \xi + \sum N(q) \cdot q \quad (40.2)$$

ungeändert: Denn wenn z. B. ein Elektron vom Zustand ξ nach $\xi + q$ übergeht, muß eine Gitterwelle q absorbiert werden, d. h. $f(\xi + q)$ wächst um 1, während $f(\xi)$ und $N(q)$ um 1 abnehmen, J ändert sich also nicht. Andererseits nimmt infolge der Wirkung des elektrischen Feldes J dauernd zu: Das Feld bewirkt ja eine Zunahme der Wellenzahl k_x jedes Elektrons um

$$\frac{dk_x}{dt} = \frac{eF}{\hbar}$$

¹ Dadurch erledigt sich automatisch der Versuch von E. GRÜNEISEN (ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 615), den Wärmewiderstand der Metalle in einen „metallischen“ und einen „nicht-metallischen“ Anteil zu zerlegen. Der metallische Teil sollte sich nach der WIEDEMANN-FRANZschen Beziehung (39.16) aus der elektrischen Leitfähigkeit errechnen, der Rest — d. h. bei tiefen Temperaturen der weitaus überwiegende Teil des Wärmewiderstandes — sollte der nichtmetallische Anteil sein. Da aus der (damals noch nicht geschaffenen) Metalltheorie folgt, daß die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen bei tiefen Temperaturen proportional T^{-2} ist (bei GRÜNEISEN proportional T^{-4}), wird diese Unterscheidung sinnlos (vgl. auch Ziff. 42).

² R. PEIERLS, Ann. d. Phys. Bd. 4, S. 121. 1930; Bd. 5, S. 244. 1930; Bd. 12, S. 154. 1932. Eine Kritik von A. H. WILSON (Proc. Roy. Soc. London Bd. 138, S. 594. 1932) wurde von PEIERLS in der ZS. f. Phys. Bd. 81, S. 697. 1933, widerlegt.

pro Zeiteinheit ($x =$ Feldrichtung); während es auf die Gitterwellen nicht unmittelbar einwirkt: Die Zunahme von J beträgt daher

$$\left(\frac{dJ}{dt}\right)_{\text{Feld}} = \frac{eFn}{\hbar}, \quad (40.3)$$

wo n die Anzahl Elektronen in dem betrachteten Metallstück, z. B. pro Volumeneinheit ist. Da die Stöße keine Änderung von J verursachen, muß J *im elektrischen Feld dauernd zunehmen, d. h. ein stationärer Zustand kann sich überhaupt nicht einstellen, der Widerstand des Metalls ist Null*, so lange wir annehmen, daß alle Stöße die Interferenzbedingung (34.14) erfüllen.

Ein endlicher Widerstand kann also überhaupt nur durch *solche* Stöße zustande kommen, bei denen sich J ändert. Es gibt nun zwei Arten von Stößen, bei denen dies der Fall ist:

1. Zusammenstöße der Gitterwellen untereinander („Gitterstöße“),
2. Zusammenstöße von Elektronen mit Gitterwellen, bei denen nicht die

Interferenzbedingung $\mathfrak{f}' = \mathfrak{f} \pm q$, (34.14)

sondern die etwas kompliziertere Bedingung

$$\mathfrak{f}' = \mathfrak{f} \pm q + 2\pi g \quad (34.14b)$$

erfüllt ist (Umklappprozesse).

Wir untersuchen zunächst, ob und unter welchen Bedingungen die Gitterstöße allein zur Herstellung des stationären Zustands ausreichen bzw. welche Änderung des Widerstands (gegenüber der BLOCHSchen Theorie) sich ergibt, wenn die Gesamtwellenzahl nur durch Gitterstöße geändert wird. Die Umklappprozesse diskutieren wir in Ziff. 41.

b) Stationärer Zustand unter dem Einfluß der Gitterstöße. Die Zusammenstöße der Gitterwellen untereinander¹ wirken im Sinne einer Wiederherstellung des thermischen Gleichgewichts der Gitterwellen. Die Änderung von J , welche sie verursachen, wird proportional der Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht sein. Diese können wir messen durch die Gesamtwellenzahl aller Gitterwellen

$$J_G = \sum qN(q). \quad (40.4)$$

Im Falle thermischen Gleichgewichts wäre $J_G = 0$. Wir können ansetzen

$$\left(\frac{\partial J}{\partial t}\right)_{\text{Gitterstöße}} = \left(\frac{\partial J_G}{\partial t}\right)_{\text{Gitterst}} = -\frac{u_0}{l_G} J_G, \quad (40.5)$$

wo l_G die freie Weglänge der Gitterwellen ist. (40.5) ist nämlich nichts anderes als eine vernünftige Definition von l_G , u_0 ist die Schallgeschwindigkeit. l_G können wir wiederum aus der Wärmeleitfähigkeit des Gitters entnehmen, diese ist²

$$\kappa_G = \frac{1}{3} \gamma u_0 l_G, \quad (40.6)$$

wobei γ die spezifische Wärme pro Volumeneinheit ist. Nun ist uns die Wärmeleitfähigkeit des Metallgitters als solchen nicht bekannt, weil sie von der im allgemeinen viel größeren Wärmeleitfähigkeit der Elektronen überdeckt (und auch gestört, Ziff. 42) wird. Wir werden aber für κ_G die Wärmeleitfähigkeit eines Isolators einsetzen dürfen.

¹ Der Mechanismus dieser Zusammenstöße, der allerdings für uns nicht von Belang ist, ist folgender: Zwei Gitterwellen der Wellenzahlen q_1 und q_2 verlieren je ein Energiequant, eine Welle $q_3 = q_1 + q_2 + 2\pi g$ gewinnt ein Quant. J_G (40.4) ändert sich also um $2\pi g$, g ist ein Vektor im reziproken Gitter. Näheres vgl. R. PEIERLS, Ann. d. Phys. Bd. 3, S. 1055. 1929; M. BORN u. M. GOEPPERT-MAYER, ds. Handb. Kap. 4.

² P. DEBYE, Vorlesungen über die kinetische Theorie usw. Leipzig: B. G. Teubner 1914; L. BRILLOUIN, C. R. Bd. 159, S. 27. 1914; Ann. École Norm. Supér. 1920, S. 445.

Wir können nun J_G aus der Stationaritätsbedingung bestimmen: Die Zunahme von J durch das elektrische Feld (40.3) muß gleich der Abnahme durch die Gitterstöße (40.5) sein. Daraus folgt

$$J_G = \frac{enl_G}{\hbar u_0} F = \frac{3en\kappa_G}{\hbar\gamma u_0^2} F. \quad (40.7)$$

Uns interessiert noch die Verteilungsfunktion der Gitterwellen $N(q)$. Natürlich ist diese durch J_G nicht eindeutig festgelegt. Doch wird man als einfachsten Ansatz wählen:

$$N(q) = N_0 - b \frac{1}{kT} \frac{dN_0}{dx} q_x; \quad N_0 = \frac{1}{e^x - 1}, \quad (40.8)$$

wo $x = \hbar\omega/kT$ ist. Dieser Ansatz entspricht, wie man leicht überlegt, einer von q unabhängigen freien Weglänge l_G und ist dem Ansatz (35.9), (35.17) für die Elektronenverteilung nachgebildet. Die Konstante b steht nun in Beziehung zur Gesamtwellenzahl J_G , es ist

$$J_G = \sum N(q)q_x = -\frac{4\pi}{3} \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{b}{kT} \int q^2 \frac{dN_0}{dx} q^2 dq = \frac{4\pi}{3} \frac{1}{(2\pi)^3} q_0^5 \frac{1}{kT} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^5 J_4 b, \quad (40.9)$$

wenn

$$J_n = \int_0^{\Theta/T} \frac{x^n dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (40.10)$$

definiert wird. Daraus ergibt sich mit Rücksicht auf (36.10) und (35.24)

$$b = \frac{2eFl_G K^3}{J_4 q_0^4} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^4. \quad (40.11)$$

c) Einfluß der Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht auf Elektronenverteilung und Leitfähigkeit. Wir gehen zurück auf Gleichung (34.40), welche die Änderung der Elektronenzahl im Zustand \mathfrak{k} durch Zusammenstöße mit den Gitterwellen angibt, setzen dort aber für $N(q)$ die Verteilung (40.8) anstatt der ungestörten PLANCKSchen Verteilung. Für die Elektronen nehmen wir nach wie vor die Verteilung

$$f(\mathfrak{k}) = f_0(E) - ck_x \frac{df_0}{dE} \quad (40.12)$$

mit konstantem c als stationär an. Dann wird der in (34.40) vorkommende Ausdruck

$$\left. \begin{aligned} & f(k+q)(1-f(\mathfrak{k}))(N(q)+1) - f(\mathfrak{k})(1-f(\mathfrak{k}+q))N(q) \\ & = (c-b)q_x \cdot \frac{1}{(e^x+1)(e^{-(\mathfrak{k}+x)}+1)(e^x-1)} \cdot \frac{1}{kT}. \end{aligned} \right\} \quad (40.13)$$

Wenn die Gitterwellen im thermischen Gleichgewicht sind und die Elektronenverteilung durch die BLOCHSche Verteilungsfunktion

$$f(\mathfrak{k}) = f_0(E) - c_0 k_x \frac{df_0}{dE} \quad (40.12a)$$

gegeben ist, so steht in (40.13) c_0 an Stelle von $c-b$. [Entsprechendes gilt für den zweiten in (34.40) eingehenden Ausdruck, in welchem $\mathfrak{k}-q$ statt $\mathfrak{k}+q$ steht.] Es muß folglich gelten

$$c-b = c_0. \quad (40.14)$$

Der Einfluß der Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht auf die Elektronenverteilung wird also bestimmt durch das Verhältnis

$$\frac{b}{c_0} = \lambda, \quad (40.15)$$

und es ist

$$c = c_0(1 + \lambda) \quad (40.14a)$$

und entsprechend die Leitfähigkeit

$$\sigma = \sigma_0(1 + \lambda), \quad (40.16)$$

wo σ_0 die nach der BLOCHSchen Theorie berechnete Leitfähigkeit ist.

Ist $\lambda \ll 1$, so gilt also annähernd die BLOCHSche Theorie, während $\lambda \gg 1$ eine starke Abweichung von der BLOCHSchen Theorie anzeigt. λ ist ein Maß für die Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht.

d) Gültigkeitsgrenzen der BLOCHSchen Theorie. Um die Größe λ auszurechnen, drücken wir c_0 durch die freie Weglänge der Elektronen l_E aus: Es ist nach (36.8)

$$c_0 = \frac{eFl_E}{K}. \quad (40.17)$$

Aus (40.11), (40.17) ergibt sich nun die gesuchte Größe

$$\lambda = \frac{b}{c_0} = 2 \frac{l_G}{l_E} \left(\frac{K}{q_0} \right)^4 \left(\frac{\Theta}{T} \right)^4 \frac{1}{J_4}. \quad (40.18)$$

Nun ist für Atome mit einem Valenzelektron $K = 2^{-1/3} q_0$, also

$$\lambda = 2^{-1/3} \frac{l_G}{l_E} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^4 \frac{1}{J_4}. \quad (40.18a)$$

Wir berechnen zunächst λ für Zimmertemperatur. Dort ist ($T \gg \Theta$)

$$J_4 = \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} = \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^3.$$

l_E berechnet sich aus der Leitfähigkeit, z. B. ist für Gold

$$\sigma = 6,4 \cdot 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} = 6,4 \cdot 10^5 \cdot 9 \cdot 10^{11} \text{ e.s. E.} = 5,76 \cdot 10^{17} \text{ e.s. E.},$$

$$n = L \cdot \frac{e}{A} = 6,06 \cdot 10^{23} \cdot \frac{19,3}{197} = 5,95 \cdot 10^{22},$$

$$K = 2\pi \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{1/3} = 1,21 \cdot 10^8,$$

also

$$l_E = \frac{\sigma \hbar K}{e^2 n} = \frac{5,76 \cdot 10^{17} \cdot 1,04 \cdot 10^{-27} \cdot 1,21 \cdot 10^8}{(4,77)^2 10^{-20} \cdot 5,95 \cdot 10^{22}} = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}.$$

Zur Bestimmung von l_G benutzen wir die Wärmeleitfähigkeit von NaCl

$$\kappa = 0,023 \text{ cal/grad cm sec}.$$

Die spezifische Wärme pro Volumeinheit in der entsprechenden Einheit ist

$$\gamma = 0,225 \text{ cal/grad cm}^3,$$

die Schallgeschwindigkeit $u_0 \approx 4,0 \cdot 10^5 \text{ cm/sec}^*$, also

$$l_G = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}.$$

Daraus folgt, da für Gold $\Theta = 175^\circ$, $T = 290^\circ$ ist

$$\lambda = 2^{-1/3} \cdot 3 \frac{7,5 \cdot 10^{-7}}{5,3 \cdot 10^{-6}} \cdot \frac{175}{290} = 0,21. \quad (40.19)$$

Die Abweichung vom thermischen Gleichgewicht ist also bei Zimmertemperatur ziemlich klein. Die Zusammenstöße der Gitterwellen untereinander stellen fünfmal rascher das thermische Gleichgewicht wieder her, als die Zusammenstöße zwischen

* Berechnet aus mittlerem Elastizitätsmodul (3500 kg/cm) und Dichte (2,17).

Gitter und Elektronen es zerstören. Damit ist für hohe Temperaturen die BLOCHsche Theorie gerechtfertigt¹.

Ganz anders bei *tiefen* Temperaturen. Um die Verhältnisse für diesen Fall zu untersuchen, führen wir bei allen Größen, wo sie uns bekannt ist, die Temperaturabhängigkeit explizit ein. Es ist bis auf temperaturabhängige Faktoren

$$\gamma \propto \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 J_4, \quad \sigma \propto \left(\frac{\Theta}{T}\right)^5 \frac{1}{J_5},$$

also

$$\lambda \propto \frac{\kappa}{\gamma\sigma} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^4 \frac{1}{J_4} \propto \kappa \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{J_5}{J_4^2}. \quad (40.20)$$

Bei hohen Temperaturen ist nun $\frac{J_5}{J_4^2} = \frac{9}{4} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2$,

bei tiefen Temperaturen $\frac{J_5}{J_4^2} = \frac{124}{26^2} = 0,18$.

Bei hohen Temperaturen wird also λ proportional zur Wärmeleitfähigkeit κ , während bei tiefen Temperaturen noch ein Faktor $(\Theta/T)^2$ hinzutritt. Nun ist bei hohen Temperaturen sowohl nach der Theorie² wie experimentell³ die Wärmeleitfähigkeit κ von *Isolatoren*, die uns hier interessiert, umgekehrt proportional der absoluten Temperatur, steigt also nach tiefen Temperaturen an. Dieser Anstieg wird noch steiler, wenn man zu Temperaturen weit unterhalb der charakteristischen Temperatur Θ kommt: Nach PEIERLS (l. c.) wächst dann κ wie $e^{\Theta/2T}$. Unser λ steigt dann nochmals um den Faktor $(\Theta/T)^2$ steiler an⁴, so daß man mit Sicherheit behaupten kann, daß bei tiefen Temperaturen λ sehr groß wird: Die Gitterstöße genügen dann keineswegs mehr, um das thermische Gleichgewicht der Gitterwellen wiederherzustellen, die Leitfähigkeit ist (bei Vernachlässigung der Umklappprozesse, Ziff. 41) vielmal *größer* als nach unseren Berechnungen in Ziff. 37, 38.

Es erhebt sich die Frage, bis zu welchen Temperaturen herunter die BLOCHsche Theorie ungefähr gültig bleibt: Der Faktor $(\Theta/T)^2 J_5/J_4^2$ in (40.20) steigt zunächst sehr langsam, solange die Temperatur noch nicht *sehr* stark die charakteristische Temperatur unterschreitet: Er beträgt z. B. für $T = \frac{1}{3}\Theta$ erst das $1\frac{1}{2}$ fache seines Wertes für $T = \infty$. Der Hauptanstieg der Größe λ wird also durch die Wärmeleitfähigkeit geliefert. Wenn man z. B. verlangt, daß λ nicht größer als 1 werden soll (also die Leitfähigkeit nicht mehr als doppelt so groß wie bei BLOCH), so darf κ etwa [vgl. (40.19)] auf das 5fache seines Wertes bei Zimmertemperatur steigen. Die Voraussetzungen der BLOCHschen Theorie sind also vermutlich bestenfalls bis zu Temperaturen von etwa 50° abs. erfüllt. Dabei ist zwar zu berücksichtigen, daß unsere quantitative Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit leicht um einen Faktor 10 verkehrt sein kann. Durch diese Unsicherheit wird aber die kritische Temperatur, bei der die BLOCHsche Theorie ihre Gültigkeit verliert, nicht wesentlich beeinflußt. Sollte der Absolutwert der Wärmeleitfähigkeit des Gitters bei Gold selbst zehnmals kleiner sein als wir abschätzten, so

¹ Es wäre allerdings denkbar, daß die kleine Erhöhung der Leitfähigkeit von ca. 20% bei Zimmertemperatur wirklich reell ist, um dann bei noch höherer Temperatur zu verschwinden. Dies würde zur Folge haben, daß der Anstieg des Widerstands mit der Temperatur auch noch bei Zimmertemperatur etwas steiler erfolgt als proportional T , was ja tatsächlich beobachtet ist. Allerdings kann dieser steilere Anstieg auch ohne Zuhilfenahme der Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht erklärt werden (vgl. Anm. S. 523).

² R. PEIERLS, Ann. d. Phys. Bd. 3, S. 1055. 1929.

³ A. EUCKEN u. G. KUHN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 134, S. 193. 1928.

⁴ Daher ist es für unser Resultat gleichgültig, ob der Anstieg der Wärmeleitfähigkeit etwa durch Gitterstörungen auf Proportionalität mit Θ/T verlangsamt wird (vgl. PEIERLS, l. c.).

würde die „kritische“ Temperatur immer noch bloß von ca. 50 auf 25 bis 30° herabgesetzt werden, weil bei tiefen Temperaturen die Wärmeleitfähigkeit des Gitters so außerordentlich stark von der Temperatur abhängt.

Nach der in diesem Abschnitt entwickelten Theorie müßte die elektrische Leitfähigkeit — genau wie die Wärmeleitfähigkeit von Isolatoren — bei tiefen Temperaturen exponentiell ansteigen [wie $e^{\Theta/2T}$ statt wie $(\Theta/T)^5$]. Dies wird durch die im nächsten Abschnitt zu besprechenden PEIERLSschen Umklappprozesse verhindert. Es scheint uns aber nach den Darlegungen dieses Abschnitts keinerlei Zweifel zu unterliegen, daß diese Prozesse für den Widerstand bei tiefen Temperaturen ganz wesentlich sind, im Gegensatz z. B. zu NORDHEIM¹, der dies noch bezweifelte². Andererseits ist es befriedigend, daß bei hohen Temperaturen die BLOCHsche Theorie in Gültigkeit bleibt und damit auch das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz, das bei Berücksichtigung der Umklappprozesse *nicht* erfüllt sein würde³.

41. Die Umklappprozesse. a) Natur der Prozesse. Wir haben nun den zweiten Typ der in Ziff. 40a erwähnten Prozesse zu untersuchen, bei denen sich die Gesamtwellenzahl J ändert, das sind die Zusammenstöße von Elektronen und Gitterwellen, bei denen statt der Interferenzbedingung (34.14) die Bedingung (34.14b)

$$\mathfrak{k}' = \mathfrak{k} + q + 2\pi g \quad (41.1)$$

erfüllt ist, wobei g ein Gittervektor des reziproken Gitters ist [Definition siehe (8.7a)]. Wir nennen diese Stöße mit PEIERLS *Umklappprozesse*.

Die Bezeichnung soll andeuten, daß beim Stoß die Richtung des Ausbreitungsvektors \mathfrak{k} sich beinahe umkehrt, insbesondere, wenn die Wellenzahl q der Gitterwelle klein ist⁴. Das liegt daran, daß \mathfrak{k} , \mathfrak{k}' und q die Bedingungen

$$|(\mathfrak{k} a_i)| < \pi, \quad |(\mathfrak{k}' a_i)| < \pi, \quad |(q a_i)| < \pi, \quad (i = 1, 2, 3, \quad a_i = \text{Gitterachsen}) \quad (41.2)$$

erfüllen müssen („reduzierte“ Ausbreitungsvektoren!). Ist nun z. B. $g = \mathfrak{b}_1$ (reziproke Gitterachse), so muß

$$(\mathfrak{k} a_1) < 0, \quad (q a_1) < 0, \quad (\mathfrak{k}' a_1) > 0 \quad (41.3)$$

sein, und speziell für kleine q muß noch weitergehend

$$(\mathfrak{k} a_1) \approx -(\mathfrak{k}' a_1) \approx -\pi \quad (41.3a)$$

gelten: Durch Zusammenstoß eines nach links laufenden Elektrons \mathfrak{k} und einer nach links laufenden Gitterwelle q entsteht also [nach (41.3)] ein nach rechts laufendes Elektron \mathfrak{k}' , und im Spezialfall kleiner q geht der Ausbreitungsvektor des Elektrons nach dem Stoß annähernd durch Spiegelung an der Gitterebene aus dem vor dem Stoß hervor: Wir haben dann ein reines Umklappen.

Beim Umklappprozeß ändert sich die Gesamtwellenzahl J um $2\pi g$, also sehr beträchtlich. Es sieht auf den ersten Blick so aus, als ob sich auch der Zustand des beteiligten Elektrons sehr erheblich änderte. Das ist aber (bei kleinen q)

¹ L. NORDHEIM, l. c. S. 643. Allerdings war NORDHEIM noch nicht bekannt, daß auch bei Berücksichtigung der Umklappprozesse — wie bei BLOCH — $\sigma \propto T^{-5}$ wird.

² Dies tat auch L. BRILLOUIN (Quantenstatistik S. 522). Er behauptet, daß es gar nichts ausmacht, daß J [vgl. (40.2)] sich bei Zusammenstößen nicht ändert, weil $J_{el} = \sum f(\mathfrak{k}) \mathfrak{k}$ nicht dem elektrischen Strom proportional sei. In Wirklichkeit ist das Bestehen einer einfachen Beziehung zwischen Strom und Gesamtwellenzahl belanglos: Es kommt nur darauf an, daß sich ohne Gitterstöße und Umklappprozesse keinerlei stationärer Zustand einstellen kann. A. H. WILSON kommt zu dem falschen Resultat, daß das Gleichgewicht der Gitterwellen durch ein elektrisches Feld nicht gestört wird, indem er statt der fortschreitenden Gitterwellen, die wir in Ziff. 32 einführten, stehende Wellen benutzt. Er läßt aber außer acht, daß zwischen diesen stehenden Wellen im elektrischen Feld Phasenbeziehungen auftreten, wie PEIERLS (ZS. f. Phys. Bd. 81, S. 697. 1933) bemerkt hat.

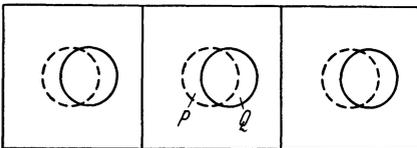
³ R. PEIERLS, Ann. d. Phys. Bd. 4, S. 145. 1930.

⁴ Dies ist der uns am meisten interessierende Fall, weil die Umklappprozesse nur bei tiefen Temperaturen wichtig sind.

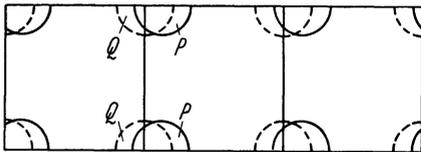
nicht der Fall: Denn in diesem Falle muß nach (41.3 a) der Ausbreitungsvektor sowohl vor wie nach dem Stoß sehr nahe die BRAGG'sche Reflexionsbedingung (für Reflexion an der Gitterebene g) erfüllen. Infolgedessen sind die den Zuständen \mathfrak{k} , \mathfrak{k}' entsprechenden Eigenfunktionen keine fortschreitenden, sondern beinahe stehende Wellen, die annähernd gegeben sind durch [vgl. (11.26)]

$$\begin{aligned} \psi_{\mathfrak{k}} &\approx e^{i(\mathfrak{k} \cdot \mathbf{r})} + e^{i(\mathfrak{k} + 2\pi g, \mathbf{r})}, \\ \psi_{\mathfrak{k}'} &\approx e^{i(\mathfrak{k}' \cdot \mathbf{r})} + e^{i(\mathfrak{k}' - 2\pi g, \mathbf{r})}, \end{aligned}$$

so daß wegen (41.1) $\psi_{\mathfrak{k}'}$ sehr nahezu gleich $\psi_{\mathfrak{k}}$ ist. Bei kleiner Wellenzahl der Gitterwelle unterscheiden sich also Anfangs- und Endzustand des Elektrons nur wenig, bei Umklappprozessen genau so wie bei den „normalen“ Stößen, die die Interferenzbedingung (34.14) erfüllen. Die Umklappprozesse unterscheiden sich prinzipiell in nichts von den normalen Stößen¹, der Unterschied wird nur künstlich dadurch hereingebracht, daß wir stets reduzierte Ausbreitungsvektoren benutzen. Dies ist für die Diskussion der Umklappprozesse, wie wir sehen, unzweckmäßig:



a) Kleine Energie. Die Energiefläche berührt die Oberfläche des Elementarkubus des reziproken Gitters nicht.



b) Große Energie

Abb. 51 a und b. Gestrichelt: Flächen konstanter Energie im reziproken Gitter. Ausgezogen: Verschiebung der Elektronen, die sich auf der gezeichneten Energiefläche befinden, unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes. (Nach R. PEIERLS.)

Vielmehr soll man sich daran erinnern, daß man einem bestimmten Elektronenzustand statt des Ausbreitungsvektors \mathfrak{k} genau so gut jeden Vektor $\mathfrak{k} + 2\pi g$ zuordnen kann, wo g ein beliebiger Gittervektor im reziproken Gitter ist. Der Elektronenzustand wird dann im reziproken Gitter nicht, wie bisher, durch einen Punkt, sondern durch ein ganzes Gitter von Punkten dargestellt, und die Flächen $E = \text{konst.}$ sind nicht auf die erste Elementarzelle beschränkt, sondern wiederholen sich im ganzen reziproken Gitter², wie dies in Abb. 51 für einen zweidimensionalen Fall dargestellt ist. In dieser Darstellung geht das Elektron beim Zusammenstoß mit einer langwelligen Gitterwelle stets von einem Punkt \mathfrak{k} zu

einem nahe benachbarten Punkt \mathfrak{k}' über, und die Umklappprozesse unterscheiden sich von den normalen Stößen nur dadurch, daß die Verbindungslinie $\mathfrak{k}\mathfrak{k}'$ zufällig die in keiner Weise ausgezeichnete Ebene ($\mathfrak{k}\alpha_1 = \pi$ (oder eine ähnliche Ebene) schneidet.

b) Bedingungen für die Herstellung des stationären Zustands. Die Abb. 51 ist sehr brauchbar, um zu diskutieren, unter welchen Umständen bei tiefen Temperaturen die Umklappprozesse im Verein mit den normalen Stößen einen stationären Zustand herzustellen vermögen. Wir schließen uns dabei eng an PEIERLS³ an und betrachten zunächst einen zweidimensionalen Fall: Dann kann die Kurve $E = \zeta$ entweder den Nullpunkt des reziproken Gitters umschließen, wie dies in Abb. 51a gezeichnet ist. Dies wird der Fall sein, wenn nur wenige

¹ Es ist daher ganz abwegig, wenn L. BRILLOUIN [Quantenstatistik, S. 329, Formel (138)] für Umklappprozesse eine völlig andere (viel größere) Wahrscheinlichkeit annimmt als für „normale“ Stöße (vgl. den bei BRILLOUIN S. 517 zitierten Brief von PEIERLS).

² Wir beziehen uns bei unseren Überlegungen stets auf die Energieflächen eines Energiebandes. Unsere Energiefläche, die sich über das ganze reziproke Gitter erstreckt, hat also nichts zu tun mit der in Ziff. 11f besprochenen BRILLOUIN'schen Darstellung, in der gleichfalls das ganze reziproke Gitter von Energieflächen ausgefüllt war, aber jedem Elementarbereich ein anderes Energieband zugeordnet wurde.

³ R. PEIERLS, I. c., insbesondere Ann. d. Phys. Bd. 12.

Valenzelektronen vorhanden sind (im Vergleich zu den verfügbaren Zuständen im Energieband). Im umgekehrten Fall, bei nahezu vollen Energiebändern, wird die Kurve $E = \zeta$ die Eckpunkte der Elementarzelle des reziproken Gitters umschließen (Abb. 51b). Legen wir nun ein elektrisches Feld an, so wird auf jeden Fall die ganze Elektronenverteilung in der Feldrichtung verschoben¹. Das hat den gleichen Effekt, wie wenn Elektronen von den in den Abbildungen mit P bezeichneten Gebieten nach den Gebieten Q gebracht werden. Zur Wiederherstellung des thermischen Gleichgewichts werden im Fall a ausschließlich nach links laufende, im Fall b ausschließlich nach rechts laufende Gitterwellen verbraucht². In beiden Fällen wird sich die Verteilung sowohl der Gitterwellen wie der Elektronen mehr und mehr vom thermischen Gleichgewicht entfernen, ein stationärer Zustand kann sich nicht einstellen. Die Leitfähigkeit zweidimensionaler Metalle würde also bei tiefen Temperaturen exponentiell ansteigen.

Im dreidimensionalen Fall hat dagegen die Energiefläche $E = \zeta$ im allgemeinen etwa die in Abb. 23b, 25c dargestellte Form: Sie ist mehrfach zusammenhängend, und ihre Querschnitte parallel zu einer Gitterebene haben teils die Form Abb. 51a, teils die Form Abb. 51b: Durch Zusammenstöße mit den Elektronen der Ebene $k_y = 0$ entstehen Gitterwellen, die sich nach links fortpflanzen ($q_x < 0$), denn der Schnitt der Energiefläche mit dieser Ebene hat die Form der Abb. 51b, bei Zusammenstößen mit Elektronen $k_y = \pi/a$ (Schnitt der Energiefläche von der Form der Abb. 51a) werden sie verbraucht. Es dürfte daher im allgemeinen zur Einstellung eines stationären Zustands kommen³.

c) Das Widerstandsgesetz bei tiefen Temperaturen. Nachdem wir nun wissen, daß durch die Umklappprozesse ein stationärer Zustand zustande gebracht werden kann, wollen wir die stationäre Verteilung und den entsprechenden Strom für tiefe Temperaturen berechnen. Dies wird allerdings nicht quantitativ möglich sein, aber immerhin werden wir die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit erschließen können.

Die Verteilungsfunktionen setzen wir an

$$\left. \begin{aligned} f(\xi) &= f_0 - \frac{df_0}{dE} \chi(\xi), \\ N(q) &= \frac{1}{e^x - 1} + \frac{1}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \cdot \frac{1}{kT} \psi(q). \end{aligned} \right\} \quad (41.4)$$

Dann lauten die Stationaritätsbedingungen [vgl. (34.40)]

$$\left. \begin{aligned} kT \left(\frac{\partial f(\xi)}{\partial t} \right)_{\text{Stöße}} &= \frac{2G^{-3}C^2}{9M\hbar} \sum_q \frac{q^2}{\omega_q} \left\{ \Omega(E_{t+q} - E_t - \hbar\omega) \cdot \frac{1}{(e^{-x} + 1)(e^x + 1)(e^x - 1)} \right. \\ &\quad \cdot [\chi(\xi + q) - \chi(\xi) - \psi(q)] + \Omega(E_{t-q} - E_t + \hbar\omega) \cdot \frac{1}{(e^{-x} + 1)(e^x + 1)(e^x - 1)} \\ &\quad \left. \cdot [\chi(\xi - q) - \chi(\xi) + \psi(q)] \right\} = - \frac{eF}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x} \cdot \frac{1}{(e^x + 1)(e^{-x} + 1)}, \end{aligned} \right\} \quad (41.5)$$

$$\left. \begin{aligned} kT \frac{\partial N(q)}{\partial t} &= \frac{2G^{-3}C^2}{9M\hbar} \sum_t \frac{q^2}{\omega_q} \Omega(E_{t+q} - E_t - \hbar\omega) \frac{1}{(e^x + 1)(e^{-x} + 1)(e^x - 1)} [\chi(\xi + q) \\ &\quad - \chi(\xi) - \psi(q)] = 0. \end{aligned} \right\} \quad (41.6)$$

¹ „Verschiebung“ usw. bezieht sich stets auf die Punkte, welche die Elektronenzustände im reziproken Gitter darstellen, nicht etwa auf den gewöhnlichen Raum.

² Wenigstens bei tiefen Temperaturen, wo nur lange Wellen angeregt sind. Kurze Wellen können auch, wenn sie umgekehrt laufen, zur Wiederherstellung des Gleichgewichts beitragen.

³ Allerdings muß man genau genommen etwas mehr verlangen: Eine bestimmte Gitterwelle q kann nicht mit einem beliebigen Elektron in Wechselwirkung treten, weil gleichzeitig Energiesatz und Interferenzbedingung erfüllt sein müssen, also $E(\xi + q) = E(\xi) + \hbar\omega q$ sein muß. Das ist (bei langen Gitterwellen) gleichbedeutend damit, daß q Tangente an die Fläche $E = \text{konst.}$ im Punkte ξ sein muß. Die Punkte, für welche dies der Fall ist, liegen

Das sind genau die gleichen Formeln wie früher: Nur wird jetzt zugelassen, daß $\mathfrak{f} \pm q$ (jedoch nicht \mathfrak{f} !) kein „reduzierter“ Ausbreitungsvektor ist, daß vielmehr der Endpunkt dieses Vektors außerhalb der ersten Elementarzelle des reziproken Gitters fallen kann. Im Zusammenhang damit ist

$$\chi(\mathfrak{f}) = \chi(\mathfrak{f} - 2\pi q) \quad (41.7)$$

zu fordern, und schließlich darf nicht mehr angenommen werden, daß E nur von $|\mathfrak{f}|$ abhängt, daß also die Fläche $E = \text{konst.}$ im Wellenzahlraum Kugelform hat.

In gleicher Weise wie in Ziff. 35 führen wir zur Behandlung der Gleichung (41.5) Polarkoordinaten im q -Raum mit $\text{grad}E$ (genommen an der Stelle \mathfrak{f}) als Achse ein, durch Integration über ϑ tritt dann an die Stelle der Ω -Faktoren

$$\frac{2\pi \hbar^3}{q |\text{grad}E|}.$$

Die erste eckige Klammer von (41.5) (plus zugehörige Faktoren) geht damit über in

$$\dots \int_0^\infty \frac{q^2 dq}{e^{\varepsilon} - 1} \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{1}{(e^{\varepsilon} + 1)(e^{-\varepsilon - x} + 1)} [\chi(\mathfrak{f} + q) - \chi(\mathfrak{f}) - \psi(q)]. \quad (41.8)$$

Es liegt nahe, $\chi(\mathfrak{f} + q)$ nach Potenzen von q zu entwickeln, da diese Größe bei tiefen Temperaturen klein ist. Das ist allerdings nicht unmittelbar möglich, da χ von der Energie sehr stark abhängt (wie übrigens bereits die entsprechende BLOCHSche Verteilungsfunktion, wenn man dort nicht bloß die höchste Potenz in ∂/T berücksichtigt [vgl. Ziff. 37]). Jedoch kann man in der Umgebung von \mathfrak{f} im Wellenzahlraum orthogonale, krummlinige Koordinaten u, v, w einführen: w möge in der Richtung des $\text{grad}E$ liegen, während u und v Koordinaten auf der Energiefläche sind: Dann wird χ von u und v nicht stark abhängen¹ und wir können entwickeln:

$$\chi(\mathfrak{f} + q) = \chi_0(\varepsilon + x) + q_u \left(\frac{\partial \chi}{\partial u} \right)_{\varepsilon+x} + q_v \left(\frac{\partial \chi}{\partial v} \right)_{\varepsilon+x} + \frac{1}{2} q_u^2 \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial u^2} \right)_{\varepsilon+x} + \frac{1}{2} q_v^2 \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial v^2} \right)_{\varepsilon+x} + q_u q_v \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial u \partial v} \right)_{\varepsilon+x} + \dots \quad (41.9)$$

Man kann nun zeigen, daß χ_0 — genau wie in der BLOCHSchen Theorie — von ε unabhängig sein muß. Dann folgt weiter aus (41.6), daß $\psi(q)$ kein von q unabhängiges Glied enthält:

$$\psi(q) = \alpha_1 q_u + \alpha_2 q_v + \alpha_3 q_w + \beta_{11} q_u^2 + \dots \quad (41.10)$$

Setzt man (41.9) und (41.10) in (41.8) ein, so fallen die Glieder mit q_u, q_v und $q_u q_v$ bei Integration über φ fort. Die eckige Klammer wird daher proportional mit q^2 , und wegen

$$q = q_0 \cdot \frac{T}{\Theta} \cdot x$$

wird das Integral (41.8) — und ebenso der nicht hingeschriebene zweite Bestandteil von (41.5), also die gesamte Änderung von $f(\mathfrak{f})$ durch Stöße — proportional mit $(T/\Theta)^5 \cdot \chi$.

Da die rechte Seite der Stationaritätsbedingung (41.5) von T nicht abhängt, wird also χ und damit die Leitfähigkeit proportional T^{-5} , genau wie in der BLOCHSchen Theorie. Der Proportionalitätsfaktor wird aber ein anderer, und zwar wird die Leitfähigkeit aller Wahrscheinlichkeit nach *größer* als bei BLOCH,

auf einer oder zwei Kurven auf der Fläche $E = \text{konst.}$ Ist die Energiefläche z. B. eine Kugel, so ist nur *eine* derartige Kurve vorhanden, nämlich der größte Kugelkreis, der auf q senkrecht steht. In diesem Fall ist die Einstellung eines stationären Zustands, wie wir wissen, unmöglich. Es scheint nun für die Erzielung eines endlichen Wertes der Verteilungsfunktion $N(q)$ notwendig zu sein, daß *zwei* Kurven existieren, auf welchen q Tangente an die Fläche $E = \text{konst.}$ ist. Diese Bedingung scheint erfüllt zu sein, wenn die Energiefläche mehrfach zusammenhängend ist. Doch ist uns ein allgemeiner Beweis nicht gelungen, und wir halten es für notwendig, weiter zu untersuchen, ob wirklich der mehrfache Zusammenhang der Energiefläche für die Einstellung des stationären Zustands hinreichend ist.

¹ Es wird sich um seine eigene Größenordnung ändern, wenn man an den entgegengesetzten Punkt der Energiefläche geht, dagegen nur um Beträge der relativen Größenordnung T/Θ , wenn man von \mathfrak{f} nach dem Punkt geht, welcher durch Projektion des Punktes $\mathfrak{f} + q$ auf die Fläche $E = E(\mathfrak{f})$ entsteht, also die gleichen Koordinaten u und v hat wie der Punkt $\mathfrak{f} + q$.

weil die Abweichung der Gitterwellen vom statistischen Gleichgewicht jedenfalls die Einstellung des Gleichgewichts der Elektronenwellen *erschwert* (vgl. Ziff. 40). Es erscheint daher nicht recht verständlich, daß sich aus der BLOCH-Schen Theorie das Verhältnis der Leitfähigkeiten bei hohen und bei tiefen Temperaturen in so guter Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt. Höchstens könnte man daran denken, daß die Zusammenstöße des Elektrons mit langen Gitterwellen a priori relativ häufiger sind als mit kurzen (vgl. Ziff. 34f), und daß hierdurch der Widerstand bei tiefen Temperaturen wieder erhöht wird.

42. Der Einfluß der Gitterwellen auf die Wärmeleitung. a) Einfluß auf die Verteilungsfunktion der Elektronen. Im Gegensatz zur *elektrischen* Leitung stellt sich bei der Wärmeleitung, d. h. bei Vorhandensein eines Temperaturgradienten, stets automatisch ein stationärer Zustand ein, auch *ohne* Berücksichtigung von Umklappprozessen, Gitterstößen usw. Dafür sorgt schon die Zusatzbedingung, daß der elektrische Strom verschwinden muß. Wir dürfen daher hier die Umklappprozesse vernachlässigen (da sie doch nur einen kleinen Bruchteil aller Stöße ausmachen) und die Energieflächen $E(\mathbf{f})$ der Elektronen kugelförmig annehmen. Die Gitterstöße dürfen allerdings nicht vernachlässigt werden, da sie bei hohen Temperaturen die Verteilungsfunktion der Gitterwellen wesentlich bestimmen.

Wenn E nur von K , nicht von der Richtung des Ausbreitungsvektors abhängt, dürfen wir den gewohnten Ansatz machen

$$\left. \begin{aligned} f(\mathbf{f}) &= f_0 - \frac{df_0}{dE} c(\varepsilon) \hbar x = \frac{1}{e^\varepsilon + 1} + c(\varepsilon) \frac{1}{\hbar T} \frac{1}{(e^\varepsilon + 1)(e^{-\varepsilon} + 1)} \hbar x, \\ N(q) &= \frac{1}{e^x - 1} + b(x) \cdot \frac{1}{\hbar T} \frac{1}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} q_x. \end{aligned} \right\} \quad (42.1)$$

Dann lautet die Stationaritätsbedingung für $f(\mathbf{f})$ [vgl. (39.5)]

$$\left. \begin{aligned} &\int_0^{q_0} \frac{q^2 dq}{e^x - 1} \left\{ \left[\left(1 - \frac{q^2}{2K^2} \right) c(\varepsilon + x) - c(\varepsilon) + \frac{q^2}{2K^2} b(x) \right] \frac{e^\varepsilon + 1}{e^\varepsilon + e^{-x}} \right. \\ &+ \left. \left[\left(1 - \frac{q^2}{2K^2} \right) c(\varepsilon - x) - c(\varepsilon) + \frac{q^2}{2K^2} b(x) \right] \frac{e^{-\varepsilon} + 1}{e^{-\varepsilon} + e^{-x}} \right\} \\ &= \frac{9\pi M u_0}{\hbar C^2 \Omega_0 K} \left(\frac{dE}{dK} \right)^2 \left[\left(\hbar \varepsilon + \frac{\partial \zeta}{\partial T} \right) \frac{dT}{dx} - eF \right]. \end{aligned} \right\} \quad (42.2)$$

Die Glieder mit $b(x)$ bringen wir auf die rechte Seite: $b(x)$ ist nun multipliziert mit einer geraden Funktion von ε , auf der rechten Seite kommt also eine in ε *gerade* Störungsfunktion

$$B = - \frac{1}{2K^2} \cdot \int_0^{q_0} \frac{q^2 dq}{e^x - 1} b(x) \left(\frac{e^\varepsilon + 1}{e^\varepsilon + e^{-x}} + \frac{e^{-\varepsilon} + 1}{e^{-\varepsilon} + e^{-x}} \right) \quad (42.3)$$

hinzu. Wenn wir c wie in (39.6) wieder in einen „beinahe geraden“ Bestandteil c_1 und einen „beinahe ungeraden“ c_2 zerlegen, so ändert sich also gegenüber Ziff. 39 nur die Integralgleichung für c_1 . c_1 spielt aber dank dem Verschwinden des elektrischen Stroms *keine* Rolle bei der Wärmeleitfähigkeit, sondern nur c_2 . Infolgedessen bleibt die Wärmeleitung, soweit sie von den *Elektronen* herrührt, von der Mitberücksichtigung der Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht *unbeeinflusst*.

b) Verteilungsfunktion der Gitterwellen. Es tritt aber der Wärmestrom hinzu, der von den Gitterwellen selbst transportiert wird. Zu seiner Bestimmung brauchen wir die Verteilungsfunktion $N(q)$. Diese wird beeinflusst

1. durch den Temperaturgradienten: Da $u_0 \frac{q_x}{q}$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle in der Richtung x des Temperaturgefälles ist, wird die Verteilungsfunktion in der Zeiteinheit geändert um

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t} \right)_{\text{Temp}} = - \frac{dN}{dx} u_x = - \frac{dN}{dT} \cdot \frac{dT}{dx} u_0 \frac{q_x}{q}; \quad (42.4)$$

2. durch Zusammenstöße der Gitterwellen untereinander. Ist l_g die freie Weglänge der Wellen gegenüber solchen Stößen, so gilt

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t} \right)_{\text{Gitter}} = - \frac{u_0}{l_g} [N(q) - N_0(q)] = - \frac{u_0}{l_g} \frac{1}{\hbar T} \frac{b(x)}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} q_x; \quad (42.5)$$

3. durch Zusammenstöße mit den Elektronen. Nach Ziff. 34 ist der Überschuß der Emissions- über die Absorptionsprozesse

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{\text{Elektronen}} &= \frac{2C^2}{9M\hbar} G^{-3} \frac{q^2}{\omega_q} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\mathfrak{k}} \Omega(E_{\mathfrak{k}+q} - E_{\mathfrak{k}} - \hbar\omega) [f(\mathfrak{k}+q)(1-f(\mathfrak{k})) (N(q)+1) \\ &\quad - f(\mathfrak{k})(1-f(\mathfrak{k}+q))N(q)]. \end{aligned} \right\} \quad (42.6)$$

Die eckige Klammer wird wegen (42.1) und dem Energiesatz

$$[(k_x + q_x)c(\varepsilon + x) - k_x c(\varepsilon) - q_x b(x)] \frac{1}{(e^\varepsilon + 1)(e^{-\varepsilon-x} + 1)(e^x - 1)} \cdot \frac{1}{\hbar T}.$$

Die Summation über \mathfrak{k} ersetzen wir durch ein Integral über $\left(\frac{G}{2\pi}\right)^3 \cdot \Omega_0 \cdot 2 \cdot dk_x dk_y dk_z$ (Faktor 2 wegen des Spins). Im \mathfrak{k} -Raum führen wir Polarkoordinaten mit q als Achse ein. Integration über ϑ liefert analog zu (35.6) anstatt des Faktors $\frac{\partial}{\partial t} \Omega$:

$$\frac{2\pi\hbar}{q(dE/dK)}.$$

Zur Integration über φ schreiben wir

$$k_x = K \cos \vartheta' = K (\cos \Theta \cos \vartheta + \sin \Theta \sin \vartheta \cos \varphi),$$

Θ = Winkel zwischen q und x , ϑ zwischen \mathfrak{k} und q , ϑ' zwischen \mathfrak{k} und x . Bei der Mittelung über φ fällt das zweite Glied fort, und es wird

$$\bar{k}_x = K \frac{q_x}{q} \cos \vartheta = -\frac{q_x}{q} K \frac{q}{2K} = -\frac{1}{2} q_x$$

[vgl. (35.14a)]. Damit ergibt sich

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{\text{Elektronen}} = \frac{2C^2 \Omega_0 q_x}{9\pi M u_0 (dE/dK) (e^x - 1) \hbar T} \int_0^\infty \frac{K^2 dK}{(e^\varepsilon + 1)(e^{-\varepsilon-x} + 1)} \left\{ \frac{1}{2} c(\varepsilon+x) + \frac{1}{2} c(\varepsilon) - b(x) \right\}. \quad (42.7)$$

Statt dK führen wir $d\varepsilon$ ein und setzen im Integral (erste Näherung) für K und dE/dK ihre Werte für $E = \zeta$. Ferner setzen wir zur Abkürzung

$$A = \frac{9\pi M u_0 K^2}{\hbar C^2 \Omega_0 q_0^5} \left(\frac{dE}{dK}\right)^2. \quad (42.8)$$

A steht in enger Beziehung zur freien Weglänge der Elektronen. Diese ist nach der BLOCH'schen Theorie [vgl. (36.3a), (36.8), (38.1), (35.24)]

$$l_E = A \left(\frac{\Theta}{T}\right)^5 \frac{1}{J_3}. \quad (42.9)$$

Dann wird

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{\text{El}} = \frac{2K^4}{A q_0^5 \hbar} \frac{q_x}{e^x - 1} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{(e^\varepsilon + 1)(e^{-\varepsilon-x} + 1)} \left(\frac{1}{2} c(\varepsilon+x) + \frac{1}{2} c(\varepsilon) - b(x) \right). \quad (42.10)$$

Nun ist, wie wir wissen, c im wesentlichen eine *ungerade* Funktion von ε : Der in ε gerade Bestandteil muß wegen der Bedingung $J = 0$ beinahe verschwinden [vgl. Ziff. 39, insbesondere (39.10)]. Führen wir nun in dem von $c(\varepsilon)$ bestimmten Teil von (42.10) die neue Integrationsvariable

$$\varepsilon' = \varepsilon + \frac{1}{2} x$$

ein, so wird der Integrand

$$\frac{c(\varepsilon' + \frac{1}{2} x) + c(\varepsilon' - \frac{1}{2} x)}{(e^{\varepsilon' - \frac{1}{2} x} + 1)(e^{-\varepsilon' - \frac{1}{2} x} + 1)}$$

eine ungerade Funktion von ε' : Die Elektronenverteilungsfunktion c trägt daher zu dem Integral in (42.10) nichts bei, *die Verteilung der Gitterwellen ist unabhängig von der Elektronenverteilung*.

Es bleibt in (42.10) noch stehen

$$-b(x) \int \frac{d\varepsilon}{(e^\varepsilon + 1)(e^{-\varepsilon-x} + 1)} = -b(x) \frac{x}{1 - e^{-x}},$$

[vgl. (37.10), (37.11)], so daß wegen $\hbar T x = \hbar u_0 q$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{\text{El}} = -\frac{2K^4 u_0}{A q_0^5 \hbar T} \frac{q}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} q_x b(x). \quad (42.11)$$

Die Stationaritätsbedingung für die Gitterwellen lautet also¹

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{\text{Gitter}} + \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{\text{El}} &= - \frac{q_x b(x) u_0}{(e^x - 1)(1 - e^{-x}) k T} \left(\frac{1}{l_G} + \frac{2}{\Lambda} \left(\frac{K}{q_0} \right)^4 \frac{q}{q_0} \right) \\ &= - \left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{Temp}} = \frac{1}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \frac{x u_0 q_x}{T} \frac{dT}{q} \frac{dx}{dx}. \end{aligned} \right\} \quad (42.12)$$

Mit

$$x = \frac{\hbar u_0 q}{k T} = \frac{\Theta}{T} \frac{q}{q_0}$$

wird also

$$b(x) = - \frac{k \Theta}{T} \frac{l_G}{q_0} \left[1 + \frac{2 l_G}{\Lambda} \left(\frac{K}{q_0} \right)^4 \frac{q}{q_0} \right]^{-1} \frac{dT}{dx} = - \frac{k \Theta}{T} \frac{l_G}{q_0} \left[1 + \frac{2 l_G}{l_E} \left(\frac{K}{q_0} \right)^4 \frac{q}{q_0} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^5 \frac{1}{J_5} \right]^{-1} \frac{dT}{dx}. \quad (42.13)$$

Die letzte Umformung folgt aus (42.9) und setzt in Evidenz, daß das zweite Glied der eckigen Klammer nahe verwandt mit λ , (40.18), ist: Es kommt auch auf die gleiche Weise in die Rechnung hinein, nämlich als Verhältnis der Einflüsse von Elektronen- und Gitterstößen auf die Verteilungsfunktion der Gitterwellen. Wie λ , so ist auch unser Glied bei hohen Temperaturen klein gegen Eins, so daß bei Gültigkeit der Blochschen Theorie (also für $T > \text{ca. } 50^\circ$)

$$b(x) = - \frac{k \Theta}{T} \frac{l_G}{q_0} \cdot \frac{dT}{dx} \quad (T \text{ groß}) \quad (42.14)$$

wird. Bei tiefen Temperaturen dagegen wird das genannte zweite Glied überwiegend und

$$b(x) = - \frac{k \Theta}{2 T} \frac{\Lambda}{q} \left(\frac{q_0}{K} \right)^4 \cdot \frac{dT}{dx} = - \frac{\Lambda}{2 q_0} \frac{k}{x} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \left(\frac{q_0}{K} \right)^4 \frac{dT}{dx}. \quad (T \text{ klein}) \quad (42.15)$$

c) Der Wärmestrom der Gitterwellen ist gegeben durch

$$Q = \sum_q N(q) u_0 \frac{q_x}{q} \hbar u_0 q = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} \frac{\hbar u_0^3}{k T} \int_0^{q_0} q^2 dq \frac{b(x) q^2}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (42.16)$$

(pro Volumeneinheit).

α) Bei hohen und mittleren Temperaturen, genauer gesagt im Gültigkeitsgebiet der Blochschen Theorie, wird also die Wärmeleitfähigkeit des Gitters

$$- \frac{Q}{dT/dx} = \kappa_G = \frac{4\pi}{3} \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\Theta l_G}{T^2 q_0} \hbar u_0^3 q_0^5 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^5 J_4 = \frac{4\pi}{3} \frac{1}{(2\pi)^3} q_0^4 \frac{\hbar u_0^3}{T} l_G \left(\frac{T}{\Theta} \right)^4 J_4. \quad (42.17)$$

Dies ist genau die gleiche Formel für die Wärmeleitfähigkeit, wie sie auch für einen Isolator gelten würde: Wir können die spezifische Wärme einführen

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{d}{dT} \sum N_0(q) \cdot \hbar u_0 q = \frac{1}{(2\pi)^3} \int q^2 dq \frac{1}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \frac{x}{T} \hbar u_0 q \\ &= 4\pi \frac{1}{(2\pi)^3} \hbar u_0 q_0^4 \frac{1}{T} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^4 J_4, \end{aligned}$$

dann wird

$$\kappa_G = \frac{1}{3} \gamma u_0 l_G, \quad (42.18)$$

wie in (40.6): Das ist auch kein Wunder, weil wir ja gerade in dem Gebiet sind, wo die Zusammenstöße der Gitterwellen mit den Elektronen wenig ausmachen gegenüber den gegenseitigen Zusammenstößen. Die Gitterwellen liefern also einen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit, der von der gleichen Größenordnung ist wie die Wärmeleitfähigkeit von Isolatoren, d. h. klein gegen den Beitrag der Elektronen zur Wärmeleitfähigkeit (Wärmeleitfähigkeit von NaCl bei Zimmertemperatur 0,023 cal/cmsecGrad, von Au 0,75. Bei flüssiger Luft: NaCl 0,09, Au 0,80).

¹ Eine Verwechslung der Koordinate x (in dT/dx und q_x) und der Abkürzung $x = \hbar u_0 q / k T$ (an allen übrigen Stellen!) ist wohl nicht zu befürchten.

β) Bei tiefen Temperaturen sind die Zusammenstöße der Gitterwellen mit den Elektronen ausschlaggebend. Es wird nach (42.15), (42.16)

$$\left. \begin{aligned} \kappa_G &= \frac{\Lambda \hbar u_0^2}{2q_0 T} \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{q_0}{K}\right)^4 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \int_0^{q_0} q^2 dq \frac{1}{x(e^x - 1)(1 - e^{-x})} q^2 \\ &= \frac{\Lambda k^2 \Theta}{\hbar} \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{2\pi}{3} \left(\frac{q_0}{K}\right)^4 q_0^2 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 J_3. \end{aligned} \right\} \quad (42.19)$$

Die Gitterleitfähigkeit nimmt also wie $(T/\Theta)^2$ ab, während die Wärmeleitfähigkeit der *Elektronen* bei tiefen Temperaturen wie $(\Theta/T)^2$ zunimmt. Das Verhältnis von Gitterleitfähigkeit zu Elektronenwärmeleitfähigkeit nimmt also bei tiefen Temperaturen sehr rasch ab. Wir können daher einen Maximalwert für dieses Verhältnis angeben, indem wir die (falsche) Annahme machen, daß bei hoher Temperatur die „Elektronenstöße“ allein den stationären Zustand der Gitterwellen herstellen, daß also $l_G = \infty$ ist: Dann würde (42.19) auch für hohe Temperaturen gelten und wir könnten κ_G in Beziehung setzen zur Wärmeleitfähigkeit der Elektronen:

$$\kappa_E = \frac{\pi^2 n l_E k^2 T}{3 \hbar K} = \frac{\pi^2}{3} \frac{8\pi}{3} \frac{1}{(2\pi)^3} K^2 4\Lambda \frac{\Theta}{T} \frac{k^2 T}{\hbar}; \quad T \gg \Theta. \quad (42.20)$$

[Dabei haben wir in (39.15) n aus (36.10) und l_E aus (42.9) eingesetzt und berücksichtigt, daß für hohe Temperaturen $J_5 = \frac{1}{4} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^4$ ist.] Durch Division von (42.20) mit (42.19) erhalten wir daher für $T \gg \Theta$:

$$\frac{\kappa_E}{\kappa_G} = \frac{32\pi^2}{3} \left(\frac{K}{q_0}\right)^6 = \frac{8\pi^2}{3} = 26,2, \quad (42.21)$$

wenn wir berücksichtigen, daß für Atome mit einem Valenzelektron $K = q_0 \cdot 2^{-1/3}$ ist. Demnach kann das Gitter höchstens 4% zur Wärmeleitfähigkeit beitragen, und dieser Beitrag wird auch höchstens in einem kleinen Temperaturintervall um 50° abs. herum erreicht: Bei hohen und bei tiefen Temperaturen ist der Beitrag noch wesentlich geringer. Mit der Wärmeleitfähigkeit eines Isolators stimmt die des Metallgitters bei hohen Temperaturen überein, bei tiefen ist sie (wegen der Elektronenstöße) wesentlich kleiner.

Zu bemerken ist noch, daß der Wärmestrom des Gitters die gleiche Richtung hat wie der der Elektronen¹.

d) Ergänzungen der Theorie.

43. Widerstand der Legierungen². a) Theorie. Unter einer Legierung wollen wir einen metallischen Mischkristall verstehen, in welchem zwei oder mehr Sorten von Atomen regellos über die Gitterpunkte verteilt sind. Dann ist das Potential nicht mehr, wie bisher stets angenommen, eine rein periodische Funktion des Ortes³,

¹ Ein entgegengesetztes Resultat von PEIERLS (l. c. Ann. Bd. 4, S. 144) ist durch einen Rechenfehler bedingt: Dort [Gleichung (41b)] muß $-\frac{1}{2}qc(\varepsilon) - \frac{1}{2}qc(\varepsilon + x)$ stehen statt $+\frac{1}{2}qc(\varepsilon) - \frac{3}{2}qc(\varepsilon + x)$. Im übrigen wird dadurch die Hypothese von GRÜNEISEN von der Additivität der *Wärmewiderstände* von Gitter und Elektronen widerlegt: Sie ist aber in der modernen Theorie auch nicht mehr nötig (vgl. S. 536, Anm. 1).

² L. NORDHEIM, Ann. d. Phys. Bd. 9, S. 641. 1931. Wir schließen uns eng an NORDHEIM an.

³ Die Abweichung von der Periodizität, die bei reinen Metallen erst durch die thermische Bewegung verursacht wird, besteht bei Legierungen schon dann, wenn die Gitterpunkte als „ruhend“ angenommen werden.

sondern an einem Punkt τ in der n ten Elementarzelle herrscht etwa das Potential¹

$$V(\tau) = V_n(\tau - n), \quad \text{wenn} \quad |(\tau - n, \mathfrak{b}_i)| < \frac{1}{2}. \quad (43.1)$$

Dabei ist $V_n(\tau)$ dasjenige Potential, welches das gerade am Gitterpunkt n sitzende Atom im Abstand τ' von seinem Kern erzeugt.

Wir zerlegen das nichtperiodische Potential (43.1) in einen periodischen Anteil $V_0(\tau)$ (ungestörtes Potential) und ein nichtperiodisches Störungspotential V' . $V_0(\tau)$ soll natürlich eine möglichst gute Näherung an das wirkliche Potential darstellen: Das wird offenbar erreicht, wenn die Störung der *Eigenwerte* der Elektronen durch V' in erster Näherung verschwindet, wenn also der Mittelwert des Störungspotentials über die ungestörte Eigenfunktion für jeden Elektronenzustand \mathfrak{k} gleich Null ist:

$$0 = \int d\tau (V(\tau) - V_0(\tau)) |\psi_{\mathfrak{k}}|^2 = G^{-3} \sum_n \int (V_n(\tau - n) - V_0(\tau - n)) |u_{\mathfrak{k}}|^2 d\tau_0. \quad (43.2)$$

Das erste Integral geht über das ganze Grundgebiet des Kristalls, die Integrale unter dem Summenzeichen über je eine Elementarzelle. Die Bedingung (43.2) ist offenbar erfüllt — und zwar unabhängig von der Form der Eigenfunktion $u_{\mathfrak{k}}$ —, wenn für jeden Ort τ im Innern der nullten Elementarzelle

$$V_0(\tau) = \overline{V_n(\tau)} = \sum_s p_s V_s(\tau) \quad (43.3)$$

gesetzt wird: Dabei deutet der Querstrich die Mittelung über alle Atome des Kristalls an, s numeriert die verschiedenen in der Legierung enthaltenen Atomsorten, p_s ist die Anzahl der Atome der Sorte s dividiert durch die Gesamtzahl der Atome und $V_s(\tau)$ das Potential des Atoms der s ten Sorte im Abstand τ vom Kern.

Das Störungspotential wird nun

$$V'(\tau) = V_n(\tau - n) - \sum_s p_s V_s(\tau - n), \quad (43.4)$$

wenn der Punkt τ in der n ten Zelle liegt. Dieses Störungspotential verursacht Übergänge der Elektronen von einem Zustand zum anderen. Wir schreiben sogleich die Änderung der Verteilungsfunktion $f(\mathfrak{k})$ pro Zeiteinheit unter dem Einfluß dieser Übergänge an:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Legierung}} = \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\mathfrak{k}'} \frac{|V'_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}|^2}{\hbar^2} \Omega(E_{\mathfrak{k}'} - E_{\mathfrak{k}}) [f(\mathfrak{k}') (1 - f(\mathfrak{k})) - f(\mathfrak{k}) (1 - f(\mathfrak{k}'))]. \quad (43.5)$$

Dabei ist $V'_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}$ das Matrixelement

$$V'_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} = \int \psi_{\mathfrak{k}'}^* V' \psi_{\mathfrak{k}} d\tau = G^{-3} \sum_n e^{i(\mathfrak{k}' - \mathfrak{k}, n)} \cdot \int u_{\mathfrak{k}'}^*(\tau - n) (V_n - V_0) u_{\mathfrak{k}}(\tau - n) \cdot e^{i(\mathfrak{k}' - \mathfrak{k}, \tau - n)} d\tau_0. \quad (43.6)$$

Hier haben wir das erste Integral, das über das ganze Grundgebiet geht, zerlegt in Integrale über die einzelnen Elementarzellen, indem wir ψ durch die periodische Funktion u ausdrückten. Die Integrale über die Zellen hängen nun bloß noch von der Natur des in jeder Zelle befindlichen Atoms und von den Quantenzahlen \mathfrak{k} und \mathfrak{k}' , jedoch nicht mehr explizit von der Nummer n der Zelle ab. Wir führen die Abkürzung ein

$$\int V_n(\tau) u_{\mathfrak{k}'}^*(\tau) u_{\mathfrak{k}}(\tau) e^{i(\mathfrak{k}' - \mathfrak{k}, \tau)} d\tau_0 = V_n^{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}, \quad (43.7)$$

wobei das Integral über die nullte Elementarzelle zu erstrecken ist.

Dann wird nach (43.6)

$$|V'_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}|^2 = G^{-6} \sum_n \sum_{n'} e^{i(\mathfrak{k}' - \mathfrak{k}, n - n')} (V_n^{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} - V_0^{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}) (V_{n'}^{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} - V_0^{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'})^*. \quad (43.8)$$

Die Summation über n bei festgehaltener Differenz $n - n'$ entspricht nun einer Multiplikation mit G^3 , verbunden mit einer Mittelung über alle vorkommenden

¹ Dabei ist angenommen, daß das Potential in einer Elementarzelle ausschließlich von dem in dieser Zelle befindlichen Atom herrührt. Es ändert sich aber, wie NORDHEIM gezeigt hat, nichts am Resultat, wenn man zuläßt, daß das Potential eines Atoms auch auf die Gebiete der anderen Atome übergreift.

Atomsorten. Nun soll aber die Verteilung statistisch regellos sein: Die Natur des Atoms n' ist unabhängig von der des Atoms n . $V_n^{t'}$ und $V_{n'}^{t'}$ sind daher *unabhängig* voneinander zu mitteln. Dadurch verschwinden wegen der Definition (43.3) des ungestörten Potentials alle Glieder mit $n \neq n'$ in (43.8), es bleibt

$$|V_{t'f'}|^2 = G^{-3} |\overline{V_n^{t'}} - V_0^{t'}|^2 = G^{-3} \sum_s \rho_s |V_s^{t'} - \sum_t \rho_t V_t^{t'}|^2,$$

woraus sich nach kurzer Umformung unter Berücksichtigung von $\sum_s \rho_s = 1$ ergibt:

$$|V_{t'f'}|^2 = G^{-3} \sum_{s < t} \rho_s \rho_t |V_s - V_t|_{t'}^2. \tag{43.9}$$

Wir führen im Raum der Wellenzahlen f' Polarkoordinaten K' , ϑ , φ mit f als Achse ein und nehmen wieder an, daß die Energie nur von $|f|$ abhängt. Ferner machen wir für die Verteilungsfunktion den gewohnten Ansatz

$$f(f) = f_0(E) - \frac{df_0}{dE} c(E) k_x \tag{43.10}$$

und nehmen an, daß $V_{t'f'}$ nur vom Winkel ϑ zwischen f und f' abhängt, nicht von f und f' einzeln. (Das entspricht der Annahme eines fast isotropen Kristalls.) Dann lassen sich in (43.5) die Integrationen nach K' und φ ausführen und es ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial f_t}{\partial t}\right)_{\text{Leg.}} &= -\frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{G}{2\pi}\right)^3 \Omega_0 \frac{df_0}{dE} c(E) \frac{K^2}{dE/dK} \int \sin\vartheta d\vartheta d\varphi (k'_x - k_x) |V_{t'f'}|^2 \\ &= \frac{G^3 \Omega_0}{2\pi\hbar} \frac{K^2}{dE/dK} \frac{df_0}{dE} c(E) k_x \int_0^\pi |V(\vartheta)|^2 (1 - \cos\vartheta) \sin\vartheta d\vartheta. \end{aligned} \right\} \tag{43.11}$$

Die „Stoßzahl“ (43.11) ist, wie man sieht, *unabhängig von der Temperatur*. Das ist auch klar, weil die Temperaturbewegung ja bei uns gar nicht für die Übergänge des Elektrons verantwortlich ist, sondern die natürliche Unperiodizität des Potentialfeldes.

In dem Integral in (43.11) kann noch (43.9) eingeführt werden, dann erhält man

$$\int_0^\pi |V(\vartheta)|^2 (1 - \cos\vartheta) \sin\vartheta d\vartheta = G^{-3} \sum_{s < t} \rho_s \rho_t U_{st}^2, \tag{43.12}$$

wo

$$U_{st}^2 = \int (V_s(\vartheta) - V_t(\vartheta))^2 (1 - \cos\vartheta) \sin\vartheta d\vartheta \tag{43.13}$$

und

$$V_s(\vartheta) = \int u_{f'}^*(\mathbf{r}) V_s(\mathbf{r}) u_{\mathbf{f}}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{f}-\mathbf{f}',\mathbf{r})} d\tau_0 \quad \text{mit} \quad |f| = |f'|, \quad \sphericalangle(f, f') = \vartheta. \tag{43.13 a}$$

Eine genaue Abschätzung von $V_s(\vartheta)$ erscheint ziemlich schwierig: Einerseits ist das *Potential* $V_s(\mathbf{r})$ im *Innern* der Atomrümpfe am *größten*, andererseits sind dort die *Eigenfunktionen* $u_{\mathbf{f}}$ sehr *klein*. Wenn man annimmt, daß trotzdem das Atominnere den größten Beitrag liefert, wird V_s nur wenig von ϑ abhängen, weil die Eigenfunktionen $u_{\mathbf{f}}$ im Innern nur eine geringe Abhängigkeit von f zeigen. Spielt aber das Gebiet *zwischen* den Atomrümpfen die Hauptrolle, so kann $u_{\mathbf{f}}$ als nahezu unabhängig von \mathbf{r} angesehen werden: Der Exponentialfaktor $e^{i(\mathbf{f}-\mathbf{f}',\mathbf{r})}$ bedingt dann einen ziemlich starken *Abfall* von V mit wachsendem ϑ . Da andererseits die großen Ablenkungen wegen des Faktors $1 - \cos\vartheta$ die Hauptrolle in U_{st} [vgl. (43.13)] spielen, wird daher bei unserer zweiten Annahme U_{st} relativ klein werden, jedenfalls klein gegen $V_s(\vartheta = 0) - V_t(\vartheta = 0)$. Auf Grund beider Annahmen wird aber die Differenz $V_s(\vartheta) - V_t(\vartheta)$, insbesondere bei ähnlichen Metallen, wesentlich kleiner sein als $V_s(\vartheta)$ selbst.

U_{st} wird daher merklich kleiner sein als z. B. das mittlere Potential V_s , oder auch die Energie ζ eines Leitungselektrons. Experimentell ergibt sich z. B. $U_{st} \approx \frac{1}{6} \zeta$ für Legierungen von Ag und Au. Im übrigen muß U_{st} um so kleiner sein, je ähnlicher die Atome s und t einander sind (vgl. unten).

Die Stoßzahl (43.11) ist einfach proportional der Abweichung der Verteilungsfunktion von der ungestörten Fermifunktion¹, unabhängig von der speziellen Natur der Funktion $c(E)$. Es ist daher möglich, eine freie Weglänge $l(E)$ zu definieren, durch die sich alle Effekte — also elektrische und thermische Leitfähigkeit, thermoelektrische Effekte usw. — genau in der Weise ausdrücken lassen, wie dies in Teil I (Ziff. 1 bis 7) dieses Artikels geschehen ist. Die Definitionsgleichung für die freie Weglänge lautet [vgl. z. B. (5.4), (42.5)]

$$\frac{\partial f(\xi)}{\partial t} = -\frac{v}{l} \{f(\xi) - f_0(E)\}. \quad (43.14)$$

Setzen wir hier (43.11) und (43.10) ein und berücksichtigen (43.12) sowie $v = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{dE}{dK}$, so wird die reziproke freie Weglänge

$$\frac{1}{l_L} = \frac{K^2 \Omega_0}{2\pi (dE/dK)^2} \cdot \sum_{s < t} p_s p_t U_{st}^2. \quad (43.15)$$

Den Index L haben wir beigelegt, um daran zu erinnern, daß es sich um die durch die Legierungsunregelmäßigkeiten allein bedingte freie Weglänge handelt.

b) Vergleich mit der Erfahrung. Nehmen wir nun an, daß die Temperatur sehr niedrig ist, so daß der durch die Temperaturbewegung der Gitteratome verursachte Widerstand, mit anderen Worten die Anzahl der Zusammenstöße der Elektronen mit Gitterwellen, sehr klein ist. Dann ist die Legierungsunregelmäßigkeit der einzige Grund für das Vorhandensein eines Widerstands und es ist nach (36.11) der spezifische Widerstand

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{\hbar K}{e^2 n l_L} = \frac{\hbar K^3 \Omega_0}{2\pi e^2 n (dE/dK)^2} \cdot \sum_{s < t} p_s p_t U_{st}^2. \quad (43.16)$$

Betrachten wir nun eine Legierung aus zwei Komponenten, wobei der Bruchteil $p_1 = x$ aller Atome auf die erste Komponente, der Bruchteil $1 - x$ auf die zweite entfällt. Dann muß nach (43.16) der Widerstand *proportional* $x(1-x)$ sein², d. h. er muß ein Maximum erreichen für $x = \frac{1}{2}$, also wenn die Legierung beide Komponenten zu gleichen Teilen enthält. Die Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis ist in Abb. 52a dargestellt, sie wird vorzüglich bestätigt durch Messungen an der Mischkristallreihe Ag—Au*.

Konzentration des Ag $x =$	0,01	0,025	0,316	0,629
$1/\sigma$ beobachtet	0,35	0,86	7,3	$8,2 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$
$1/\sigma$ berechnet	0,35	0,88	7,6	$8,2 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ ,,}$

(Bei der Berechnung ist der Widerstand bei der höchsten Konzentration dem beobachteten angeglichen.)

¹ Das gleiche gilt für die durch die Temperaturbewegung verursachte Stoßzahl bei hohen Temperaturen (vgl. Ziff. 36, insbesondere Abschnitt d), jedoch *nicht* bei tiefen Temperaturen (Ziff. 37 u. 39c). Dort ist die Stoßzahl bei Störung durch ein elektrisches Feld relativ viel kleiner (die freie Weglänge viel größer) als bei Vorhandensein eines Temperaturgradienten.

² Dabei ist allerdings angenommen, daß dE/dK unabhängig vom Mischungsverhältnis x ist, also speziell auch für die beiden reinen Komponenten den gleichen Wert hat. Ist dies nicht der Fall, so kann man sicher in guter Näherung dE/dK als lineare Funktion von x annehmen. Denn E ist ja die Energie des Elektrons im Potentialfeld V_0 , das nach der Mischungsregel aus den Potentialen der reinen Metalle zusammengesetzt ist; daher wird $E(K)$ etwa linear mit x gehen. Der Maximalwiderstand liegt dann nicht genau bei $x = \frac{1}{2}$.

* Nach E. GRÜNEISEN, ds. Handb. Bd. XIII, Kap. 1, Tabelle aus L. NORDHEIM, l. c. S. 666.

Der Absolutwert des Legierungswiderstands ist sehr groß, wenn man bedenkt, daß reines Gold bei Zimmertemperatur bloß einen Widerstand von $1,56 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ besitzt. Das ist auch vollkommen verständlich, denn die kleinen Temperaturschwingungen der Gitteratome verursachen natürlich eine viel geringere Abweichung des Potentials von der Periodizität als der Ersatz einzelner Atome durch solche von ganz anderer Bauart (und daher auch ganz anderem Potential). Andererseits konnte die klassische Theorie der Leitfähigkeit, in der die Periodizität des Gitters keine Rolle spielte, von dem hohen Widerstand der Legierungen natürlich keine Rechenschaft geben: Wir haben hier den vielleicht *direktesten Beweis für die wellenmechanische Theorie der Leitfähigkeit* vor uns.

Berechnen wir aus dem Widerstand die freie Weglänge, so ergibt sich für die Legierung, die Au und Ag zu gleichen Teilen enthält ($\frac{1}{\sigma} = 8,75 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$)

$$l_L = 0,95 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

(vgl. die Berechnung der freien Weglänge in Au, Ziff. 40d). Nehmen wir weiter an, daß E proportional mit K^2 ist, wie bei freien Elektronen, daß also

$$\frac{dE}{dK} = 2 \frac{E}{K}$$

gilt und berücksichtigen wir, daß für Atome mit einem Valenzelektron

$$K = 2\pi \left(\frac{3}{8\pi\Omega_0} \right)^{1/3}$$

ist, so wird

$$U_{st}^2 = E^2 \frac{32\pi}{K^4 \Omega_0 l_L} = 0,0292 E^2, \quad U_{st} = 0,171 E. \quad (43.17)$$

U_{st} wird also, im Einklang mit unseren früheren Überlegungen, um etwa eine Größenordnung kleiner als die Energie der Leitungselektronen, also etwa 1 Volt. Das ist dieselbe Größenordnung wie die *Differenz* der „kinetischen Energien“ C für Ag und Au, vgl. Tabelle 6.

U_{st} ist um so größer, je mehr sich die Atome der Metalle s und t voneinander unterscheiden¹. Die Beimengung eines stark vom Grundmetall verschiedenen Metalls erhöht also den Widerstand des Grundmetalls viel stärker als die eines Zusatzmetalls mit ähnlichem Potentialverlauf. Beimischungen von 1 Atomprozent geben z. B. folgende Zusatzwiderstände² (in $10^{-6} \Omega \text{ cm}$)

Ag in Cu	0,22
Au „ Cu	0,62
Ag „ Au	0,35

Das schwere Goldatom ändert also den Widerstand von Cu fast dreimal so stark wie das dem Cu sehr viel ähnlichere Silber.

Der *Wärmewiderstand* von Legierungen steht zum elektrischen Widerstand in der WIEDEMANN-FRANZschen Beziehung

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{3}{\pi^2} \left(\frac{e}{k} \right)^2 \cdot \frac{1}{T}, \quad (43.18)$$

was sofort daraus folgt, daß eine freie Weglänge l_L definiert werden und dann die Theorie der Ziff. 5 angewendet werden kann. Die Beziehung (43.17) ist von

¹ Dabei kommt es auf den Unterschied der Potentiale, also vor allem der Ordnungszahlen und der Atomgrößen, an, nicht etwa auf chemische Verwandtschaft und Nichtverwandtschaft.

² L. NORDHEIM, 1. c. S. 668.

GRÜNEISEN und GOENS¹ sehr eingehend geprüft und richtig befunden worden. Sie gilt natürlich nur, solange der normale von der Temperaturbewegung der Gitteratome herrührende Wärmewiderstand sehr klein ist gegen den von der Legierungsunregelmäßigkeit verursachten (43.18). Ist dies nicht der Fall, so addieren sich die beiden Wärmewiderstände (Gesetz der isothermen Geraden von GRÜNEISEN¹).

Die Theorie des Widerstands von Legierungen umfaßt natürlich auch den Fall von Verunreinigungen: In diesem Fall ist der Anteil p_1 der einen Komponente (Grundmetall) an der „Legierung“ sehr groß gegen die der übrigen. Der Widerstand bei tiefen Temperaturen wird in diesem Fall proportional zum Gehalt des Metalls an Verunreinigungen und, wie bei allen Legierungen, unabhängig von der Temperatur.

Bei der Theorie ist stets die Voraussetzung gemacht, daß die beiden legierten Metalle einen idealen Mischkristall (feste Lösung) bilden. Bildet sich dagegen bei einem gewissen Mischungsverhältnis eine Metallverbindung, d. h. ein Gitter, dessen Gitterpunkte in *regelmäßigem* Wechsel von den Atomen der beiden Sorten

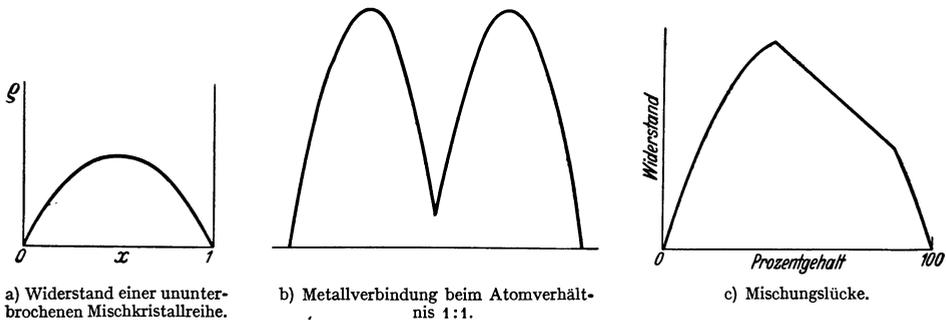


Abb. 52a bis c. Widerstand von Legierungen als Funktion der Konzentration einer Komponente nach NORDHEIM.

besetzt sind, so wird das Potential wieder rein periodisch. Infolgedessen verschwindet der spezifische temperaturunabhängige Legierungswiderstand und es bleibt nur der temperaturabhängige Widerstand übrig, wie ihn auch ein reines Metall besitzt². Der Widerstand als Funktion der Konzentration der einen Komponente der Legierung hat also — besonders bei tiefen Temperaturen — ein scharfes Minimum bei dem Atomverhältnis, das der Metallverbindung entspricht. Er wird in Abhängigkeit von der Konzentration der einen Legierungskomponente nicht mehr durch Abb. 52a, sondern etwa durch Abb. 52b dargestellt.

Bilden andererseits zwei Metalle keine Mischkristalle, sondern ist die Legierung ein *Gemenge* von Kristalliten der reinen Metalle, so berechnet sich der Widerstand natürlich einfach nach der Mischungsregel aus dem der reinen Metalle. Der Widerstand ist daher in diesem Fall interessanterweise viel kleiner als bei der festen Lösung. Im allgemeinen besteht begrenzte Mischbarkeit. Dann ist in der „Mischungslücke“ der Widerstand eine lineare Funktion der Konzentration, während er bei kleiner Konzentration einer der beiden Komponenten unserer Legierungstheorie folgt (Abb. 52c).

c) MATTHIESSENSche Regel. Unsere bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf den Widerstand von Legierungen bzw. verunreinigten Metallen beim absoluten Nullpunkt (Restwiderstand). Bei endlicher Temperatur addiert sich nun

¹ E. GRÜNEISEN u. E. GOENS, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 615. 1927; E. GRÜNEISEN, ebenda Bd. 46, S. 151. 1927.

² Natürlich ist der Widerstand quantitativ verschieden von dem der beiden Metalle und berechnet sich nicht etwa nach einer Mischungsregel.

in erster Näherung einfach der gewöhnliche, in Ziff. 31 bis 42 berechnete temperaturabhängige Widerstand zum Restwiderstand (MATTHIESSENSche Regel). Denn der Widerstand ist proportional der Stoßzahl, d. h. der Änderung der Verteilungsfunktion $f(\xi)$ pro Zeiteinheit dividiert durch die Abweichung der Verteilungsfunktion von der ungestörten Fermiverteilung. Nun setzt sich aber $\partial f/\partial t$ additiv zusammen aus dem Beitrag (43.11) der Legierungsunregelmäßigkeit und dem Beitrag der Temperaturbewegung des Gitters [Zusammenstöße mit Gitterwellen, (34.40)]. Damit ist die MATTHIESSENSche Regel der Additivität der Widerstände abgeleitet.

Bei diesem Beweis ist jedoch stillschweigend eine Voraussetzung gemacht, die nicht immer erfüllt ist. Es ist nämlich angenommen, daß die Änderung der Verteilungsfunktion durch die „inneren“ Störungen der Elektronenbewegung (Temperaturbewegung, Legierungseffekt) $(\partial f(\xi)/\partial t)_{\text{innere Stör.}}$ einfach proportional der Verteilungsfunktion selbst (genauer gesagt ihrer Abweichung von der ungestörten Fermiverteilung) ist, daß also die Stoßzahl

$$S = - \frac{(\partial f(\xi)/\partial t)_{\text{innere Stör.}}}{f(\xi) - f_0} \quad (43.19)$$

unabhängig ist von der Form der Funktion $f(\xi)$. Wir sagen in diesem Fall, daß sich eine freie Weglänge definieren läßt. Unter dieser Voraussetzung, und *nur* dann, ist die Verteilungsfunktion $f(\xi) - f_0$ proportional der „Störung“, d. h. proportional der zeitlichen Änderung der Verteilungsfunktion durch äußere Kräfte, wie elektrisches Feld, Temperaturgradient usw., welche wir zusammenfassen in

$$R = \left(\frac{\partial f(\xi)}{\partial t} \right)_{\text{äußere Kräfte}} = \left[-eF + \frac{dT}{dx} \left(\frac{d\xi}{dT} + k\varepsilon \right) \right] \frac{df_0}{dE} v_x. \quad (43.20)$$

Es folgt nämlich dann sofort aus (43.19), daß

$$f(\xi) - f(0) = \frac{R}{S} \quad (43.21)$$

ist.

Die Voraussetzung (43.19) ist aber nicht für alle Störungen der Elektronen erfüllt, sondern nur

1. für die Störung durch die Legierungsunregelmäßigkeiten,
2. für die Störung durch die Temperaturbewegung der Gitteratome *nur bei hohen Temperaturen* ($T \gg \Theta$).

Daraus geht hervor, daß bei hohen Temperaturen die MATTHIESSENSche Regel sicher erfüllt ist.

Bei tiefen Temperaturen dagegen hängt die „Stoßzahl“, die von der Temperaturbewegung herrührt, stark von der Form der Funktion $f(\xi)$ ab, d. h. $(\partial f(\xi)/\partial t)_{\text{Gitterstöße}}$ wird nicht nur durch $f(\xi) - f_0$ selbst bestimmt, sondern auch wesentlich durch die Ableitungen dieser Größe nach der Energie. Infolgedessen ist die Störung der Verteilungsfunktion $f(\xi) - f_0$ nicht proportional der äußeren Störung R [vgl. (43.20)], sondern hängt komplizierter von ε ab, falls der Widerstand ausschließlich durch die Temperaturbewegung des Gitters verursacht wird. Wird er nur durch den Legierungseffekt bewirkt, so ist andererseits $f(\xi) - f_0$ proportional mit R . Wirken beide Effekte gleichzeitig, so muß daher die Form der Verteilungsfunktion von den beiden Funktionen verschieden sein, die sich bei Wirksamkeit nur eines Effekts einstellen. Daher wird auch die Stoßzahl eine andere, und zwar sowohl die Stoßzahl für den Legierungseffekt wie für den Temperatureffekt, und die Additivität der Widerstände scheint stark in Frage gestellt.

Jedoch dürften auch bei tiefen Temperaturen die Abweichungen von der MATTHIESSENSchen Regel nicht groß sein. Was zunächst die elektrische

Leitfähigkeit angeht, so fanden wir in Ziff. 37 (bei Berücksichtigung der Störung durch Gitterschwingungen allein), daß bei sehr tiefen Temperaturen die Verteilungsfunktion sehr angenähert proportional der „Störung“ $R = eF \frac{df_0}{d\varepsilon} v_x$ ist: es ergab sich damals $c(\varepsilon)$ nahezu unabhängig von ε . Bei sehr tiefen Temperaturen gilt die Additivität der *elektrischen* Widerstände also wieder streng. Bei mittleren Temperaturen ($T \approx \Theta$, Ziff. 38) war $c(\varepsilon)$ keine Konstante, so daß eine strenge Gültigkeit der MATTHIESSENSchen Regel nicht in Frage kommt. Doch konnten wir plausibel machen, daß nur das von ε unabhängige Glied in $c(\varepsilon)$ einen wesentlichen Beitrag zur Leitfähigkeit liefert und dürfen daher erwarten, daß auch bei gleichzeitiger Wirkung von Temperatur- und Legierungseffekt der Einfluß des ε -abhängigen Gliedes in $c(\varepsilon)$ auf den Widerstand klein ist. Dann dürfen wir auch bei mittleren Temperaturen angenäherte Additivität des Legierungs- und Temperaturbewegungswiderstands erwarten.

Etwas schwieriger ist die Frage beim *Wärmewiderstand* zu entscheiden. Dort wäre im Fall der alleinigen Wirksamkeit der Legierungsunregelmäßigkeit $c(\varepsilon)$ proportional zu ε , also $c(\varepsilon) = \alpha\varepsilon$, wo α eine Konstante ist. Im Fall des Temperatureffekts wäre dagegen bei tiefen Temperaturen $c(\varepsilon) = \varepsilon\beta(\varepsilon)$, wobei $\beta(\varepsilon)$ eine gerade, komplizierte Funktion von ε ist, die von einer Konstante ziemlich verschieden sein dürfte. Man versteht also nicht unmittelbar die Additivität der Wärmewiderstände des Temperatur- und Legierungseffekts, d. h. das Gesetz der isothermen Geraden von GRÜNEISEN. Experimentell ist dies Gesetz aber so gut bestätigt, daß man nach einem theoretischen Grund für seine angenäherte Gültigkeit fragt. Dieser könnte in folgender Überlegung gefunden werden: Sei $\bar{\beta}$ ein Mittelwert der Funktion $\beta(\varepsilon)$, der so bestimmt ist, daß er die gleiche Wärmeleitfähigkeit ergibt wie $\beta(\varepsilon)$. Dann würde das Gesetz der Additivität verlangen, daß bei gleichzeitiger Wirksamkeit von Legierungs- und Temperatureffekt die Verteilungsfunktion etwa

$$c(\varepsilon) = \frac{\varepsilon}{1/\alpha + 1/\bar{\beta}}$$

ist. In Wirklichkeit wird angenähert

$$c(\varepsilon) \approx \frac{\varepsilon}{1/\alpha + 1/\beta(\varepsilon)}$$

sein. Die entsprechenden Wärmeströme unterscheiden sich nun, wie man leicht sieht, bloß um Glieder von der Ordnung $(\beta(\varepsilon) - \bar{\beta})^2$, nicht um Glieder von der Ordnung $\beta(\varepsilon) - \bar{\beta}$. Infolgedessen dürfte die Abweichung vom Gesetz der isothermen Geraden *klein* sein. Es wäre jedoch wünschenswert, dies durch explizite Berechnung der Verteilungsfunktion $c(\varepsilon)$ unter der Annahme der gleichzeitigen Wirksamkeit eines Temperaturgradienten, der Gitterstöße und der Legierungsunregelmäßigkeit bei tiefen Temperaturen zu bestätigen.

44. Ansätze für die Theorie der Supraleitung. So schön die Erfolge der Theorie bei der Erklärung der normalen Leitungsphänomene sind, so wenig ist bisher eine Lösung des Problems der Supraleitung gelungen. Nur eine Anzahl Hypothesen existieren, die bisher in keiner Weise ausgeführt sind und deren Richtigkeit daher nicht geprüft werden kann.

a) BLOCH und LANDAU haben vorgeschlagen, daß die energetisch tiefsten Zustände eines supraleitenden Metalls einen endlichen Elektronenstrom mitführen. Die Supraleitung soll also ähnlich zustande kommen wie der Ferromagnetismus. Das Fließen eines Stromes durch das Metall würde einem thermischen Gleichgewichtszustand entsprechen, und es kann daher durch keinerlei Störungen der Strom zerstört werden, weder durch Temperaturbewegung der

Gitteratome noch durch Verunreinigungen. Daß die Supraleitung auf tiefe Temperaturen beschränkt ist, wäre dann so zu deuten, daß zwar die tiefsten Zustände des Metalls einen Strom führen, daß jedoch bei etwas höherer Energie eine große Anzahl von stromlosen Zuständen liegt, welche bei höherer Temperatur wahrscheinlicher werden.

Diese Idee ist zwar außerordentlich verlockend, jedoch ist es bisher nicht gelungen, irgendein Modell zu konstruieren, welches wirklich die gewünschten Eigenschaften hat. Sicher scheint nur, daß man mit der Betrachtung der Energie *einzelner Elektronen nicht* auskommt. Denn nehmen wir etwa an, daß der Metallkristall ein Symmetriezentrum besitzt, wie das für die meisten Supraleiter der Fall ist: dann haben zwei Elektronenzustände mit entgegengesetzt gleichem Ausbreitungsvektor, \mathfrak{k} und $-\mathfrak{k}$, stets die gleiche Energie. Jede Fläche $E = \text{konst.}$ im Wellenzahlraum besitzt also ein Symmetriezentrum $\mathfrak{k} = 0$ und enthält gleichviel Zustände mit nach rechts und nach links gerichtetem Strom. Der Gesamtstrom aller Elektronenzustände mit bestimmter Energie ist daher stets Null, und wenn die Elektronen alle Zustände mit einer Energie $E \leq \zeta$ besetzen, so wird der resultierende Strom zweifellos Null^{1, 2}.

b) Es ist also sicher notwendig, die *Wechselwirkung der Elektronen untereinander* mitzuberücksichtigen. KRONIG³ hat daher versucht, vom anderen Extremfall auszugehen. Er berücksichtigt in erster Näherung überhaupt *nur* die Wechselwirkung der Elektronen untereinander, dagegen vernachlässigt er die von den Metallionen ausgeübten Potentialfelder völlig, indem er die positiven Ladungen gleichmäßig über den ganzen Raum verschmiert. Dann ordnen sich die Elektronen nahezu in einem Raumgitter an, allerdings führen die Elektronen wegen ihrer kleinen Maße sehr starke Nullpunktsschwingungen um ihre Gleichgewichtslagen aus. In einem elektrischen Feld wird unter diesen Annahmen das ganze Elektronengitter sich in Bewegung setzen. KRONIG meint nun, daß auch bei der in Wahrheit vorliegenden gitterförmigen Anordnung der Metallionen immer noch etwas Ähnliches passieren könne. Zwar liegt das „Elektronengitter“ im Gleichgewichtszustand dann sicher in den Zwischenräumen zwischen den Metallionen und man müßte eine ungeheuer hohe Potentialschwelle überwinden, um das Elektronengitter *als Ganzes* etwa um einen Atomabstand zu verschieben. Dagegen glaubt KRONIG, daß man unter gewissen Bedingungen einzelne lineare Ketten von Elektronen widerstandslos durch das Ionengitter hindurchschieben kann, ohne daß die Potentialfelder der Ionen störend wirken.

Uns scheinen folgende Einwände gegen die KRONIGSche Hypothese zu sprechen. Erstens ist ein Elektronengitter auf jeden Fall ein äußerst instabiles Gebilde, weil die Schwingungsamplituden der Elektronen schon bei der Nullpunktsschwingung (d. h. wenn alle Eigenschwingungen des Elektronengitters die Quantenzahl Null haben) von der Größenordnung der Gitterkonstanten sind. Man wird also eher geneigt sein, von einer *Elektronenflüssigkeit* zu sprechen, da die Elektronen zwar einen erheblichen mit der Gitterkonstante des Metalls

¹ Daran wird auch durch eine Bemerkung von W. ELSASSER (ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 129. 1932) nichts geändert. ELSASSER weist darauf hin, daß in der DIRACschen Theorie ein Elektron auch dann einen Strom besitzen kann, wenn es keinen Impuls hat, und zwar ist dieser Strom proportional dem Mittelwert von $[\sigma, \text{grad } V]$, wobei σ der Spinvektor und V das auf die Elektronen wirkende Potential ist. Der Mittelwert von $\text{grad } V$ über jede Eigenfunktion ist aber aus Symmetriegründen Null, außerdem existieren stets zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin und gleicher Energie.

² Nach J. FRENKEL (Phys. Rev. Bd. 43, S. 907. 1933) soll die magnetische Wechselwirkung der Metallelektronen die Energie der Zustände mit Strom stark herabsetzen. Diese Annahme ist nach H. BETHE und H. FRÖHLICH (ZS. f. Phys., im Ersch.) ungeeignet.

³ R. DE L. KRONIG, ZS. f. Phys. Bd. 78, S. 744. 1932; Bd. 80, S. 203. 1933.

vergleichbaren Abstand voneinander einzuhalten bemüht sind, jedoch keinen Grund zu einer regelmäßigen Anordnung haben. Wie aber bei einer solchen Flüssigkeit eine lineare Kette von Elektronen sich gemeinsam bewegen soll, ist nicht einzusehen.

Zweitens: *Wenn* man die Existenz eines Elektronengitters zugibt, sollte ein „Schmelzen“ des Gitters erst bei einer Temperatur T_0 eintreten, bei der die Temperaturenergie von der Größenordnung der elektrostatischen Kräfte zwischen den Elektronen ist, d. h. der Kräfte, die für die Gitterstruktur verantwortlich sind. Daraus ergibt sich

$$T_0 \approx \frac{e^2}{a k} \approx 10000 \text{ Grad} \quad (44.1)$$

(a = Gitterkonstante). Es ist nicht verständlich, warum eine Temperatur von etwa 10° (Sprungpunkt der Supraleitung) dem Elektronengitter irgend etwas ausmacht.

Drittens: Der Beweis von KRONIG, daß eine lineare Elektronenkette sich ungehindert durch ein periodisches Potentialfeld bewegen könne, ist nicht stichhaltig. KRONIG betrachtet als ungestörten Zustand die gleichförmige Bewegung der linearen Elektronenkette mit bestimmter Geschwindigkeit und berechnet nun die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs von einem ungestörten Zustand zu einem anderen unter dem Einfluß des von den Ionen herrührenden Potentials. Er zeigt, daß diese Übergangswahrscheinlichkeit unter gewissen Voraussetzungen über die „Gitterkonstante“ des Elektronengitters sehr klein werden, evtl. sogar wie $1/N^\alpha$ (N = Anzahl Elektronen in der Kette, α = positive Konstante) verschwinden kann. Dabei nimmt er aber an, daß im Endzustand die Schwingungsquantenzahlen des Elektronengitters *bestimmte* vorgegebene Werte haben. In Wirklichkeit muß man *alle* Übergänge nach *allen* möglichen Endzuständen betrachten: Man findet dann durch eine einfache Überschlagsrechnung, daß ein gegebener Anfangszustand (Elektronenkette bewegt sich mit bestimmter Geschwindigkeit, Schwingungen der Elektronen nicht angeregt) in einer Zeit von der Größenordnung $1/N$ zerstört wird.

Wenn aber auch die KRONIGsche Hypothese heute wahrscheinlich noch nicht richtig ist, so ist es doch möglich, daß bei wesentlicher Vertiefung der Grundlagen eine brauchbare Theorie entstehen könnte. Ein guter Gedanke scheint uns die Betrachtung linearer Ströme, weil sie die Unverschieblichkeit der Strombahn im Supraleiter und die Zerstörung durch Magnetfelder verständlich macht¹.

c) Diskutabel scheint uns evtl. auch folgende Hypothese: Wir haben in Ziff. 40, 41 gesehen, welche wichtige Rolle die PEIERLSSchen Umklappprozesse beim Zustandekommen des Widerstands bei tiefen Temperaturen spielen. In Ziff. 41 ergab sich ferner, daß die Prozesse nur dann auftreten, wenn die Energiefläche $E = \zeta$ im Wellenzahlraum die Oberfläche der Elementarzelle des reziproken Gitters berührt. Das braucht nun durchaus nicht immer der Fall zu sein, vielmehr ist es notwendig, daß die Valenzelektronen einen beträchtlichen Bruchteil der zur Verfügung stehenden Quantenzustände im entsprechenden Energieband besetzen. Wenn daher sehr viele „Plätze“ vorhanden sind, wird die Energiefläche völlig im Innern der ersten Elementarzelle liegen. Viele Plätze sind aber vorhanden, wenn es im entsprechenden freien Atom viele Elektronenzustände gleicher Energie gibt, d. h. wenn gerade die ersten Elektronen in eine neue Schale eingebaut werden. Dies trifft nun auf sämtliche bekannten Supraleiter zu. Sie stehen alle in der Mitte des periodischen Systems jeweils am Beginn des Aufbaus von p - und d -Schalen. In allen diesen Fällen stehen sämtliche Zustände der neuen Schale zur Verfügung, und nur wenige Elektronen, um sie auszufüllen.

¹ Näheres vgl. die zweite Arbeit von KRONIG, I. c.

Die Energiefläche wird dann etwa die Form in Abb. 53 haben, ihre „Pole“ werden einen gewissen Abstand φ von der Oberfläche der Elementarzelle des reziproken Gitters besitzen. Dann können Umklappprozesse nur durch Gitterwellen mit einer Wellenzahl $q > 2\varphi$ bewirkt werden. Die Anregungsstärke (Quantenzahl) solcher Gitterwellen ist aber nach dem PLANCKSchen Gesetz

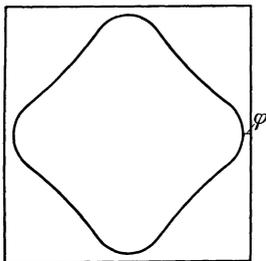


Abb. 53. Zur Theorie der Supraleitung. Energiefläche $E = \zeta$.

$$N(\varphi) \approx e^{\frac{-2\hbar u_0 \varphi}{kT}} = e^{-\frac{2\varphi}{q_0} \cdot \frac{\Theta}{T}}.$$

Oberhalb einer gewissen Temperatur

$$T_0 = \Theta \frac{2\varphi}{q_0} \quad (44.2)$$

kann daher das statistische Gleichgewicht durch Umklappprozesse bewirkt werden, unterhalb dieser Temperatur muß der Widerstand exponentiell absinken.

Die Größenordnung des Sprungpunkts (44.2) ist richtig, wenn man für φ den plausible Wert von $\sim 1/20 q_0$ einsetzt. Jedoch erfolgt der Abfall des Widerstands *viel zu langsam*, nämlich in einem Temperaturbereich von der Größenordnung der Sprungtemperatur selbst, während nach den Beobachtungen der Übergang in einem Intervall von ca. $1/100^\circ$ erfolgt. Außerdem liefert die Theorie keinerlei Erklärung für das Verschwinden des „Restwiderstands“, also gerade für das Hauptphänomen der Supraleitung.

d) Völlig abzulehnen sind die Theorien von SCHACHENMEIER¹ und KRETSCHMANN², da sie grundlegende Tatsachen der Wellenmechanik außer acht lassen. Beide machen z. B. einen Unterschied zwischen den an die einzelnen Atome gebundenen Valenzelektronen und den „freien“ Elektronen: Nach der Wellenmechanik ist es bekanntlich unmöglich, ein Elektron in einer Potentialmulde, d. h. bei einem *bestimmten* Atom, festzuhalten. Ohne Wellenmechanik kann aber überhaupt keine brauchbare Metalltheorie gemacht werden. Denn nach der klassischen Theorie ist es z. B. schon gar nicht verständlich, wieso es überhaupt „freie“ Elektronen gibt, die sich ungehindert durch die Potentialfelder der Metallionen hindurchbewegen: Bei KRETSCHMANN geht dementsprechend auch ein Haupterfolg der wellenmechanischen Metalltheorie, nämlich die Erklärung des hohen Widerstands von Legierungen, verloren; die Temperaturabhängigkeit des Widerstands reiner Metalle wird durch künstliche ad hoc-Annahmen erzwungen. Bei SCHACHENMEIER andererseits finden sich Behauptungen wie die, daß die Leitfähigkeit durch die Möglichkeit der Einfangung und Wiederfreigabe eines Elektrons erhöht werden soll. Ebenfalls abzulehnen ist eine neue Arbeit von BENEDICKS³. Zwar entspricht die Ansicht von BENEDICKS, daß ein Leitungselektron stets mehrere Umläufe um ein Atom ausführt, ehe es zum nächsten weitergeht, genau der modernen Anschauung. Jedoch ist die Wahrscheinlichkeit des Weitergehens in Wirklichkeit temperaturunabhängig. BENEDICKS vertritt die umgekehrte Anschauung, indem er glaubt, bei tiefen Temperaturen „berührten“ sich die BOHRschen Bahnen benachbarter Atome, bei hohen Temperaturen dagegen entstünden durch die Wärmeausdehnung Zwischenräume, welche den Elektronenübergang erschweren. Eine derart wörtliche Auffassung der BOHRschen Bahnen ist nicht zulässig.

Trotz der bisherigen Mißerfolge dürfte wohl feststehen, daß sich die Supraleitung auf Grund unserer *heutigen* quantenmechanischen Kenntnisse erklären lassen muß.

45. Leitfähigkeit von Halbleitern⁴. Bei Halbleitern ist bekanntlich (Ziff. 17 b) ein Energieband fast voll besetzt, das nächsthöhere dagegen nur sehr schwach. Nehmen wir die Energie des tiefsten Zustands (Wellenzahl Null) dieses oberen Bandes als Nullpunkt unserer Energieskala, so ist die Energie eines Zustands mit dem Ausbreitungsvektor \mathbf{k} genügend genau

$$E = \lambda K^2, \quad (45.1)$$

¹ R. SCHACHENMEIER, ZS. f. Phys. Bd. 74, S. 503. 1932.

² E. KRETSCHMANN, Ann. d. Phys. Bd. 13, S. 564. 1932.

³ C. BENEDICKS, Ann. d. Phys. Bd. 17, S. 169. 1933.

⁴ A. H. WILSON, Proc. Roy. Soc. London Bd. 133, S. 458; Bd. 134, S. 277. 1931.

wo λ eine Proportionalitätskonstante ist. Vorausgesetzt ist dabei kubische Symmetrie. Für die Elektronen im oberen Energieband gilt praktisch *Boltzmannstatistik*, die Anzahl Elektronen in einem Zustand E ist

$$f_0 = \alpha e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (45.2)$$

wo die Konstante α temperaturabhängig ist und mit der Energiedifferenz ϵ zwischen dem unteren Rand unseres Energiebandes und dem oberen des nächsttieferen Bandes zusammenhängt

$$\alpha = e^{-\frac{\epsilon}{2kT}}. \quad (45.3)$$

Wir stellen uns die Aufgabe, die freie Weglänge der Elektronen im oberen Bande zu berechnen.

Wir gehen aus von der Stationaritätsbedingung (35.1), (34.40). Dort können wir statt $1 - f(\mathfrak{f})$ stets einfach 1 schreiben, d. h. das Pauliprinzip schränkt die Stöße der Elektronen nicht ein, da nur sehr wenige Zustände besetzt sind. Weiter machen wir für die gestörte Verteilungsfunktion den Ansatz

$$f(\mathfrak{f}) = f_0(E) - \frac{df_0}{dE} c(E) \hbar x = f_0(E) \left(1 + \frac{c(E)}{\hbar T} \hbar x \right) \quad (45.4)$$

[vgl. (35.2), (35.9), (35.17)], führen gleich die Abkürzungen $\epsilon = E/kT$ und x (37.5) ein und setzen für N_q und für ω_q ihre Werte (34.38) bzw. (32.7). Dann wird aus (34.40)

$$kT \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}} = \frac{\alpha e^{-\epsilon} \cdot 2C^2 G^{-3}}{9M\hbar} \frac{\partial}{\partial t} \sum_q \frac{q^2}{u_0 q} \frac{1}{(e^\epsilon - 1)} \left\{ \Omega(E_{\mathfrak{f}+q} - E_{\mathfrak{f}} - \hbar u_0 q) \right. \\ \left. \cdot [(\hbar x + q_x) c(\epsilon + x) - \hbar x c(\epsilon)] + \Omega(E_{\mathfrak{f}+q} - E_{\mathfrak{f}} + \hbar u_0 q) e^x [(\hbar x + q_x) c(\epsilon - x) - \hbar x c(\epsilon)] \right\}. \quad (45.5)$$

Die Summation über q ersetzen wir wie in Ziff. 35 durch eine Integration, die Integration über ϑ führen wir gleich aus, indem wir beachten, daß

$$E_{\mathfrak{f}+q} - E_{\mathfrak{f}} \mp \hbar u_0 q = 2\lambda K q \cos \vartheta + \lambda q^2 \mp \hbar u_0 q \quad (45.6)$$

ist, daher wird

$$\int_{-1}^{+1} \Omega(E_{\mathfrak{f}+q} - E_{\mathfrak{f}} \mp \hbar u_0 q) d \cos \vartheta = \frac{2\pi \hbar t}{2\lambda K q}. \quad (45.7)$$

Die Integration über φ kann ebenfalls genau wie in Ziff. 35 ausgeführt werden, dann bleibt

$$kT \cdot \frac{\partial f}{\partial t} = \alpha e^{-\epsilon} \frac{\Omega_0 C^2 \hbar x}{18\pi M \lambda K u_0} \left. \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{q^2 dq}{e^\epsilon - 1} [c(\epsilon + x) - c(\epsilon) + e^x (c(\epsilon - x) - c(\epsilon))] \right\} \\ - \left(\frac{q^2}{2K^2} - \frac{\hbar u_0 q}{2\lambda K^2} \right) c(\epsilon + x) - \left(\frac{q^2}{2K^2} + \frac{\hbar u_0 q}{2\lambda K^2} \right) c(\epsilon - x) e^x = -\frac{eF}{\hbar} \alpha e^{-\epsilon} 2\lambda \hbar x. \quad (45.8)$$

Hier kann zunächst $\hbar u_0 q / 2\lambda K^2$ gegen $q^2 / 2K^2$ vernachlässigt werden, solange die Temperatur oberhalb von etwa 1° abs. bleibt [vgl. (37.18) und den dortigen Text]. Außer für die allergeringsten Wellenzahlen K bleibt ferner x stets klein gegen ϵ . Denn die in Frage kommenden Gitterwellen haben, wie wir sogleich nachweisen werden, Wellenzahlen $q < 2K$, also ist

$$\frac{x}{\epsilon} = \frac{\hbar u_0 q}{\lambda K^2} < \frac{2\hbar u_0}{\lambda K} = \frac{2\hbar_0}{K}. \quad (45.9)$$

Um die auch später noch wichtige Wellenzahl \hbar_0 zu berechnen, setzen wir formal $\lambda = \hbar^2 / 2m^*$, dann ist die „effektive Masse“ m^* von der Größenordnung der Elektronenmasse, und

$$\hbar_0 = \frac{\hbar u_0}{\lambda} = \frac{2m^* u_0}{\hbar} \quad (45.10)$$

wird numerisch etwa gleich 2mal der Schallgeschwindigkeit, also

$$\hbar_0 \approx 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}.$$

Ein Elektron dieser Wellenzahl hat die Energie

$$\epsilon_0 = \frac{\hbar^2}{2m^*} \hbar_0^2 \approx 10^{-16} \text{ erg}$$

entsprechend der Temperaturenergie bei 1° abs. Folglich ist — außer für die allerlangsamsten Elektronen — bei normalen Temperaturen

$$\hbar_0 \ll K, \quad x \ll \epsilon.$$

Daher kann in (45.8)

$$c(\varepsilon + x) = c(\varepsilon - x) = c(\varepsilon) \quad (45.11)$$

gesetzt werden.

Das wichtigste ist nun die Bestimmung der Integrationsgrenzen. q_{\min} entspricht offenbar einer Ablenkung des Elektrons um $\vartheta = 0$, q_{\max} einer Ablenkung um $\vartheta = \pi$. Nun muß der Ausdruck (45.6) wegen des Energiesatzes verschwinden, daraus folgt [vgl. (45.10)]

$$q = -2K \cos \vartheta \pm h_0.$$

Bei $\vartheta = 0$ wird q negativ, da ja im allgemeinen $h_0 \ll K$ ist, also ist

$$q_{\min} = 0.$$

Für $\vartheta = \pi$ erhalten wir

$$q_{\max} = 2K \pm h_0 \approx 2K. \quad (45.12)$$

Damit bekommen wir aus (45.8)

$$\frac{\Omega_0 C^2}{18\pi M \lambda K^3 u_0} c(\varepsilon) \int_0^{2K} \frac{q^4 dq}{e^x - 1} = \frac{2eF\lambda}{\hbar}. \quad (45.13)$$

Nun ist die Bestimmung von $c(\varepsilon)$ nur für diejenigen Zustände von Wichtigkeit, die stark mit Elektronen besetzt sind. Das ist nur für $E \lesssim kT$, also $\varepsilon \lesssim 1$ der Fall. Das zugehörige x ist nach (45.9) *klein gegen Eins*, solange $T > \text{ca. } 1^\circ \text{ abs.}$ Daher befinden wir uns beim Halbleiter *stets im Gebiet hoher Temperaturen*, und können, wie in Ziff. 36, schreiben

$$e^x - 1 = x = \frac{\hbar u_0 q}{kT}. \quad (45.14)$$

Daraus folgt

$$c(\varepsilon) = \frac{9\pi M \lambda^2 u_0^3 eF}{\Omega_0 C^2 K \hbar T} \quad (45.15)$$

und nach (36.8) für die freie Weglänge

$$l = \frac{Kc(\varepsilon)}{eF} = \frac{9\pi M \lambda^2 u_0^3}{\Omega_0 C^2 \hbar T}. \quad (45.16)$$

Die freie Weglänge ist also stets umgekehrt proportional der absoluten Temperatur, während dieses Gesetz bei Metallen ja nur für hohe Temperaturen gilt und bei tiefen einem wesentlich stärkeren Anstieg Platz macht. Der Absolutwert von l ist bei Metallen und Halbleitern von der gleichen Größenordnung: Dies erkennt man am leichtesten, wenn man in der für Metalle gültigen Formel (36.3) den Ausdruck (45.1) für die Energie einsetzt. Dann bekommt man Formel (45.15), multipliziert mit dem Faktor $(2K/q_0)^4$, der für Metalle nahezu Eins ist.

Die *Leitfähigkeit* der Halbleiter fällt im Gegensatz zu derjenigen der Metalle mit abnehmender Temperatur sehr stark, weil die Anzahl der Leitungselektronen exponentiell abnimmt [vgl. (45.3) und Ziff. 17b]. Diese Tatsache ist direkt das *Kriterium* dafür, ob eine Substanz ein Metall oder ein Halbleiter ist. — Die freien Plätze im fastbesetzten unteren Energieband tragen zur Leitung größenordnungsmäßig ebensoviel bei wie die Elektronen im oberen Band.

E. Kompliziertere Effekte.

Wir beabsichtigen in diesem Abschnitt, bei den wichtigsten galvanomagnetischen und thermoelektrischen Effekten usw. den *Unterschied* herauszustellen, der sich gegenüber der Theorie der freien Elektronen ergibt, welche bei diesen Effekten teilweise qualitativ falsche Resultate liefert. Wir werden dabei jeweils nur *diejenige* besondere Eigenschaft der im Potentialfeld des Kristalls gebundenen Elektronen berücksichtigen, die für den jeweils betrachteten Effekt wesentlich ist.

a) Galvanomagnetische Effekte¹.

46. Allgemeine Theorie. a) Quantisierung der Elektronenbahnen im Magnetfeld und Lorentzkraft. Ein äußeres Magnetfeld wirkt bekanntlich

¹ Vgl. hierzu R. PEIERLS, ZS. f. Phys. Bd. 53, S. 255. 1929 (I); Ann. d. Phys. Bd. 10. S. 37. 1931 (II), außerdem auch Ziff. 7 dieses Artikels. Wir rechnen im Gegensatz zu Ziff. 7 alle elektrischen Größen (e , F , I) in elektrostatischen und nur das Magnetfeld in magnetischen Einheiten. Dadurch erklärt sich das Hinzutreten von Faktoren c in unseren Formeln.

in zweierlei Weise auf ein Leitungselektron: Einmal verursacht es rein klassisch eine Krümmung der Bahn des Elektrons (Lorentzkraft), und dazu kommt in der Quantentheorie als zweiter Effekt die Ausbildung quantisierter Bahnen mit bestimmtem magnetischen Moment, welche nach Ziff. 26 für den Diamagnetismus der Leitungselektronen verantwortlich ist.

Nun wird aber aller Wahrscheinlichkeit nach die Quantelung der Elektronenbahnen für unsere Zwecke außer Betracht bleiben dürfen. Denn wir treiben ja mit den Elektronen Statistik, daher wird die Existenz diskreter Quantenzustände solange belanglos sein, als die Verteilungsfunktion für zwei benachbarte Zustände nicht wesentlich verschieden ist, d. h. solange der Abstand benachbarter Energieniveaus klein gegen kT bleibt. Nun ist dieser Abstand bei den diskreten Zuständen eines *freien* Elektrons im Magnetfeld gerade $H\mu$. Solange also $H\mu \ll kT$ bleibt, dürfen wir vermutlich die diskrete Struktur des Eigenwertspektrums vernachlässigen und als Eigenfunktionen nullter Näherung unsere wohlbekannteren Eigenfunktionen ohne Magnetfeld verwenden. Das Magnetfeld wird dann also als *Störung* betrachtet, welche Übergänge der Elektronen von einem Zustand zum anderen verursacht, genau wie das elektrische Feld und die Zusammenstöße.

Ehe wir an die rechnerische Behandlung gehen, wollen wir abschätzen, bis zu welchen Magnetfeldern unsere Behandlungsweise zulässig ist. Verlangen wir etwa

$$H < H_{\text{krit}} = \frac{1}{5} \frac{kT}{\mu} = 3000 T,$$

so sehen wir, daß bei den höchsten von KAPITZA erreichten Feldern (300 000 Gauß) und Temperaturen unter 100° unsere Rechnung versagen wird. Wahrscheinlich ist darauf der schlechte Erfolg der Theorie der Widerstandsänderung in hohen Magnetfeldern zurückzuführen (Ziff. 49). Natürlich ist es möglich, daß bei gebundenen Elektronen die Quantelung der Bahnen schon bei geringeren Feldstärken eine Rolle spielt als bei freien.

b) Einfluß des Magnetfelds auf die Verteilungsfunktion¹. Das Magnetfeld möge in der z -Richtung wirken. Dann ist nach der klassischen Elektrodynamik die Beschleunigung eines Elektrons (Ladung $+e$) gegeben durch

$$\ddot{x} = \frac{eH}{mc} v_y; \quad \ddot{y} = -\frac{eH}{mc} v_x; \quad \ddot{z} = 0. \quad (46.1)$$

Nun erinnern wir uns, daß die Beschleunigung eF/m durch das elektrische Feld eine Änderung der Verteilungsfunktion

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{elektr.}} = -\frac{eF}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial k_x}$$

verursacht [vgl. (33.18)]. Die Änderung der Verteilungsfunktion durch das Magnetfeld wird also

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{magn.}} = -\frac{eH}{\hbar c} \left(v_y \frac{\partial f}{\partial k_x} - v_x \frac{\partial f}{\partial k_y} \right) \quad (46.2)$$

betragen, was durch genauere Rechnungen bestätigt wird.

Falls die Verteilungsfunktion f nur von der Energie des Elektrons abhängt, so ändert sie sich wegen der DE BROGLIESchen Beziehung

$$v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x} \quad (46.3)$$

unter dem Einfluß des Magnetfeldes *nicht*. Zu (46.2) trägt daher nur *der* Teil der Verteilungsfunktion bei, der infolge des elektrischen Feldes zur Fermifunktion *hinzutritt*.

¹ R. PEIERLS I.

Die vollständige Stationaritätsbedingung lautet, wenn ein elektrisches Feld F in der Richtung ξ wirkt¹ (η sei die Richtung senkrecht zu ξ , den Buchstaben x reservieren wir für die Richtung des Stromes)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stöße}} = \frac{eF}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial k_{\xi}} + \frac{eH}{\hbar c} \left(v_{\eta} \frac{\partial f}{\partial k_{\xi}} - v_{\xi} \frac{\partial f}{\partial k_{\eta}} \right). \quad (46.4)$$

47. Halleffekt². a) Vereinfachende Annahmen. Verteilungsfunktion. Wir nehmen an, daß das Magnetfeld genügend³ klein ist, so daß wir das mit H proportionale Glied in (46.4) als Störung betrachten dürfen. Dann ist die Verteilungsfunktion in erster Näherung dieselbe wie ohne Magnetfeld. Wir wollen nun die Annahme machen, daß sich eine freie Weglänge definieren läßt, daß also die Abweichung der Verteilungsfunktion von der einfachen FERMI'schen Funktion proportional der rechten Seite der Stationaritätsbedingung (46.4) ist. Diese Annahme trifft zwar im allgemeinen höchstens in grober Annäherung zu, ist aber für die Behandlung des Halleffekts ausreichend⁴.

Bei Vernachlässigung des Magnetfelds lautet die Verteilungsfunktion offenbar

$$f_1 = f_0 - \frac{\tau e F}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial k_{\xi}} = f_0 - \tau e F \frac{d f_0}{d E} v_{\xi}. \quad (47.1)$$

Dabei ist $\tau = \frac{l}{v}$ die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen, l bedeutet die freie Weglänge⁵. Setzen wir die Verteilungsfunktion (47.1) in das mit H proportionale Glied von (46.4) ein, so ergibt sich in der nächsten Näherung

$$f = f_1 + \tau^2 \frac{e^2}{\hbar c} F H \frac{d f_0}{d E} \left(v_{\eta} \frac{\partial v_{\xi}}{\partial k_{\xi}} - v_{\xi} \frac{\partial v_{\xi}}{\partial k_{\eta}} \right). \quad (47.2)$$

Das Zusatzglied zur Verteilungsfunktion entspricht einem Elektronenstrom parallel η , also senkrecht zum Magnetfeld und zum elektrischen Feld. Das letztere ist also nicht mehr parallel zum elektrischen Strom (Halleffekt).

In einfachen Fällen hängt die Geschwindigkeit der Leitungselektronen in der ξ -Richtung, v_{ξ} , nur von der Wellenzahl k_{ξ} ab, dagegen nicht von k_{η} und k_z . So ist z. B. für gebundene Elektronen im einfach kubischen Kristall mit der Gitterkonstante a

$$E = E_0 - A (\cos a k_{\xi} + \cos a k_{\eta} + \cos a k_z), \quad (47.3)$$

wo A der doppelte Absolutbetrag des Austauschintegrals ist. Aus (47.3) folgt

$$v_{\xi} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_{\xi}} = \frac{A a}{\hbar} \sin a k_{\xi}. \quad (47.4)$$

Setzen wir dies in (47.2) ein, so ergibt sich

$$f = f_0 - \tau e F \frac{d f_0}{d E} v_{\xi} + \frac{\tau^2 e^2 A a^2}{\hbar^2 c} F H \frac{d f_0}{d E} \cos(a k_{\xi}) v_{\eta}. \quad (47.5)$$

b) Halleffekt bei schwacher Besetzung des Energiebandes. Wir wollen zunächst annehmen, daß nur ein kleiner Bruchteil aller Zustände des höchsten Energiebandes von Elektronen besetzt ist. Dann hängt bekanntlich

¹ Der Strom fließt natürlich bei uns nicht in der ξ -Richtung, sondern hat auch eine η -Komponente.

² R. PEIERLS, ZS. f. Phys. Bd. 53, S. 255. 1929.

³ Über die Bedingung hierfür vgl. Abschnitt d dieser Ziffer.

⁴ Dagegen nicht mehr für die magnetische Widerstandsänderung.

⁵ Wir verwenden τ statt l , weil im allgemeinen die Leitungselektronen, deren Energie gleich der FERMI'schen Grenzenergie ist, keine einheitliche Geschwindigkeit besitzen; vielmehr hängt ihre Geschwindigkeit von ihrer Bewegungsrichtung ab, was in Ziff. 48 für die magnetische Widerstandsänderung von Wichtigkeit sein wird. Deshalb würde τ für die verschiedenen Leitungselektronen verschieden sein, falls l konstant ist; τ geht aber unmittelbar in die Verteilungsfunktion ein: Wir nehmen daher τ als konstant an.

die Energie der Leitungselektronen formal ebenso von der Wellenzahl ab wie beim freien Elektron, denn aus (47.3) folgt für kleine $k_\xi k_\eta k_z$

$$E = E_0 - 3A + \frac{1}{2} A a^2 (k_\xi^2 + k_\eta^2 + k_z^2). \quad (47.6)$$

Wir dürfen daher auch einen ähnlichen Halleffekt erwarten wie für freie Elektronen.

In (47.5) dürfen wir $\cos a k_\xi = 1$ setzen, denn für alle besetzten Zustände ist k_ξ sehr klein. Dann werden die Ströme in der ξ - bzw. η -Richtung

$$\left. \begin{aligned} I_\xi &= -\tau e^2 F \frac{2}{(2\pi)^3} \int v_\xi^2 \frac{df_0}{dE} dk_\xi dk_\eta dk_z, \\ I_\eta &= \frac{\tau^2 e^3 A a^2}{\hbar^2 c} F H \frac{2}{(2\pi)^3} \int v_\eta^2 \frac{df_0}{dE} dk_\xi dk_\eta dk_z, \end{aligned} \right\} \quad (47.7)$$

folglich aus Symmetriegründen

$$\frac{I_\eta}{I_\xi} = -\frac{\tau e}{\hbar^2 c} A a^2 H. \quad (47.8)$$

Bezeichnen wir nun die Richtung des resultierenden Stroms mit x , die dazu senkrechte mit y , so hat das elektrische Feld eine Komponente in der Richtung y :

$$F_y = F_x \frac{\tau e}{\hbar^2 c} A a^2 H. \quad (47.9)$$

Die Hallkonstante wird definiert durch

$$R = \frac{F_y}{IH} = \frac{F_y}{\sigma F_x H}, \quad (47.10)$$

wo I der Gesamtstrom ist. Die Leitfähigkeit σ ist nun nach (36.11)

$$\sigma = \frac{e^2 n l}{\hbar K} = \frac{e^2 n \tau dE}{\hbar^2 K dK} = \frac{e^2 n \tau A a^2}{\hbar^2}. \quad (47.11)$$

Dabei ist K die Wellenzahl für $E = \zeta$, n die Anzahl der Elektronen im obersten Energieband pro cm^3 . Berücksichtigt wurde die Beziehung $l = \tau v = \frac{\tau}{\hbar} \frac{dE}{dK}$ sowie (47.6). Einsetzen von (47.9), (47.11) in (47.10) gibt

$$R = \frac{1}{e n c} \quad (47.12)$$

genau wie bei völlig freien Elektronen [siehe (7.22), dort sind F , I und e in elektromagnetischen Einheiten gemessen, woraus sich das Fehlen des Faktors c im Nenner von (7.22) erklärt].

Voraussetzung für dieses Resultat ist, wie schon gesagt, die sehr schwache Besetzung des Energiebandes. Diese wird in der Rechnung benutzt: Erstens, indem in (47.5) $\cos a k_\xi$ gleich Eins gesetzt wird (vgl. Abschnitt c), zweitens bei der Energieformel (47.6), drittens, indem bei der Ableitung der Leitfähigkeitsformel in Ziff. 36 angenommen wurde, daß die Energie nur von K , nicht von k_ξ , k_η , k_z einzeln abhängt.

c) Anomaler Halleffekt. Wir nehmen nunmehr an, das Energieband sei sehr stark besetzt. Dann ist für alle Elektronenzustände, deren Energie nahe gleich der FERMISchen Grenzenergie ζ ist, die Wellenzahl k_ξ nahezu gleich π/a . Der Kosinus in (47.5) wird daher annähernd gleich -1 , und das hat offenbar zur Folge, daß sich *das Vorzeichen des Halleffekts umkehrt*, ohne daß sein Absolutwert geändert wird.

Derartige „anomale“ Halleffekte sind bei einer ganzen Reihe von Metallen beobachtet, so bei Zn, Cd und Ir. Zinn und Blei zeigen einen sehr kleinen Halleffekt, wie er bei halbbesetzten Energiebändern zu erwarten wäre. — Der normale

Halleffekt wird auch negativ genannt, da er dem entspricht, was man naiverweise von negativ geladenen stromführenden Teilchen erwarten muß.

Wir wollen versuchen, qualitatives Verständnis für den überraschenden anomalen Halleffekt zu gewinnen. Offenbar kommt er dadurch zustande, daß in (47.2) $\partial v_{\xi} / \partial k_{\xi}$ negativ ist, daß also die Geschwindigkeit in der Richtung des elektrischen Feldes mit zunehmender Wellenzahl abnimmt. Der Mechanismus des Halleffekts ist nun etwa folgender: Solange die Verteilungsfunktion nur von der Energie abhängt, kann sie durch das Magnetfeld nicht geändert werden. Die Elektronenbahnen werden dann nur gekrümmt, d. h. die Elektronen gehen von einem Quantenzustand zum anderen über, aber in jeden Zustand treten ebenso viele Elektronen ein wie aus. Das elektrische Feld verursacht nun, daß diejenigen Zustände stärker besetzt werden, die einen Impuls in der Feldrichtung ξ besitzen [Verteilungsfunktion (47.1)]. Das Magnetfeld beschleunigt die Elektronen in der η - und in der ξ -Richtung, genauer gesagt, es verändert die Wellenzahlen k_{η} und k_{ξ} . Die Beschleunigung in der η -Richtung ist wirkungslos, weil die Verteilungsfunktion von k_{η} nicht abhängt (sofern man die unwesentliche Abhängigkeit von der Energie nicht berücksichtigt). Die Beschleunigung in der ξ -Richtung ändert dagegen die Verteilungsfunktion: Die Elektronen des Zustands k_{ξ} treten in der Zeit dt in den Zustand $k_{\xi} + \frac{eH}{\hbar c} v_{\eta} dt$ über. Ein bestimmter Zustand mit positivem v_{η} bekommt

im Magnetfeld die Verteilungsfunktion, die ohne Feld ein Zustand mit kleinerer Wellenzahl k_{ξ} besaß. Es kommt darauf an, ob die Verteilungsfunktion von Natur aus mit wachsendem k_{ξ} wächst oder abnimmt. Im ersten Fall wird bei positivem v_{η} die Verteilungsfunktion durch das Magnetfeld vermindert, I_{η} ist also negativ, im zweiten Fall ist es umgekehrt.

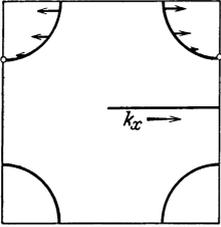


Abb. 54. Die Störung der Verteilungsfunktion im elektrischen Feld bei fast vollbesetztem Energieband. Gezeichnet ist die Fläche $E = \zeta$, die Pfeile deuten die Größe der Störung der Verteilungsfunktion an und sollen veranschaulichen, daß diese mit wachsendem k_{ξ} abnimmt.

Nach diesen qualitativen Überlegungen sieht man unmittelbar ein, daß der anomale Halleffekt nicht an unsere speziellen Voraussetzungen gebunden ist, sondern immer dann eintreten muß, wenn das oberste Energieband fast vollbesetzt ist. Denn wir wissen ja (Ziff. 11 bis 13), daß die Elektronengeschwindigkeit für die höchsten Quantenzustände eines Energiebandes stets den Wert Null annimmt, ebenso wie für die tiefsten Zustände. Bei den höchsten Zuständen muß also die Geschwindigkeit v_{ξ} mit wachsender Wellenzahl k_{ξ} abnehmen, auch wenn nicht die spezielle Energieformel (47.3) gilt.

Weiterhin ist auch die in a) gemachte Voraussetzung unnötig, daß die Abweichung der Verteilungsfunktion von der Fermifunktion, $f - f_0$, proportional den äußeren Kräften ist, also bei ausschließlicher Wirkung eines elektrischen Feldes F_{ξ} proportional v_{ξ} . Es genügt vielmehr zu wissen, daß $f - f_0$ das gleiche Vorzeichen haben muß wie die äußeren Kräfte, also positiv ist für positive v_{ξ} : Bei fast voller Besetzung des Energiebandes er-

geben sich dann die in Abb. 54 dargestellten Verhältnisse, und es ist klar, daß auch hier $\frac{\partial (f - f_0)}{\partial k_{\xi}}$ negativ ist, also anomaler Halleffekt herauskommt.

Die einfachste Erklärung für den anomalen Halleffekt ist die, daß ein fehlendes negatives Elektron (Lücke in einem fast vollbesetzten Energieband) einem positiven Teilchen äquivalent ist. Für ein solches hat natürlich der Halleffekt das umgekehrte Vorzeichen wie für ein negatives Elektron. Der anomale Halleffekt ist daher das Analogon zu den verkehrten Multipletts bei den Atomen, deren äußere Schale mehr als halb voll ist.

Bei genügend starker Besetzung des Energiebandes wird also der Halleffekt sicher anomal, bei genügend schwacher Besetzung normal, ganz unabhängig vom speziellen Modell. Wo die Grenze liegt, hängt dagegen natürlich vom Modell ab. Bei stark gebundenen s-Elektronen im einfach-kubischen Gitter verschwindet der Halleffekt, wenn genau die Hälfte aller Quantenzustände des obersten Bandes besetzt sind. Bei schwächerer Bindung besteht im allgemeinen die Tendenz, daß die Geschwindigkeit der Elektronen in den höheren Niveaus eines Bandes größer ist als in den tieferen (vgl. Abb. 15), $\partial v_{\xi} / \partial k_{\xi}$ wird daher im allgemeinen noch etwas über die Mitte des Bandes hinaus positiv bleiben: d. h. der normale Halleffekt wird häufiger sein als der anomale, speziell

werden Metalle, deren höchstes Energieband gerade halb besetzt ist, noch normalen Effekt zeigen, was beispielsweise bei den Alkalien und Edelmetallen der Fall ist.

Was die quantitativen Verhältnisse angeht, so tritt bei fast voller Besetzung eines Energiebandes die Anzahl der *unbesetzten Zustände* des Bandes an die Stelle der Anzahl n der besetzten Niveaus in (47.12). Bei etwa halbvollem Band muß der Halleffekt wesentlich kleiner sein als Formel (47.12) angibt, es ist also nicht möglich, aus dem Halleffekt die Elektronenzahl pro cm^3 auszurechnen.

d) Abhängigkeit von Feldstärke, Richtung des Feldes und Temperatur. Die Proportionalität des Halleffekts mit dem Magnetfeld besteht natürlich nur für *schwache* Felder. Das geht schon daraus hervor, daß wir bei unserer Ableitung im Abschnitt a dieser Ziffer das Magnetfeld als kleine Störung betrachtet haben. Dies ist offenbar nur zulässig, solange die durch das Magnetfeld erzeugte Änderung der Verteilungsfunktion [$f - f_1$, vgl. (47.2)] klein bleibt gegen die vom elektrischen Feld allein hervorgerufene [$f_1 - f_0$, vgl. (47.1)] oder m. a. W., solange das elektrische Feld senkrecht zum Strom (Halleffekt) klein ist gegen das Feld in der Stromrichtung. Nach (47.9) bedeutet das

$$\frac{F_y}{F_x} = \frac{\tau A a^2}{\hbar^2 c} e H \ll 1. \quad (47.13)$$

Diese Bedingung ist gleichbedeutend mit der Forderung, daß der Krümmungsradius der Elektronenbahnen im Magnetfeld¹ noch groß sein soll gegen die freie Weglänge², daß also die Elektronenbahn zwischen zwei Zusammenstößen nur wenig gekrümmt sein soll. Für stärkere Magnetfelder ($r_0 \ll l$) wollen wir hier keine Aussage über den Gang des Halleffekts machen. Bei Bi ist schon bei recht kleinen Feldern (6000 Gauß) eine Abweichung des Halleffekts von der Proportionalität mit der magnetischen Feldstärke beobachtet³.

Von der *Richtung* des elektrischen und magnetischen Feldes ist der Halleffekt bei kubischen Kristallen *nicht* abhängig, wenigstens für schwache Felder, d. h. solange der Halleffekt proportional dem Magnetfeld ist. Bei nichtkubischen Kristallen spielt natürlich die Orientierung der Felder relativ zu den Kristallachsen eine Rolle; das Hallfeld ist dann im allgemeinen auch nicht genau senkrecht zum Magnetfeld gerichtet.

Von der *Temperatur* dürfte der Halleffekt — immer bei genügend schwachen Feldern — nicht abhängen, wenn unsere Annahme zuträfe, daß die Verteilungsfunktion stets proportional den äußeren Kräften ist. Eine vorhandene Temperaturabhängigkeit zeigt daher, daß sich die Verteilungsfunktion im elektrischen Feld mit der Temperatur qualitativ⁴ ändert: Setzen wir etwa (ohne Magnetfeld)

$$f = f_0 - eF\tau \frac{df_0}{dE} \varphi(v_x, v_y, v_z),$$

wo τ die aus der Leitfähigkeit berechnete Stoßzeit ist, so muß φ von der Temperatur abhängen, damit die Hallkonstante es tut. Bei sehr hohen ($T \gg \theta$) und sehr tiefen ($T \ll \theta$) Temperaturen ist dies sicher nicht der Fall. Dort ändert sich nur τ proportional mit der Leitfähigkeit. Bei mittleren Temperaturen, bei denen der Übergang vom Leitfähigkeitsmechanismus der Ziff. 36 zu dem von Ziff. 37 stattfindet, dürfte dagegen im allgemeinen eine — nicht allzu große — Temperaturabhängigkeit des Halleffekts bestehen.

Der Halleffekt bei *höheren* Feldstärken ändert sich sehr beträchtlich mit der Temperatur. Denn die kritische Feldstärke, bis zu der Proportionalität des Halleffekts mit dem Magnetfeld besteht, ist nach (47.13) umgekehrt proportional mit τ , also mit der Leitfähigkeit, und nimmt daher nach tiefen Temperaturen hin sehr stark ab. Dort hat also die Hallkonstante R nur noch bei sehr kleinen Feldern einen Sinn, z. B. für das reinste Gold von MEISSNER und SCHEFFERS bei tiefsten Temperaturen nur bis zu ca. 30 Gauß.

¹ Dieser ist, solange die Energie der Elektronen proportional dem Quadrat der Wellenzahl ist, wie in (47.6), unabhängig von dem Proportionalitätsfaktor Aa^2 , gleich $r_0 = \frac{\hbar c}{eH} \cdot K$.

² $l = \tau v = \tau \frac{Aa^2}{\hbar} K$, wenn die Energie durch (47.6) gegeben ist.

³ C. BELLIA, ZS. f. Phys. Bd. 74, S. 655. 1931. Dort weitere Literatur.

⁴ Nicht nur proportional zu sich selbst vergrößert oder verkleinert.

48. Magnetische Widerstandsänderung, schwache Felder. a) Warum verschwindet die Widerstandsänderung bei freien Elektronen? Nach der Theorie der freien Elektronen (Ziff. 7) sollte sich der Widerstand eines Metalls im Magnetfeld in erster Näherung *nicht* ändern. In zweiter Näherung (im Sinne der FERMI'schen Statistik, vgl. Ziff. 3) tritt eine ganz geringfügige Widerstandserhöhung ein, die jedoch etwa um 4 Größenordnungen kleiner ist als die experimentell beobachtete.

Rein *anschaulich* würde man geneigt sein, eine starke Widerstandserhöhung zu erwarten, denn die Elektronenbahnen werden ja im Magnetfeld gekrümmt und die Elektronen legen infolgedessen geringere Wege in der Richtung des elektrischen Feldes zurück. Dieser Effekt wird aber dadurch ausgeglichen, daß außer dem elektrischen Feld in der Stromrichtung noch ein Hallfeld senkrecht zum Strom existiert. Das effektive elektrische Feld ist daher größer als das Feld in der Stromrichtung; die Leitfähigkeit ist aber definiert als Strom dividiert durch die Feldkomponente in der Stromrichtung. Es ist also, wenn ξ die Feldrichtung, x die Stromrichtung bezeichnet,

$$\sigma = \frac{I}{F_x} = \frac{I_\xi^2 + I_\eta^2}{F I_\xi}, \quad (48.1)$$

im Magnetfeld nimmt I_ξ ab, jedoch I_η zu, und zwar bei freien Elektronen gerade so, daß σ konstant bleibt.

Um dem Problem der magnetischen Widerstandsänderung näherzukommen, ist es zunächst notwendig, zu erkennen, *warum* die Hypothese der freien Elektronen keine Widerstandsänderung liefert. Das ist an Hand der Formeln der Ziff. 7 sehr leicht zu übersehen. Nach der Fermistatistik haben alle Elektronen, die wesentlich an der Stromleitung beteiligt sind, in erster Näherung die gleiche Energie, also auch, sofern es freie Elektronen sind, gleiche Geschwindigkeit und freie Weglänge. Nun ist nach (7.1), (7.5), (7.6) bei Wirkung eines elektrischen Feldes ($F_x, F_y, 0$) und eines Magnetfeldes in der z -Richtung die Verteilungsfunktion gegeben durch

$$f = f_0 - \frac{df_0}{dE} (\chi_1 v_x + \chi_2 v_y). \quad (48.2)$$

Dabei sind

$$\left. \begin{aligned} \chi_1 &= \frac{e l/v}{1 + \left(\frac{l}{v} \frac{eH}{mc}\right)^2} \left(F_x + \frac{l}{v} \frac{eH}{mc} F_y\right), \\ \chi_2 &= \frac{e l/v}{1 + \left(\frac{l}{v} \frac{eH}{mc}\right)^2} \left(F_y - \frac{l}{v} \frac{eH}{mc} F_x\right) \end{aligned} \right\} \quad (48.3)$$

Konstanten, da ja l und v für alle an der Stromleitung beteiligten Elektronen den gleichen Wert haben. Nun soll aber der Strom in der Richtung y verschwinden. Das ist, wie man unmittelbar sieht, nur dann möglich, wenn die Konstante χ_2 verschwindet. Daraus folgt aber unmittelbar, daß zwischen den Feldstärken in der Stromrichtung und senkrecht dazu die Beziehung

$$F_y = \frac{l}{v} \frac{eH}{mc} F_x \quad (48.4)$$

bestehen muß [vgl. Halleffekt, (47.9)]. Setzt man dies in (48.3) ein, so wird

$$\chi_1 = e \frac{l}{v} F_x \quad (48.5)$$

unabhängig vom Magnetfeld H .

Der springende Punkt bei dieser Ableitung ist, daß l/v eine Konstante für alle Leitungselektronen ist. Dadurch wird auch klar, warum in zweiter Nähe-

rung die magnetische Widerstandsänderung *nicht* verschwindet. In der zweiten Näherung wird ja berücksichtigt, daß die an der Stromleitung beteiligten Elektronen nicht alle genau die gleiche Energie haben, weil df_0/dE keine unendlich steile Zackenfunktion ist. Dann ist auch die Geschwindigkeit nicht mehr für alle Elektronen die gleiche, χ_1 und χ_2 sind nicht mehr Konstanten und die einfachen Beziehungen (48.4) und (48.5) verlieren ihre Gültigkeit. Da aber die Energie der verschiedenen Leitungselektronen nur sehr wenig voneinander verschieden ist, bleibt auch die Widerstandsänderung äußerst klein.

b) Grund der Widerstandsänderung bei gebundenen Elektronen. Die geringe Widerstandsänderung des freien Elektronengases hängt demnach unmittelbar damit zusammen, daß die freie Weglänge l und die Geschwindigkeit v nur von der Energie der Elektronen abhängen. Beim gebundenen Elektron ist dies anders: Dort ist, wie wir wissen, die Energie eine komplizierte Funktion der drei Wellenzahlen k_x, k_y, k_z , sie hängt also auch von der Bewegungsrichtung des Elektrons, d. h. vom Verhältnis $k_x:k_y:k_z$, ab und nicht etwa bloß vom Absolutwert der Wellenzahl $K = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$. Dementsprechend ist auch die Geschwindigkeit

$$v = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\left(\frac{\partial E}{\partial k_x}\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial k_y}\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial k_z}\right)^2} \quad (48.6)$$

keine Funktion der Energie allein, sondern außerdem noch Funktion der Bewegungsrichtung. Dasselbe gilt von der freien Weglänge bzw. von der Zeit zwischen zwei Zusammenstößen (Stoßzeit) $\tau = \frac{l}{v}$, die für unsere Zwecke praktischer ist. Anders gesagt: Wenn die Stationaritätsbedingung lautet

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stöße}} = -\mathfrak{R}, \quad (48.7)$$

so ist $f - f_0$ (Verteilungsfunktion minus Fermifunktion) bei gebundenen Elektronen nicht einfach proportional der „Störung“ \mathfrak{R} ; und wenn wir formal schreiben

$$f = f_0 + \tau \mathfrak{R}, \quad (48.8)$$

so ist τ keine Konstante, sondern hängt von den Wellenzahlen k_x, k_y, k_z ab und außerdem noch von der speziellen Natur der Störung \mathfrak{R} .

c) Formale Theorie für schwache Magnetfelder. Sobald dies aber der Fall ist, folgt natürlich aus dem Verschwinden von I_y nicht mehr die Beziehung (48.4). Man kann formal eine Formel für die Widerstandsänderung ableiten, indem man annimmt, daß τ von der Bewegungsrichtung der Elektronen abhängt, daß aber der Ansatz (48.3) noch gilt. Bezeichnen wir dann mit $\bar{\tau}^n$ den Mittelwert von τ^n genommen über alle Elektronen mit der Energie ζ : in Formeln

$$\bar{\tau}^n = \frac{\int \tau^n v^2 \frac{df_0}{dE} dk_x dk_y dk_z}{\int v^2 \frac{df_0}{dE} dk_x dk_y dk_z}, \quad (48.9)$$

so folgt bis zu Gliedern der Ordnung H^2 genau aus (48.2), (48.3)

$$I_y = \text{konst.} \cdot \left(F_y \bar{\tau} - \frac{eH}{mc} F_x \bar{\tau}^2 \right) = 0,$$

$$I_x = \text{konst.} \cdot \left(F_x \bar{\tau} + \frac{eH}{mc} F_y \bar{\tau}^2 - \left(\frac{eH}{mc}\right)^2 F_x \bar{\tau}^3 \right)$$

und daraus

$$F_y = \frac{eH}{mc} \cdot F_x \frac{\bar{\tau}^2}{\bar{\tau}} \quad (48.10)$$

sowie

$$\sigma = \frac{I_x}{F_x} = \text{konst.} \cdot \left[\bar{\tau} - \left(\frac{eH}{mc} \right)^2 \left(\bar{\tau}^3 - \frac{(\bar{\tau}^2)^2}{\bar{\tau}} \right) \right].$$

Die relative Widerstandsänderung im Magnetfeld wird dann

$$\frac{\varrho - \varrho_0}{\varrho_0} = \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma} = \left(\frac{eH}{mc} \right)^2 \frac{\bar{\tau}^3 \bar{\tau} - (\bar{\tau}^2)^2}{(\bar{\tau})^2} \quad (48.11)$$

(ϱ = spezifischer Widerstand, ϱ_0 = desgl. ohne Magnetfeld, σ_0 = Leitfähigkeit ohne Feld). Aus (48.11) liest man ab:

1. Die Widerstandsänderung ist Null, wenn die Stoßzeit für alle Elektronen die gleiche ist, im Einklang mit unseren früheren Überlegungen. Sie ist etwa proportional dem Schwankungsquadrat der Stoßzeit. Nun wird die Stoßzeit für die verschiedenen Bewegungsrichtungen um so verschiedener sein, je weniger isotrop der Kristall ist. *Kubische Kristalle* werden also eine *geringere Änderung des Widerstands im Magnetfeld* zeigen als *nichtkubische*. Dies wird von der Erfahrung bestätigt.

2. Der *Widerstand* wird im Magnetfeld *stets erhöht* (die Leitfähigkeit vermindert). Denn da die Stoßzeit τ für jedes einzelne Elektron positiv ist, läßt sich leicht zeigen, daß

$$\bar{\tau}^3 \bar{\tau} > (\bar{\tau}^2)^2$$

ist — ganz analog zu der bekannteren Ungleichung $\bar{\tau}^2 > (\bar{\tau})^2$. Auch experimentell findet man stets Widerstandserhöhung.

3. Die Widerstandserhöhung ist im Einklang mit dem Experiment *proportional H^2 , solange das Magnetfeld genügend schwach* ist; bei stärkeren Feldern kommen höhere Potenzen von H hinzu (vgl. Ziff. 49).

4. Die *Temperaturabhängigkeit* der magnetischen Widerstandsänderung ist für sehr hohe und sehr tiefe Temperaturen recht einfach. Dort ist nämlich die [durch (48.8) definierte] „Stoßzeit“ τ ein Produkt von 2 Funktionen, von denen die eine nur von der Bewegungsrichtung des Elektrons, die andere nur von der Temperatur abhängt:

$$\tau = \varphi(T) \chi(k_x k_y k_z). \quad (48.12)$$

Dementsprechend sind z. B. die Verhältnisse $\bar{\tau}^2/(\bar{\tau})^2$, $\bar{\tau}^3/(\bar{\tau})^3$ von der Temperatur unabhängig, da $\varphi(T)$ bei der Bildung der Mittelwerte herausgezogen werden kann. Schreiben wir die relative Widerstandsänderung in der Form

$$\frac{\varrho - \varrho_0}{\varrho_0} = \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma} = B(T) \cdot H^2, \quad (48.13)$$

so hängt der Koeffizient B genau so von der Temperatur ab wie $(\bar{\tau})^2$, also auch ebenso wie das Quadrat der Leitfähigkeit

$$B(T) \propto \sigma^2(T). \quad (48.14)$$

Die *absolute Widerstandsänderung* $\varrho - \varrho_0$ ist demnach bei festgehaltener Feldstärke und bestimmtem Metall *umgekehrt proportional dem Widerstand ohne Magnetfeld*, sie nimmt also mit abnehmender Temperatur stark zu. Das Gesetz (48.14) gibt, wie nochmals bemerkt sei, das Verhältnis der magnetischen Widerstandsänderungen bei zwei verschiedenen hohen (oder zwei tiefen) Temperaturen zueinander; dagegen besteht keine einfache Beziehung zwischen der Widerstandsänderung bei einer hohen und einer tiefen Temperatur, weil die Funktionen χ in (48.12) bei hohen und bei tiefen Temperaturen verschieden sind. Im Gebiet mittlerer Temperaturen lassen sich keine allgemeinen Aussagen machen. Immerhin sollte auch in diesem Fall das Gesetz (48.14) *größenordnungsmäßig* gelten, denn die Verteilungsfunktion χ in (48.12) wird sich relativ langsam mit der Temperatur ändern, verglichen mit der Funktion $\varphi(T)$.

Die Experimente, die in der Hauptsache von KAPITZA stammen, beziehen sich leider zum überwiegenden Teil auf das Gebiet mittlerer Temperaturen. Sie bestätigen aber trotzdem einigermaßen das Gesetz (48.14), wie aus Tabelle 9 hervorgeht¹. Dort ist für verschiedene Metalle der Wert einer Größe Q [vgl. (48.15)] bei verschiedenen Temperaturen verzeichnet, welche proportional \sqrt{B}/σ gewählt ist und daher temperaturunabhängig sein sollte. Dies ist, wie man sieht, mit wenigen Ausnahmen (Indium, Chrom) auch recht gut erfüllt².

5. Die absolute Größe der Widerstandsänderung kann natürlich nicht genau berechnet werden, weil nicht bekannt ist, wie stark die Stoßzeit τ — bzw. die in (48.12) definierte Funktion χ — für die einzelnen Elektronen verschieden ist. Man wird daher lieber umgekehrt aus der gegebenen Widerstandsänderung die Anisotropie von τ berechnen. Ein Maß für diese ist die Größe

$$Q = \sqrt{\frac{\tau^3 \bar{\tau} - (\bar{\tau}^2)^2}{(\bar{\tau})^4}} = \sqrt{\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0 H^2} \frac{mc}{e} \frac{1}{\bar{\tau}}}. \quad (48.15)$$

$\bar{\tau}$ entnimmt man aus der Leitfähigkeit; bei Annahme freier Elektronen ist

$$\sigma_0 = \frac{e^2 n \bar{\tau}}{m}. \quad (48.16)$$

Also

$$Q = enc \rho_0 \sqrt{B}, \quad (48.17)$$

wo B die in (48.13) eingeführte Konstante ist. Die experimentellen Daten³ ergeben nun überraschend große Werte für Q , wie aus Tabelle 9 hervorgeht.

Tabelle 9. Anisotropiekonstante Q für verschiedene Metalle.

Metall	Li	Cu	Ag	Au	Mg	Zn	Cd	Ca	Al	In	Tl	
Q bei 291°					4,45	5,1	5,2					
„ „ 195°					4,55	4,7	5,6	45	1,68	2,1		
„ „ 78°	1,38	1,09	0,82	1,20	3,45	5,5	7,8	53	1,43	1,2	6,9	
Metall	C	Sn	Zr	Th	As	Sb	Bi	Cr	Mo	W	Pd	Pt
Q bei 291°	91	3,0			110	220	3000	5,5				
„ „ 195°			23	3,1	120	200			3,1			
„ „ 78°		3,9	17	3,4	90	160		14	2,4	4,3	2,8	1,9

Selbst wenn man von den Metallen der fünften Gruppe des periodischen Systems As Sb Bi absieht, welche sich ja in jeder Hinsicht magnetisch anomal verhalten, kommen noch bei Ca, Zr und Cr Werte von Q oberhalb 10 vor. Für die meisten Metalle liegt Q zwischen 1 und 4, während wir für diese Größe, die die relative Schwankung von τ mißt, einen Wert unterhalb von 1 erwarten würden. Dabei ist aber zu bedenken, daß mehrere Gründe im Sinne einer Vergrößerung von Q wirken: Erstens tritt für gebundene Elektronen an die Stelle von (48.16)

$$\bar{\tau} = \frac{\sigma m \hbar K}{e^2 n m v},$$

und da stets $mv < \hbar K$, so wird die Stoßzeit in Wirklichkeit bei gegebenem σ größer sein, als wir unter Zugrundelegung von (48.16) errechneten, ganz besonders, wenn die Leitungselektronen sehr fest gebunden sind. Da $\bar{\tau}$ in der Formel (48.15) im Nenner steht, muß der richtige Wert von Q kleiner sein als der von uns errechnete. Zweitens: Bekanntlich ist stets $\overline{\tau^2} > \bar{\tau}^2$; $\overline{\tau^3} > \bar{\tau}^3$ usw. Nun stehen in der Definition von Q , (48.15), im Zähler die Mittelwerte hoher Potenzen von τ , im Nenner der Mittelwert von τ selbst. Auch dies hat zur Folge, daß Q vergrößert wird.

¹ Vgl. auch H. ВЕТНЕ, Nature Bd. 127, S. 336. 1931.

² Bei den aufgeführten Metallen sind alle vorhandenen Messungen berücksichtigt.

³ Vgl. P. KAPITZA, Proc. Roy. Soc. London Bd. 123, S. 292 u. 342. 1929.

Die hohen Werte von Q in Tabelle 9 erscheinen infolgedessen nicht mehr so unsinnig wie auf den ersten Blick. Immerhin muß man sagen, daß die Anisotropie der Stoßzeit sicher sehr beträchtlich ist, wie das ja auch nach der komplizierten Form der Energieflächen (Abb. 23 bis 25) nicht wunderbar ist.

d) Zur Kritik der formalen Theorie. Wir haben der Theorie in c die Annahme zugrunde gelegt, daß der in (48.8) eingeführte Proportionalitätsfaktor τ (Stoßzeit) zwar für verschiedene Bewegungsrichtungen des Elektrons verschieden, aber für ein und dieselbe Bewegungsrichtung von der Natur der Störung unabhängig ist. Wenn also bei alleiniger Wirkung eines elektrischen Feldes die Verteilungsfunktion

$$f_1 = f_0 - eF \frac{df_0}{dE} v_x \tau(k_x, k_y, k_z)$$

ist, so soll im elektrischen plus magnetischen Feld

$$f = f_1 - \frac{eH}{\hbar c} \left(v_y \frac{\partial f}{\partial k_x} - v_x \frac{\partial f}{\partial k_y} \right) \tau(k_x, k_y, k_z)$$

mit der gleichen Funktion τ sein [vgl. (46.2)]. Dies wird aber in Wirklichkeit durchaus nicht der Fall sein.

Wir erinnern z. B. an die Aufstellung der BLOCHSchen Integralgleichung Ziff. 35. Nur dem Umstand, daß die äußere Störung (rechte Seite der Stationaritätsbedingung) proportional der Wellenzahlkomponente k_x ist, ist es zu verdanken, daß auch die Verteilungsfunktion erster Näherung, $g = f - f_0$, proportional k_x wird, und dies wieder vereinfachte seinerzeit die Integration über den Winkel φ . Wäre dagegen etwa die äußere Störung proportional $k_x \cdot k_z$ oder einer komplizierteren Funktion der k_i , so würde sicher nicht das gleiche für g gelten.

Die „Stoßzeit“ τ hängt daher im allgemeinen selbst noch von der Form der äußeren Störung, in unserem Fall also vom Magnetfeld ab. Dadurch werden aber nur die quantitativen Formeln der formalen Theorie — etwa die Beziehung zwischen Schwankungsquadrat der Stoßzeit und Widerstandsänderung — berührt, dagegen nicht die qualitativen Resultate, insbesondere Proportionalität mit H^2 , Größenordnung und Temperaturabhängigkeit¹.

e) Magnetfeld parallel zum elektrischen Feld. In diesem Fall dürfte nach klassischen Vorstellungen überhaupt keine Ablenkung der Elektronen, also auch keine Änderung des Widerstands stattfinden. Infolge der Bindung der Elektronen tritt jedoch auch in diesem Fall eine Widerstandsänderung auf. Der Grund dafür ist, daß die Geschwindigkeitskomponente v_x nicht bloß von k_x und E , sondern im allgemeinen auch von k_y und k_z explizit abhängt.

Wir nehmen etwa an, die Stoßzeit τ sei für alle Elektronen dieselbe. (Macht man diese vereinfachende Voraussetzung nicht, so erhält man natürlich erst recht eine Widerstandsänderung.) Magnetisches und elektrisches Feld seien parallel z . Dann haben wir analog (47.1), (47.2) in erster Näherung

$$f_1 = f_0 - \tau eF \frac{df_0}{dE} v_x,$$

in zweiter Näherung

$$f_2 = f_1 + \tau^2 \frac{e^2}{\hbar c} FH \frac{df_0}{dE} \left(v_y \frac{\partial v_x}{\partial k_x} - v_x \frac{\partial v_x}{\partial k_y} \right),$$

in dritter Näherung

$$f_3 = f_2 - \tau^3 \frac{e^3}{\hbar^2 c^2} FH^2 \frac{df_0}{dE} \left(v_y \frac{\partial v_y}{\partial k_x} \frac{\partial v_x}{\partial k_x} + v_y^2 \frac{\partial^2 v_x}{\partial k_x^2} - v_x v_y \frac{\partial^2 v_x}{\partial k_x \partial k_y} - v_y \frac{\partial v_x}{\partial k_x} \frac{\partial v_x}{\partial k_y} \right) \\ + \text{entsprechende Glieder mit vertauschtem } x \text{ und } y).$$

¹ R. PEIERLS (l. c. II, § 4) hat bestritten, daß die Temperaturabhängigkeit (48.14) auch für tiefe Temperaturen gilt und behauptet, die Widerstandsänderung müsse dort geringer sein, als dem Gesetz (48.14) entsprechen würde. Dies beruht aber, wie man leicht sieht, auf der von PEIERLS gemachten Annahme, daß bei tiefen Temperaturen im elektrischen Feld allein die Verteilungsfunktion einfach

$$f = f_0 - eF \tau \frac{df_0}{dE} k_x$$

sei (τ eine Konstante). Bei dieser Annahme verschwindet natürlich, genau wie in Abschnitt a für freie Elektronen diskutiert, die Widerstandsänderung, um dann erst in höheren Näherungen aufzutreten. In Wirklichkeit ist natürlich auch bei tiefen Temperaturen τ eine komplizierte Funktion von k_x, k_y, k_z .

Der Zusatzfunktion zweiter Näherung entspricht kein Strom (kein Halleffekt!), der Zusatzfunktion dritter Näherung dagegen ein endlicher Strom in der z -Richtung proportional FH^2 , also eine Widerstandsänderung proportional H^2 .

Experimentell ist nach KAPITZA die Widerstandsänderung bei Feld parallel zum Strom etwa $1/3$ bis $2/3$ derjenigen bei Magnetfeld senkrecht zum Strom.

49. Widerstandsänderung bei stärkeren Feldern. Genau wie beim Halleffekt hat auch bei der Widerstandsänderung die von uns vorgenommene Entwicklung der Verteilungsfunktion nach steigenden Potenzen von H nur solange einen Sinn, wie sie konvergiert. Das bedeutet nach Ziff. 47d, daß der Krümmungsradius der Elektronenbahnen im Magnetfeld noch groß bleiben muß gegen die freie Weglänge. Sobald diese Größen miteinander vergleichbar werden, müssen sich Abweichungen von der Proportionalität der Widerstandsänderung mit H^2 ergeben. Man kann jedenfalls den Widerstand nach steigenden Potenzen von H entwickeln, wobei, wie man leicht einsieht und auch schon aus Symmetriegründen annehmen muß, ausschließlich gerade Potenzen auftreten:

$$\varrho = \varrho_0(1 + B_1 H^2 + B_2 H^4 + \dots). \quad (49.1)$$

Über die Koeffizienten B_1, B_2 läßt sich keine allgemeine Aussage machen. Im allgemeinen wird jedenfalls *nicht* das von FRANK für freie Elektronen abgeleitete Gesetz (7.35)

$$\frac{\varrho - \varrho_0}{\varrho_0} = \frac{BH^2}{1 + CH^2} \quad (49.2)$$

quantitativ gelten¹. Wir können aber alle wesentlichen Punkte auch rein qualitativ ableiten.

a) Theoretische Aussagen. 1. Die Abweichung vom quadratischen Gesetz beginnt (vgl. oben), wenn der Krümmungsradius der Elektronenbahn im Magnetfeld mit der freien Weglänge vergleichbar wird. Da letztere mit fallender Temperatur rasch ansteigt, beginnt die Abweichung mit sinkender Temperatur bei immer kleineren Feldstärken H_0 , und zwar muß gelten:

$$H_0 \sigma = \text{konst. (unabhängig von der Temperatur)}. \quad (49.3)$$

Dies ist in den Experimenten einigermaßen erfüllt.

2. Bei sehr starken Feldern erreicht der Widerstand einen endlichen Grenzwert (Sättigung).

Dies kann aus unserer formalen Theorie (Ziff. 48c) entnommen werden. Die Stationaritätsbedingung lautet

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stöße}} = -\frac{f - f_0}{\tau} = eF \frac{df_0}{dE} v_{\xi} + \frac{eH}{\hbar c} \left(v_{\eta} \frac{\partial f}{\partial k_{\xi}} - v_{\xi} \frac{\partial f}{\partial k_{\eta}} \right). \quad (49.4)$$

Während wir nun in Ziff. 48c nach steigenden Potenzen von H entwickelten, betrachten wir nunmehr das Glied mit H als Hauptglied und die Stöße als Störung. Dann haben wir offensichtlich den Ansatz zu machen

$$f_1 = f_0 + \alpha k_{\eta}. \quad (49.5)$$

Einsetzen gibt:

$$\left. \begin{aligned} eF \frac{df_0}{dE} v_{\xi} &= \frac{eH}{\hbar c} \alpha v_{\xi}, \\ \alpha &= \frac{F\hbar c}{H} \cdot \frac{df_0}{dE}. \end{aligned} \right\} \quad (49.6)$$

Der Verteilung (49.5) entspricht ein Strom senkrecht zum elektrischen Felde, woraus nach (48.1) $\sigma = \infty$ folgen würde. Wir gehen daher zur nächsten Näherung und setzen

$$f = f_1 + g; \quad \frac{eH}{\hbar c} \left(v_{\eta} \frac{\partial g}{\partial k_{\xi}} - v_{\xi} \frac{\partial g}{\partial k_{\eta}} \right) = -\frac{f_1 - f_0}{\tau} = -\frac{F\hbar c}{H\tau} k_{\eta} \frac{df_0}{dE}. \quad (49.7)$$

¹ Das ist schon deshalb unwahrscheinlich, weil der *Mechanismus* der Widerstandsänderung für freie und gebundene Elektronen ganz verschieden ist. Dort ist die sehr kleine Abweichung der *Energie* der Leitungselektronen von ihrem Mittelwert verantwortlich, hier die viel größere Variation der Stoßzeit mit der Bewegungsrichtung.

Daraus ergibt sich g — und damit der Strom in der Feldrichtung ξ — proportional zu F/H^2 . Da der Strom senkrecht zum Feld proportional F/H ist, ergibt sich:

$$\sigma_{H=\infty} = \frac{I_\xi^2 + I_\eta^2}{F I_\xi} \text{ proportional zu } \frac{F^2/H^2}{F^2/H^2}, \text{ also unabhängig von } H, \quad (49.8)$$

wie behauptet.

Um einen Zusammenhang zwischen den Leitfähigkeiten bei $H = \infty$ und $H = 0$ zu finden, nehmen wir (unrichtigerweise!) an, es sei

$$v_\xi = \lambda k_\xi, \quad v_\eta = \lambda k_\eta,$$

dann folgt aus (49.7)

$$g = - \frac{F \hbar^2 c^2}{e H^2 \tau \lambda} k_\xi \frac{df_0}{dE},$$

folglich

$$I_\xi = A \frac{F \hbar^2 c^2}{e H^2 \lambda} \tau^{-1}; \quad I_\eta = - A \frac{F \hbar c}{H},$$

während bei verschwindendem Magnetfeld

$$I_\xi = A \lambda e F \bar{\tau}; \quad I_\eta = 0$$

ist, wobei A in allen Fällen die gleiche Proportionalitätskonstante bedeutet. Einsetzen in (49.8) gibt

$$\sigma_{H=\infty} = \frac{A e \lambda}{\tau^{-1}}; \quad \sigma_{H=0} = A e \lambda \bar{\tau},$$

also

$$\frac{\sigma_{H=\infty}}{\sigma_{H=0}} = \frac{\sigma_{H=0}}{\sigma_{H=\infty}} = \bar{\tau} \tau^{-1}. \quad (49.9)$$

Aus unseren empirischen Bestimmungen des Schwankungsquadrates von τ (Tabelle 9) möchten wir $\bar{\tau} \tau^{-1}$ auf etwa 2 bis 4 abschätzen.

Der Sättigungswiderstand soll also ein Mehrfaches des Widerstandes ohne Magnetfeld betragen.

3. Bei *mittleren* Feldern zwischen quadratischem Verlauf und Sättigung wird naturgemäß ein Gebiet liegen, in welchem der Widerstand eine lineare Funktion des Magnetfeldes ist. Ob dieser „lineare Bereich“ kürzer oder länger ist als nach der FRANKSchen Formel (49.2), ist natürlich nicht vorauszusagen.

Es besteht allerdings, wie PEIERLS bemerkt hat, die Möglichkeit, daß bei *tiefen* Temperaturen das Gebiet zwischen quadratischem Verlauf und Sättigung sehr viel ausgedehnter ist als bei hohen (und nach FRANK). Denn bekanntlich ist bei tiefen Temperaturen die *Anzahl* der Stöße zwischen Elektronen und Gitterwellen proportional T^3 , jedoch wird bei jedem Stoß der Impuls des Elektrons in seiner ursprünglichen Fortbewegungsrichtung nur um einen Betrag proportional T^2 vermindert, woraus dann die Proportionalität des Widerstandes mit T^5 resultiert (Ziff. 37). Nun beginnt die Abweichung des Widerstandes vom quadratischen Gesetz bereits bei einer magnetischen Feldstärke $H_0 \propto T^5$: Diese reicht aus, um das Elektron zwischen zwei Zusammenstößen um etwa denselben Winkel abzulenken, um den es auch im Mittel beim Stoß abgelenkt wird. Die Sättigung wird dagegen vermutlich erst erreicht, wenn das Elektron zwischen zwei Zusammenstößen unter dem Einfluß des Magnetfeldes mehrere volle Umläufe ausführen kann, also bei einer sehr viel höheren zweiten kritischen Feldstärke $H_1 \propto T^3$. Es besteht zum mindesten eine entfernte Möglichkeit, daß der Widerstand zwischen H_0 und H_1 nahezu linear verläuft (gestrichelte Kurve in Abb. 55) — wahrscheinlich tut er es nicht, sondern hat theoretisch etwa den Verlauf der ausgezogenen Kurve in Abb. 55.

b) Experimenteller Befund. Nach KAPITZA¹ ist die Änderung des Widerstandes nur bei schwachen Feldern quadratisch in H , bei stärkeren Feldern dagegen linear. Da das lineare Gesetz bei Temperaturen bis herab zu flüssiger

¹ P. KAPITZA, Proc. Roy. Soc. London Bd. 123, S. 292 u. 342. 1929.

Luft erst bei Feldstärken von etwa 100000 Gauß oder mehr einsetzt, kann der lineare Bereich nicht sehr weit (bei KAPITZA bis 300000 Gauß) verfolgt werden. Nach der elementaren Theorie von FRANK soll die Sättigung etwa bei viermal höheren Feldstärken bemerkbar werden, wie die Abweichung vom quadratischen Gesetz, also erst bei viel höheren Feldern als den von KAPITZA benutzten. Die Messungen bei flüssiger Luft widersprechen daher der Theorie *nicht*. Bei tiefsten Temperaturen (20° bis 4° abs.) dagegen ist nach Messungen von MEISSNER und SCHEFFERS¹ und neueren Experimenten von KAPITZA der lineare Bereich außerordentlich ausgedehnt: Bezeichnet etwa H_0 die Feldstärke, bei der das quadratische in das lineare Gesetz übergeht, so ist das letztere selbst bei $10 H_0$ noch gültig, anstatt daß ein Umbiegen der Kurve zum Sättigungswert erfolgt. Trotzdem *brauchen* die Ergebnisse *nicht gegen die hier entwickelte Theorie zu sprechen*, da nach dieser der Widerstandsverlauf ja im allgemeinen nicht der FRANKSchen Formel folgen wird. Insbesondere kann bei tiefen Temperaturen — und nur dort ist ja der ausgedehnte lineare Bereich beobachtet — die in Abschnitt a 3 besprochene Tatsache der Existenz von zwei kritischen Feldstärken wesentlich sein.

Wir neigen allerdings zu der Ansicht, daß der lineare Verlauf *nicht* durch Ausführung der in a angedeuteten Theorie herauskommen wird. Als wahrscheinlichste Ursache möchten wir die in Ziff. 46a besprochene Quantelung der Elektronenbahnen im Magnetfeld ansehen. Diese sollte allerdings bei freien Elektronen für $T = 20^\circ$ erst oberhalb etwa 60000 Gauß wirksam werden (dort ist $H\mu \sim \frac{1}{3}kT$), während bereits bei 10000 Gauß das lineare Gesetz gilt. Dies mag aber daran liegen, daß die Quantelung bei gebundenen Elektronen schon früher wirksam wird².

c) Temperaturabhängigkeit³. Bei hohen und tiefen Temperaturen lassen sich für beliebig starke Felder Angaben über die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Widerstandsänderung machen.

Wir schreiben die Stationaritätsbedingung

$$S(f - f_0) = - \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Feld}} = \frac{eF}{\hbar} \frac{df_0}{dE} v_x + \frac{eH}{\hbar c} \left(v_y \frac{\partial f}{\partial k_x} - v_x \frac{\partial f}{\partial k_y} \right), \quad (49.10)$$

wobei S ein Integraloperator (Stoßzahl) ist, von dem wir nichts weiter zu kennen brauchen als die Temperaturabhängigkeit.

1. Bei hohen Temperaturen ist der Operator S (Stoßzahl) proportional der absoluten Temperatur (Besetzungszahlen der Gitterschwingungen proportional T). Daraus folgt

$$f - f_0 = \frac{F}{T} \varphi \left(\frac{H}{T}, \hbar k_x \hbar k_y \hbar k_z \right), \quad (49.11)$$

¹ W. MEISSNER u. H. SCHEFFERS, Phys. ZS. Bd. 30, S. 829. 1929; Bd. 31, S. 574. 1930.

² Abwegig scheint uns jedenfalls die Hypothese von KAPITZA, die Widerstandsänderung sei auf Änderungen im Gitter zurückzuführen. Alles, was man über diese Gitteränderungen weiß (Magnetostriktion!), spricht dafür, daß sie extrem klein, nämlich selbst bei höchsten Feldern von ca. 300000 Gauß nur von der Größenordnung 10^{-4} , sind. Es ist nicht erfindlich, wieso diese minutiösen Änderungen eine Widerstandsänderung auf das Mehrfache verursachen sollen, da doch eine gleich große Änderung der Gitterkonstante durch Druck fast keinen Einfluß auf den Widerstand hat. Die KAPITZASche Hilfsanschauung, es könnten größere Verlagerungen der Atome stattfinden, ohne daß sich die mittlere Gitterkonstante ändert, kann ernstlich nicht in Betracht kommen. — Abgesehen von allem anderen wäre auch die Temperaturabhängigkeit der Widerstandsänderung völlig unverständlich.

³ Vgl. R. PEIERLS, Ann. d. Phys. Bd. 10, S. 97. 1931.

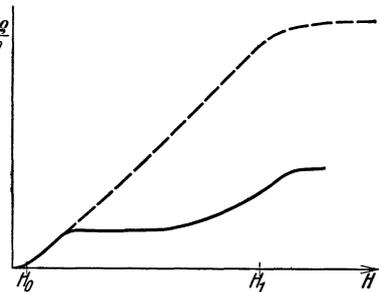


Abb. 55. Möglicher Verlauf der magnetischen Widerstandsänderung bei tiefen Temperaturen als Funktion der magnetischen Feldstärke. Aus qualitativen theoretischen Überlegungen folgt, daß die Widerstandsänderung wahrscheinlich etwa wie die ausgezogene Kurve verläuft. Eventuell wäre auch der gestrichelte Verlauf denkbar, der mit den Experimenten übereinstimmen würde.

wo φ eine nicht im einzelnen bestimmbare Funktion ist. Hieraus ergibt sich für den spezifischen Widerstand

$$\varrho = T \Phi \left(\frac{H}{T} \right). \quad (49.12)$$

Das Gesetz (48.14) ist hierin enthalten.

2. Bei tiefen Temperaturen zerfällt S in zwei Operatoren S_0 und S_1 . Der erste, S_0 , ist proportional T^3 (Anzahl der Zusammenstöße), ist jedoch nicht allein imstande, einen endlichen Widerstand herbeizuführen (Ziff. 37). S_1 dagegen ist kleiner, proportional T^5 , und bewirkt den Widerstand. Wir nehmen nun an, H liege unterhalb der zweiten kritischen Feldstärke H_1 , dann kann das Magnetfeld als kleine Störung gegenüber S_0 angesehen werden. Die Rechnung vollzieht sich dann wie in Ziff. 37. Man muß fordern, daß alle Störungen außer S_0 , integriert über alle Energien, Null ergeben, d. h.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} S_1 (f - f_0) dE - eF v_x \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{df_0}{dE} dE - \frac{eH}{\hbar c} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(v_y \frac{\partial f}{\partial k_x} - v_x \frac{\partial f}{\partial k_y} \right) dE = 0, \quad (49.13)$$

zu integrieren ist bei festgehaltenem Verhältnis $k_x : k_y : k_z$. Da nun der Operator S_1 proportional T^5 ist, folgt analog zu hohen Temperaturen

$$\varrho = T^5 \Psi \left(\frac{H}{T^5} \right). \quad (49.14)$$

b) Thermoelektrische Effekte¹.

50. Hohe Temperaturen. a) Qualitative Theorie. Unsere Rechnungen in Ziff. 6 ergaben für die thermoelektrischen Effekte (Thermokraft, Thomsoneffekt) der *Alkalien* gute Übereinstimmung mit der Erfahrung. Dagegen hat der Thomsoneffekt der meisten anderen Metalle, z. B. der Edelmetalle Cu Ag Au, experimentell das umgekehrte Vorzeichen wie in der Theorie gefordert. Für diese Metalle versagt also die Theorie der freien Elektronen. Wir wollen zunächst qualitativ verstehen, wieso man bei Berücksichtigung der Potentialfelder des Metalls ein anderes Resultat erhält und welche Schlüsse man aus dem Vorzeichen des Thomsoneffekts auf das Energiespektrum usw. ziehen kann.

Wir brauchen dabei nur das elektrische *Feld* zu untersuchen, das sich bei Vorhandensein eines Temperaturgefälles und Fehlen eines elektrischen Stroms in einem homogenen Metall ausbildet.

Wir erinnern uns etwa an die Stationaritätsbedingung (39.2), (39.4):

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stöße}} = \frac{df_0}{dE} v_x \left(eF - \frac{d\zeta}{dx} - k\varepsilon \frac{dT}{dx} \right). \quad (50.1)$$

F zerlegen wir in zwei Bestandteile

$$F = \frac{1}{e} \frac{d\zeta}{dx} + \vartheta \frac{dT}{dx}. \quad (50.2)$$

Der erste Bestandteil hat keinen Einfluß auf die thermoelektrischen Effekte. Z. B. ist die Thermokraft bei der Anordnung der Fig. 7

$$\Theta = - \int_P^Q F dx = \frac{1}{e} (\zeta_P - \zeta_Q) + \int_{T'}^{T''} (\vartheta_1 - \vartheta_2) dT. \quad (50.3)$$

Das erste Glied fällt fort, weil Material und Temperatur an den Stellen P und Q gleich sind². Die Thermokraft wird also vollständig durch die thermoelektrischen

¹ Vgl. Ziff. 6 dieses Artikels.

² Das Glied $\frac{1}{e} \frac{d\zeta}{dx}$ gibt zwar einen Zusatz zu dem elektrischen Feld innerhalb der homogenen Leiter. Jedoch finden an den Lötstellen Potentialsprünge um $-\frac{1}{e} [\zeta_2(T') - \zeta_1(T')]$ bzw. $-\frac{1}{e} [\zeta_1(T'') - \zeta_2(T'')]$ statt (Galvanipotential, vgl. Ziff. 20), welche die in den homogenen Teilen vorhandenen Potentialdifferenzen genau kompensieren.

Konstanten ϑ_1, ϑ_2 der beiden Metalle bestimmt. Das gleiche gilt für den Thomsonkoeffizient, er ist nach der thermodynamischen Beziehung (6.35)

$$\mu = T \frac{d\vartheta}{dT}. \quad (50.4)$$

Wodurch kommt nun das thermoelektrische Feld zustande? Nehmen wir an, es sei kein elektrisches Feld vorhanden, sondern nur ein Temperaturgradient. Dann ist die Verteilungsfunktion nach Ziff. 39¹

$$f = f_0 + \frac{df_0}{dE} \cdot \frac{l}{v} k\varepsilon \frac{dT}{dx} v_x. \quad (50.5)$$

Elektronen, deren Energie größer als die Grenzenergie ζ ist, für welche also

$$\varepsilon = \frac{E - \zeta}{kT} \quad (50.5 a)$$

positiv ist, fließen *im* Sinne des Temperaturgefälles, Elektronen kleinerer Energie ($\varepsilon < 0$) in entgegengesetzter Richtung. Der resultierende elektrische Strom würde Null sein, wenn es gleich viele Elektronen beider Sorten gäbe und wenn sie gleich schnell fließen würden, also gleiche freie Weglänge hätten. In Wirklichkeit gibt es bei freien Elektronen *mehr* Elektronen mit Energie größer als ζ . Genauer ausgedrückt: Die Anzahl der Quantenzustände mit einer gewissen Energie $E = \zeta + \varepsilon \cdot kT$ ist größer als die der Zustände $E' = \zeta - \varepsilon \cdot kT$ (ε positiv gedacht!). Da aber der zweite Bestandteil der Verteilungsfunktion (50.5) bei Weglassung des Faktors l für die beiden genannten Energien bis auf das *Vorzeichen* den *gleichen* Wert hat, führen die Zustände der Energie E einen größeren Strom als die mit der kleineren Energie E' . Hinzu kommt noch, daß auch die freie Weglänge für freie Elektronen mit wachsender Energie stark zunimmt (Ziff. 36d). Daher muß, wenn kein elektrisches Feld wirkt, gleichzeitig mit dem Wärmestrom ein elektrischer Strom *in der gleichen Richtung* fließen. Um diesen zu verhindern, muß ein *elektrisches Feld in der Richtung des Temperaturanstiegs* wirken.

Daraus sieht man unmittelbar, unter welchen Bedingungen sich das Vorzeichen des thermoelektrischen Feldes umkehrt: Die Anzahl der Quantenzustände $N(E)$ pro Energieintervall dE muß mit wachsender Energie *abnehmen*, und das gleiche muß für die freie Weglänge l gelten. (Evtl. genügt auch eine dieser Bedingungen.) Und zwar kommt es natürlich für beide Größen auf ihr Verhalten in der Nähe der FERMISCHEN Grenzenergie an.

Die Anzahl der Quantenzustände nimmt nun regelmäßig am oberen Rande eines Energiebandes ab. Die erste Bedingung wird also erfüllt sein, wenn das oberste Energieband mehr als zur Hälfte besetzt ist. Dies könnte bei den Edelmetallen der Fall sein, da sich dort jedenfalls das Energieband der gerade abgeschlossenen d -Schale und das der neuangefangenen s -Schale teilweise überdecken werden: Das erstere ist fast vollbesetzt, das letztere mehr als zur Hälfte. Allerdings spricht der normale Halleffekt der Edelmetalle gegen die Annahme, daß die äußere Schale als fast voll besetzt zu gelten habe. Jedoch könnte sich das „Besetztsein“ beim thermoelektrischen Feld evtl. früher äußern als beim Halleffekt.

Es bleibt der zweite Punkt, die freie Weglänge. Sie ist nach (36.8) proportional zu $\left(K \frac{dE}{dK}\right)^2$. Diese Größe nimmt innerhalb eines Energiebandes [ebenso wie $N(E)$] zuerst zu und später wieder ab. Auch die freie Weglänge zeigt also

¹ Das Glied $d\zeta/dT$ ist ja, wie wir oben auseinandergesetzt haben, für die thermoelektrischen Effekte wirkungslos.

bei fast besetzten Schalen eine Abnahme mit zunehmender Energie. Sie ist aber außerdem noch umgekehrt proportional dem Quadrat der BLOCHSchen Konstanten C , die wir bisher als unabhängig von der Energie angesehen haben (Ziff. 36d). In Wirklichkeit wird C wahrscheinlich mit wachsender Energie etwas zunehmen, da es ja mit der kinetischen Energie zusammenhängt. Dies ist ein weiterer Grund für eine Abnahme der freien Weglänge mit zunehmender Energie.

Zusammenfassend finden wir, daß beide Vorzeichen für die thermoelektrischen Kräfte a priori gleich wahrscheinlich sind, ja sogar das bei freien Elektronen gefundene eher etwas unwahrscheinlicher. Sind die Elektronen weitgehend frei, so ist das Thermofeld entgegengesetzt zum Temperaturgefälle (Alkalien), sind sehr viele Zustände des obersten Energiebandes besetzt, so hat das Thermofeld die gleiche Richtung wie das Temperaturgefälle: Dies gilt z. B. für Cu, Ag und Au. Wir gelangen so zu einem qualitativen Verständnis für die Thermoreihe¹.

b) Thermokraft bei fast besetztem Energieband. Wir wollen nunmehr unsere qualitativen Betrachtungen quantitativ bestätigen und erweitern, indem wir nachrechnen, daß bei fast vollkommener Besetzung des höchsten Energiebandes das Vorzeichen des Thermofeldes umgekehrt ist wie bei freien Elektronen. Darüber hinausgehend werden wir zeigen, daß die in (6.12) eingeführte Größe Λ in unserem Fall den Wert -3 hat (freie Elektronen $+3$).

Es ist zweckmäßig, in unserem Fall statt der besetzten Zustände die freien Plätze im Energieband zu betrachten. Wir führen daher ein

$$E' = E_0 - E, \quad \text{wo } E_0 \text{ die Energie des höchsten Zustandes des Bandes,}$$

ferner:

$$\zeta' = E_0 - \zeta, \quad \varepsilon' = \frac{E' - \zeta'}{kT} = -\varepsilon,$$

$$k'_x = \begin{cases} k_x - \pi/a, & \text{wenn } k_x > 0 \quad (\text{dann ist } k'_x < 0), \\ k_x + \pi/a, & \text{wenn } k_x < 0 \quad (\text{dann ist } k'_x > 0), \end{cases}$$

$$v'_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E'}{\partial k_x} = -v_x; \quad v'_x \text{ hat das gleiche Vorzeichen wie } k'_x.$$

$$f' = 1 - f = \text{Anzahl der freien Plätze (statt Verteilungsfunktion),}$$

dann ist

$$f'_0 = 1 - \frac{1}{1 + e^\varepsilon} = \frac{1}{1 + e^{\varepsilon'}},$$

schließlich

$$K' = \sqrt{k_x'^2 + k_y'^2 + k_z'^2}; \quad \text{wir können annehmen, daß } E' \text{ proportional } K'^2 \text{ ist.}$$

Wir müssen nun die Stationaritätsbedingung in unsere neuen Variablen umschreiben. Die Änderung der Anzahl der freien Plätze durch das äußere elektrische Feld ist

$$\left(\frac{\partial f'}{\partial t}\right)_{\text{Feld}} = -\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Feld}} = eF \frac{df_0}{dE} v_x = -eF \frac{df'_0}{dE'} v'_x, \quad (50.6)$$

durch den Temperaturgradienten

$$\left(\frac{\partial f'}{\partial t}\right)_{\text{Temp.}} = -\frac{df_0}{dE} k\varepsilon \frac{dT}{dx} v_x = -\frac{df'_0}{dE'} k\varepsilon' \frac{dT}{dx} v'_x, \quad (50.7)$$

¹ Ein interessantes Beispiel ist das *Blei*. Dies hat zufällig ein sehr kleines Thermofeld, wie aus der Messung des Thomseffekts hervorgeht (es wird deshalb vorteilhaft als Bezugssubstanz für Thermokräfte gewählt). Das läßt auf ein „halbvolleres“ oberstes Energieband schließen, ein Resultat, das im Einklang mit dem geringen Halleffekt des Bleis und auch theoretisch plausibel ist (vier Elektronen in der äußersten Schale!).

und schließlich durch Stöße [vgl. (34.40)]

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial f'}{\partial t}\right)_{\text{Stöße}} &= - \dots \sum_q \frac{g^2}{\omega_q} \Omega(-E'_{\nu+q} + E'_\nu - \hbar\omega) [(1 - f'(\xi' + q)) f'(\xi') (N(q) + 1) \\ &- (1 - f'(\xi')) f'(\xi' + q) N(q)] + \Omega(-E'_{\nu+q} + E'_\nu + \hbar\omega) [(1 - f'(\xi' + q)) f'(\xi') N(q) \\ &- (1 - f'(\xi')) f'(\xi' + q) (N(q) + 1)] = S f', \end{aligned} \right\} (50.8)$$

wobei S der gleiche Operator ist, der auch in der gewöhnlichen Theorie den Einfluß der Stöße darstellt [dort gilt $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stöße}} = S f$, vgl. (34.40)]. Also wird die Stationaritätsbedingung

$$S f' = eF \frac{df'_0}{dE'} v'_x + \frac{dT}{dx} \frac{df'_0}{dE'} k \epsilon' v'_x, \quad (50.9)$$

während in der gewöhnlichen Theorie gilt [vgl. (39.2), (39.4)]

$$S f = eF \frac{df_0}{dE} v_x - \frac{dT}{dx} \frac{df_0}{dE} k \epsilon v_x. \quad (50.9a)$$

Die beiden Gleichungen unterscheiden sich nur durch das Vorzeichen von dT/dx ; setzen wir etwa den elektrischen Strom bei Gültigkeit von (50.9a)

$$J = \alpha F - \beta \frac{dT}{dx}, \quad (50.10a)$$

so wird in unserem Fall bei fast besetztem Energieband

$$J' = \alpha F + \beta \frac{dT}{dx}. \quad (50.10)$$

Die Bedingung $J = 0$ liefert im einen Fall $F = + \frac{\beta}{\alpha} \frac{dT}{dx}$, bei uns $F = - \frac{\beta}{\alpha} \frac{dT}{dx}$. Es kehrt sich also einfach das Vorzeichen des Thermofeldes um.

Wesentlich für unseren Schluß ist die Tatsache, daß die Anzahl der Energieniveaus pro Intervall dE' bei uns genau so von E' abhängt wie bei freien Elektronen von der Energie E , und daß E' ebenso von K' abhängt wie dort E von K usw. Das erstere ist wichtig für die Berechnung des Stromes aus der Verteilungsfunktion (vgl. Ziff. 36a), das letztere für die Auswertung der Stoßzahl (50.8) (vgl. Ziff. 35).

Physikalisch wird unser Resultat verständlich, wenn man bedenkt, daß fehlende Elektronen negativer Ladung (Lücken in der abgeschlossenen Schale) äquivalent sind positiv geladenen Elektronen. Überall, wo das Vorzeichen der Ladung eine Rolle spielt, also bei der Thermoelektrizität, beim Halleffekt usw., müssen daher fast besetzte Energiebänder umgekehrt wirken wie fast leere.

51. Tiefe Temperaturen. Wir gehen aus von der Stationaritätsbedingung

$$S_0 f + S_1 f = \frac{df_0}{dE} v_x \left(eF - \frac{dT}{dx} k \epsilon \right). \quad (51.1)$$

Hier soll S_0 den Stoßoperator auf der linken Seite von (37.3) darstellen, S_1 den auf der rechten. S_0 ist, wie wir wissen, proportional der Anzahl der Zusammenstöße mit Gitterquanten, also bei tiefen Temperaturen $\sim T^3$, während S_1 proportional T^5 ist, also viel kleiner. Wir erinnern ferner daran, daß der Einfluß von S_0 auf die Verteilungsfunktion allein *nicht* genügt, um bei Einwirkung eines elektrischen Feldes statistisches Gleichgewicht herzustellen, daß dazu vielmehr die Stöße S_1 notwendig sind (Ziff. 37); daraus resultiert die bekannte Proportionalität der Leitfähigkeit mit T^{-5} . Bei der Wärmeleitfähigkeit (Ziff. 39) ist das, wie wir wissen, anders: Dort genügt bereits die große, in S_0 zusammengefaßte Wirkung der Stoßprozesse, um das Gleichgewicht herzustellen.

Wir denken uns aus S_0 alle Faktoren herausgezogen, welche unsymmetrische Funktionen von ε sind, wie C , $K \frac{dE}{dK}$ usw. [wie in (37.3) bereits geschehen], fassen diese in eine Größe Q^{-1} zusammen und multiplizieren mit Q , wir erhalten

$$\bar{S}_0 f + \bar{S}_1 f = \frac{df_0}{dE} v_x \left(eFQ_0 - \frac{dT}{dx} kQ_0 \varepsilon - \frac{dT}{dx} k^2 Q'_0 T \varepsilon^2 \right). \quad (51.2)$$

Dabei haben wir Q in der Umgebung der Grenzenergie ζ entwickelt:

$$Q(E) = Q(\zeta) + (E - \zeta)Q'(\zeta) + \dots = Q_0 + kT\varepsilon Q'_0 + \dots \quad (51.3)$$

und Glieder höherer Ordnung gleich fortgelassen. Wichtig ist nun, daß der Operator \bar{S}_0 in (51.2) gerade in ε ist. Setzen wir daher¹

$$\left. \begin{aligned} \bar{S}_0 f_1 &= -\frac{df_0}{dE} v_x \frac{dT}{dx} kQ_0 \varepsilon, \\ \bar{S}_0 f_2 &= -\frac{df_0}{dE} v_x \frac{dT}{dx} k^2 Q'_0 T \varepsilon^2, \end{aligned} \right\} \quad (51.4)$$

so wird f_1 eine ungerade, f_2 eine gerade Funktion von ε und im übrigen, da \bar{S}_0 proportional T^3 ist:

$$f_1 = T^{-3} \frac{dT}{dx} \frac{df_0}{dE} U(\varepsilon) v_x; \quad f_2 = T^{-2} \frac{dT}{dx} \frac{df_0}{dE} G(\varepsilon) v_x, \quad (51.5)$$

G = gerade, U = ungerade Funktion, über den genaueren Verlauf dieser Funktionen brauchen wir nichts auszusagen. — Das elektrische Feld endlich gibt einen dritten Beitrag zur Verteilungsfunktion, der sich aus

$$\bar{S}_0 f_3 + \bar{S}_1 f_3 = \frac{df_0}{dE} eFQ_0 v_x \quad (51.6)$$

nach Ziff. 37 berechnet zu

$$f_3 = \alpha T^{-5} F \frac{df_0}{dE} v_x \quad (51.7)$$

(α = temperaturunabhängiger Proportionalitätsfaktor).

Berechnen wir nun die den einzelnen Verteilungsfunktionen entsprechenden Ströme, so finden wir zunächst

$$\begin{aligned} J_1 &= \frac{2}{(2\pi)^3} \int v_x f_1 dk_x dk_y dk_z = \frac{8\pi}{(2\pi)^3} \frac{1}{3} T^{-3} \frac{dT}{dx} \int v^2 \frac{K^2}{dE/dK} \frac{df_0}{dE} U(\varepsilon) dE \\ &= \frac{8\pi}{3(2\pi)^3} T^{-3} \frac{dT}{dx} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dE} \left(\frac{v^2 K^2}{dE/dK} \right)_{\zeta} \cdot kT\varepsilon U(\varepsilon) \frac{df_0}{d\varepsilon} d\varepsilon \propto T^{-2} \frac{dT}{dx}. \end{aligned}$$

Denn in *erster* Näherung, also wenn wir den Ausdruck $v^2 \frac{K^2}{dE/dK}$ durch seinen Wert für $E = \zeta$ ersetzen, würde das Integral über die ungerade Funktion $U(\varepsilon)$ verschwinden. Wir mußten daher den Ausdruck entwickeln: Das zweite Glied der Entwicklung ist hingeschrieben und gibt einen endlichen Beitrag zum Strom. — Die beiden Verteilungsfunktionen f_2 und f_3 sind im Gegensatz zu f_1 gerade in ε , geben also schon in erster Näherung einen Beitrag:

$$J_2 \propto T^{-2} \frac{dT}{dx}; \quad J_3 \propto FT^{-5}.$$

Wenn nun der Gesamtstrom verschwinden soll

$$J_1 + J_2 + J_3 = 0,$$

¹ $\bar{S}_1 f_1$ und $\bar{S}_1 f_2$ dürfen als von kleinerer Größenordnung fortgelassen werden, weil (51.4) auch ohne diese Zusatzglieder lösbar ist; vgl. dagegen (51.6).

so muß offenbar das Thermofeld

$$F \text{ proportional } T^3 \frac{dT}{dx} \quad (51.8)$$

sein. Die Proportionalitätskonstante könnte nur durch explizite Lösung der Stationaritätsbedingung für die Wärmeleitung bestimmt werden.

KROLL¹ glaubte zeigen zu können, daß ebenso wie bei hohen Temperaturen das thermoelektrische Feld proportional $T \frac{dT}{dx}$ sei. Dieser Trugschluß beruht darauf, daß er die Verteilungsfunktion bei Wirkung eines Temperaturgradienten nur in erster Näherung (im Sinne der FERMISchen Statistik) bestimmte, was natürlich nicht ausreicht, da alle Wärmeleitungseffekte erst in zweiter Näherung auftreten. Wir konnten in diese Gefahr gar nicht kommen, da wir schon in der Stationaritätsbedingung die Wirkung des Temperaturgradienten in der Form $\varepsilon \dots$ schrieben, welche in Evidenz setzt, daß es sich um einen Effekt zweiter Ordnung handelt. Bei KROLL treten statt dessen zwei nahezu entgegengesetzt gleiche Glieder erster Ordnung auf.

c) Strahlungseffekte.

52. Absorption und Dispersion sehr langwelliger Strahlung². Strahlung von sehr kleiner Frequenz wirkt auf die Elektronen praktisch wie ein statisches elektrisches Feld: es stellt sich zu jeder Zeit ein Strom ein, welcher dem augenblicklichen Wert der elektrischen Feldstärke proportional ist. Bei wachsender Frequenz vermögen jedoch die Elektronen den Änderungen der Feldstärke nicht mehr zu folgen, der Strom bleibt in seiner Phase hinter dem erregenden Feld zurück und wird außerdem seinem Absolutbetrag nach geringer als bei kleinsten Frequenzen. Dieser Effekt muß offenbar dann eintreten, wenn die Periode der Lichtschwingung vergleichbar wird mit der Zeit, die vom Anlegen eines konstanten Feldes bis zur Herstellung der entsprechenden stationären Verteilung der Elektronen vergeht. Diese Zeit ist aber nichts anderes als die in Ziff. 46 bis 49 häufig zitierte „Stoßzeit“ τ ; wir erwarten daher Abweichungen des Verhaltens der Elektronen von demjenigen in statischen Feldern, sobald

$$\nu \approx \frac{1}{\tau} \quad (52.1)$$

ist. Wird schließlich die Schwingungsperiode des Lichtes kleiner als die Zeit τ zwischen zwei Zusammenstößen, so haben die Stöße überhaupt nicht mehr Zeit, nennenswert in Funktion zu treten und einen stationären Strom herzustellen. Dann ist nicht mehr der *Strom* proportional dem momentanen Feld, sondern die Beschleunigung, also die zeitliche Änderung des Stromes, der Strom ist um $\pi/2$ gegen das Feld in Phase verschoben und daher „wattlos“; die Absorption verschwindet und es bleibt als Folge des Mitschwingens der Elektronen nur eine von 1 verschiedene Dielektrizitätskonstante.

Für die quantitative Behandlung müssen wir — ebenso wie bei der allgemeinen Theorie der Leitfähigkeit in statischen Feldern — die Voraussetzung machen, daß die Energie nur vom Absolutbetrag der Wellenzahl K abhängt. Unter dieser Voraussetzung ließ sich die Verteilungsfunktion der Elektronen im statischen Feld $F_x = F$ darstellen in der Form (36.6)

$$f = f_0 - eFl \frac{df_0}{dE} \frac{v_x}{v} = f_0 + g(E, k_x). \quad (52.2)$$

¹ W. KROLL, ZS. f. Phys. Bd. 80, S. 50. 1932.

² R. DE L. KRONIG, Proc. Roy. Soc. London Bd. 124, S. 409. 1929; Bd. 133, S. 255. 1931; Y. FUJIOKA, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 537. 1932.

Die zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion durch Stöße war gegeben durch [vgl. (35.1), (35.4)]

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} = eF \frac{df_0}{dE} v_x = -2\pi\gamma g, \quad (52.3)$$

wenn wir mit

$$2\pi\gamma = \frac{1}{\tau} = \frac{v}{l} \quad (52.4)$$

die reziproke Stoßzeit bezeichnen. Der zur Verteilungsfunktion (52.2) gehörige Strom ist [vgl. (36.11)]

$$I = \sigma F = \frac{e^2 n l}{\hbar K} F. \quad (52.5)$$

Nunmehr setzen wir an die Stelle des statischen ein Wechselfeld

$$\mathfrak{E}_x = F \cos 2\pi\nu t. \quad (52.6)$$

Dann wird die totale zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} - eF \frac{df_0}{dE} v_x \cos 2\pi\nu t. \quad (52.7)$$

Für die Verteilungsfunktion machen wir den naheliegenden Ansatz

$$f = f_0 + g(E, k_x) \varphi(t) \quad (52.8)$$

mit noch zu bestimmendem $\varphi(t)$. Dann erhalten wir mit Rücksicht auf (52.3)

$$g \frac{d\varphi}{dt} = -2\pi\gamma g \varphi(t) + 2\pi\gamma g \cos 2\pi\nu t. \quad (52.9)$$

Denn die Stoßzahl im Zeitelement t bis $t + dt$ hängt nur von der momentanen Verteilungsfunktion $f_0 + g \varphi(t)$ ab [wie z. B. aus der Formel (34.40) unmittelbar hervorgeht] und ist unabhängig von den früheren oder späteren Werten der Verteilungsfunktion. Aus (52.9) folgt zunächst die Berechtigung des Ansatzes (52.8), da sich g heraushebt. Für φ ergibt sich die Differentialgleichung

$$\dot{\varphi} + 2\pi\gamma \varphi = 2\pi\gamma \cos 2\pi\nu t. \quad (52.10)$$

Die Auflösung geschieht in üblicher Weise durch den Ansatz $\varphi = e^{-2\pi\gamma t} \psi$ und ergibt bei Berücksichtigung der Anfangsbedingung $\varphi = 0$

$$\varphi = \frac{\gamma}{\nu^2 + \gamma^2} (\gamma \cos 2\pi\nu t + \nu \sin 2\pi\nu t - \gamma e^{-2\pi\gamma t}). \quad (52.11)$$

Das letzte Glied in der Klammer ist mit dem Einschalten des Feldes verbunden und klingt in etwa 10^{-13} sec ab, wir lassen es fort. Dann ergibt sich der Strom nach (52.5) zu

$$I = \sigma_0 F \frac{\gamma}{\nu^2 + \gamma^2} (\gamma \cos 2\pi\nu t + \nu \sin 2\pi\nu t), \quad (52.12)$$

wobei σ_0 die Leitfähigkeit für statische Felder ist. Wir entnehmen aus der Formel dasselbe wie bereits aus der qualitativen Diskussion: Bei niedrigen Frequenzen $\nu \ll \gamma$ ist der Strom im wesentlichen in Phase mit dem erregenden Feld, bei hohen Frequenzen $\nu \gg \gamma$ geht er um $\pi/2$ nach und ist auch absolut genommen kleiner.

Wir können nun aus (52.12) die Dielektrizitätskonstante und die Leitfähigkeit als Funktion der Frequenz entnehmen, indem wir setzen

$$I = \sigma \mathfrak{E} + \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}. \quad (52.13)$$

Daraus folgt durch Vergleich mit (52.6), (52.12)

$$\sigma(\nu) = \frac{\gamma^2}{\nu^2 + \gamma^2} \sigma_0, \quad (52.14)$$

$$\varepsilon(\nu) = 1 - \frac{2\sigma_0 \gamma}{\nu^2 + \gamma^2}. \quad (52.15)$$

Vor allem interessiert uns nun die kritische Frequenz γ , bei der die Leitfähigkeit und die Dielektrizitätskonstante sich ihren Vakuumwerten 0 bzw. 1 zu nähern beginnen. Bei Annahme freier Elektronen ist bekanntlich

$$\hbar K = m v, \quad (52.16)$$

also

$$\sigma_0 = \frac{e^2 n}{2\pi m \gamma}. \quad (52.17)$$

Für Ag ($n = 6 \cdot 10^{22}$, $\sigma_0 = 6,5 \cdot 10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} = 6 \cdot 10^{17}$ e.s. E.) ergibt sich daraus

$$\gamma = 4 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1} \quad (52.18)$$

entsprechend einer „kritischen“ Wellenlänge des Lichtes von 75μ . (Experimentell ist $\gamma \approx 1,7 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$, vgl. Tabelle 10.) Bei anderen Metallen mit geringerer Leitfähigkeit ist γ größer, daher tritt dort die Verminderung von σ erst bei kürzeren Wellen auf.

Bei kurzen Wellen ($\nu \gg \gamma$) ist die Leitfähigkeit und damit die Absorption um so größer, je größer die Dämpfung γ ist, je rascher also die Stöße das thermische Gleichgewicht wiederherstellen, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei niedrigen Frequenzen. Für Ag und sichtbares Licht von einer Wellenlänge von 6000 \AA wird z. B.

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{4 \cdot 10^{12}}{5 \cdot 10^{14}} \right)^2 = 0,64 \cdot 10^{-4} \sigma_0 = 4 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}.$$

Nach den MAXWELLSchen Gleichungen ist nun

$$4\pi\sigma = n\kappa c, \quad (52.19)$$

n = Brechungsindex, κ = Absorptionskoeffizient. Experimentell ergibt sich (vgl. Tabelle 10) bei 6000 \AA für Ag $\sigma = 3 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$, also um eine Zehnerpotenz größer als nach Formel (52.14). Daraus folgt, daß bei *sichtbarem Licht* der durch reine *Beschleunigung* der Elektronen erzeugte Strom für die Absorption *keine Rolle mehr* spielt. Die Absorption im Sichtbaren und erst recht im Ultraviolett ist daher auf andere Ursachen zurückzuführen, sie erfolgt durch Quantensprünge der Elektronen anstatt durch Beschleunigung (Ziff. 22), wobei evtl. auch die Gitterwellen mitspielen (Ziff. 53).

Es ist möglich, daß die Alkalien hiervon eine Ausnahme bilden. Bei Na ist z. B. $\sigma_0 = 2 \cdot 10^{17} \text{ sec}^{-1}$, $n = 2,5 \cdot 10^{22}$, also $\gamma = 5 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$. Daraus ergibt sich bei $\lambda = 6000 \text{ \AA}$ die Leitfähigkeit $\sigma = 2 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$, was größenordnungsmäßig mit dem beobachteten Wert für $n\kappa c/4\pi$ übereinstimmt.

Für die Dielektrizitätskonstante ergibt sich bei kleinen Frequenzen für die guten Leitern ein großer *negativer* Wert. Für Ag ist z. B.

$$\varepsilon(0) = 1 - \frac{2\sigma_0}{\gamma} = 1 - \frac{2 \cdot 6 \cdot 10^{17}}{4 \cdot 10^{12}} \approx -3 \cdot 10^5. \quad (52.20)$$

Dies hat auf die physikalisch bedeutungsvollen Größen n und κ keinen allzu großen Einfluß: es ist ja

$$n^2 - \bar{\kappa}^2 = n^2 - \left(\frac{c\kappa}{4\pi\nu} \right)^2 = \varepsilon, \quad (52.21)$$

also wird nur ¹

$$\bar{\kappa} = \frac{c\kappa}{4\pi\nu} > n. \quad (52.22)$$

Diese Ungleichung ist auch in der Tat für alle Metalle bei niedrigen Frequenzen erfüllt (vgl. Tabelle 10).

¹ Auf einer Strecke von einer Wellenlänge klingt die Intensität auf das $e^{-4\pi\bar{\kappa}}$ -fache ab.

Bei höheren Frequenzen ($\nu > \gamma$) wird die Dielektrizitätskonstante von der Dämpfung γ und der Leitfähigkeit σ_0 unabhängig; setzen wir (52.17) in (52.15) ein, so wird

$$\varepsilon = 1 - \frac{e^2 n}{\pi m \nu^2}, \quad (52.23)$$

wie es der Streuung durch freie Elektronen entspricht. Wenn wir die Bindung der Elektronen mitberücksichtigen wollen, so haben wir nach (52.5) für die Dämpfungskonstante γ anstatt des Wertes

$$\gamma_0 = \frac{e^2 n}{2\pi m \sigma_0} \quad (52.24)$$

den Wert $\gamma = \gamma_0 f_0$ zu setzen, wobei

$$f_0 = \frac{m v}{\hbar K}. \quad (52.25)$$

Dadurch tritt an Stelle von (52.23)

$$\varepsilon = 1 - \frac{e^2 n}{\pi m \nu^2} f_0. \quad (52.26)$$

Wir können diese Formel einfach so auffassen, daß für die Dispersion nur $n f_0$ anstatt n Elektronen pro cm^3 wirksam sind: f_0 ist also die Oszillatorstärke, die dem „Absorptionsband bei der Frequenz Null“ zugeordnet ist. Schon in Ziff. 9c fanden wir, daß die Größe

$$f_0 = \frac{m}{\hbar} \frac{\partial v_x}{\partial k_x} \quad (52.26a)$$

den Charakter einer Oszillatorstärke hat, welche einem „Übergang des Elektrons ohne Energieänderung“ entspricht. Wenn wir annehmen, daß die Energie proportional K^2 ist, werden f_0 und f'_0 identisch¹. Wir können daher das Resultat der Ziff. 13b übernehmen, daß f_0 für weitgehend freie Leitungselektronen von der Größenordnung 1 und im allgemeinen etwas kleiner als 1 ist.

Für $n = 6 \cdot 10^{22}$ und $f_0 = 1$ ist ε negativ bis zu Frequenzen von etwa $2 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ entsprechend Wellenlängen von 1500 Å. Man muß aber bedenken, daß zu ε noch ein Beitrag hinzukommt, der von den Absorptionsbanden im Violett und Ultraviolett herrührt: Dieser läßt sich nach der gewöhnlichen KRAMERS-HEISENBERGSchen Dispersionsformel berechnen und ist positiv, solange man sich auf der langwelligen Seite der Banden befindet. Dadurch wird der Vorzeichenwechsel der Dielektrizitätskonstante ins sichtbare Gebiet oder ins nahe Ultraviolett verschoben.

In Tabelle 10 geben wir eine Zusammenstellung der experimentellen Werte der optischen Konstanten der Edelmetalle Cu, Ag, Au im Ultrarot. Die Tabelle ist zum großen Teil der zweiten Arbeit von KRONIG (l. c.) entnommen, die Messungen stammen im wesentlichen von FÖRSTERLING und FRÉEDERICKSZ², die verwendeten Metalle wurden durch Kathodenzerstäubung oder elektrolytisch in dünnen Schichten niedergeschlagen. Experimentell findet man zunächst Absorptionskonstante $\bar{\kappa}$ und Brechungsindex n , bei allen aufgeführten Beobachtungen ist $\bar{\kappa} > n$. Aus $\bar{\kappa}$ und n ergibt sich die Dielektrizitätskonstante ε nach (52.21); man sieht, daß sie bei langen Wellen sehr erhebliche negative Werte erreicht. Die Leitfähigkeit σ berechnet sich nach der MAXWELLSchen Theorie aus

$$\sigma = n \bar{\kappa} \nu. \quad (52.27)$$

¹ Dabei ist (52.26a) die allgemeingültige Definition.

² K. FÖRSTERLING u. V. FRÉEDERICKSZ, Ann. d. Phys. Bd. 40, S. 201. 1913.

Tabelle 10. Optische Konstanten der Metalle.

Metall	λ in μ	\bar{n}	n	ε	σ in 10^{15} e.s. E.	γ in 10^{13} sec $^{-1}$	σ_0 in 10^{14} e.s. E.	f_0
Ag	0,546	3,14	0,168	— 9,8	0,290	5,35	3,0	0,69
	0,75	4,57	0,160	— 21,0	0,292	2,78	6,0	0,70
	0,94	5,62	0,15	— 31,5	0,269	1,71	9,7	0,67
	1,15	7,18	0,23	— 51,7	0,430	1,66	10,6	0,75
	1,50	10,7	0,45	— 114	0,96	1,69	13,4	0,96
	2,10	14,3	1,00	— 204	2,04	2,00	10,4	0,87
	2,89	19,0	1,39	— 359	2,74	1,53	12,6	0,81
	3,38	22,9	2,06	— 520	4,18	1,60	12,8	0,86
	4,04	28,8	2,98	— 820	6,36	1,55	12,0	0,95
	4,37	32,6	4,34	— 1050	9,70	1,85	12,4	1,04
Mittel ca.						1,70	12	0,89
Cu	0,46	2,26	0,98	— 4,15	1,44	69	0,13	0,32
	1,03	5,6	0,43	— 31,2	0,70	4,5	3,05	0,38
	2,28	11,4	0,68	— 130	1,02	1,57	7,2	0,33
	3,05	14,0	0,90	— 195	1,24	1,27	7,4	0,27
	3,59	18,9	1,39	— 356	2,20	1,23	10,1	0,36
	4,20	22,8	1,92	— 516	3,13	1,21	10,8	0,38
	Mittel ca.						1,24	10,4
Au	0,44	1,85	1,18	— 2,04	1,48	145	0,033	0,30
	1,07	7,1	0,25	— 50	0,50	1,99	9,9	0,76
	2,11	14,3	0,50	— 204	1,02	1,00	20,9	0,78
	2,87	16,5	0,73	— 271	1,26	0,93	16,6	0,56
	3,50	22,6	0,96	— 510	1,86	0,73	25,9	0,71
	4,13	28,8	1,60	— 830	3,35	0,81	27,3	0,83
	4,83	33,0	1,83	— 1085	3,75	0,69	30,5	0,79
	Mittel ca.						0,83	28,4

Aus ε und σ kann dann nach (52.14), (52.15) die Dämpfungskonstante

$$\gamma = -\frac{2\sigma}{\varepsilon} \quad (52.28)$$

berechnet werden; sie sollte, wenn unsere Theorie richtig sein soll, von der Wellenlänge unabhängig sein. Dies ist auch für langwellige Strahlung (bei Ag von etwa 1μ , bei Au von 2μ , bei Cu von 3μ ab) recht gut erfüllt; bei kürzeren Wellen machen sich Abweichungen geltend. Daraus läßt sich schließen [vgl. das oben nach Formel (52.19) Gesagte], daß unsere Theorie, welche nur die Beschleunigung der Elektronen berücksichtigt (dagegen keinerlei Quantensprünge) im ferneren Ultrarot richtig ist, dagegen im Sichtbaren und nahen Ultrarot versagt.

Genauer läßt sich aus den Beobachtungen entnehmen, daß die Formel (52.26) für die Dielektrizitätskonstante ε noch bis weit ins Sichtbare hinein gilt (s. unten), die Theorie der Leitfähigkeit [Formel (52.14)] dagegen im Sichtbaren ungültig wird: Während σ im Ultrarot mit abnehmender Wellenlänge kleiner wird, wie es auch die Theorie fordert, steigt es im Sichtbaren wieder an. D. h. es müssen dort zur „Beschleunigungsabsorption“ andere, quantenhafte Absorptionsprozesse hinzutreten. Da die eigentliche Quantenabsorption nach Ziff. 22 erst im Violetten einsetzt, muß für die Absorption im Sichtbaren ein dritter Mechanismus herangezogen werden, den wir in Ziff. 53 diskutieren.

Der numerische Wert von γ ist 0,8 bis $1,7 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ entsprechend einer Zeit $\tau = 1$ bis $2 \cdot 10^{-14} \text{ sec}$ zwischen zwei Zusammenstößen. Die „Stoßzeit“ ist also wesentlich *kürzer*, als wir oben aus der Leitfähigkeit abschätzten. Im selben Sinne

liegt es, daß auch die Leitfähigkeit σ_0 , wenn wir sie aus (52.14) berechnen, wesentlich *kleiner* herauskommt als bei Messungen im elektrostatischen Feld (dort etwa $60 \cdot 10^{16}$ e.s. E. für Ag und Cu, $40 \cdot 10^{16}$ für Au). Man muß wohl annehmen (KRONIG), daß hieran die geringe Dicke der bei der Messung verwendeten Metallschichten schuld ist: z. B. könnte man denken, daß die dünnen Schichten besonders starke Kristallstörungen enthalten.

Schließlich ist die Oszillatorstärke f_0 aus (52.26) berechnet. Sie ergibt sich weitgehend unabhängig von der Wellenlänge; ein Zeichen, daß die Formel (52.26) noch bei ziemlich kurzen Wellen richtig bleibt. Für die Dispersion verhalten sich also die Leitungselektronen sehr weitgehend als frei, erst weit im Violett wird die Wirkung der ultravioletten Absorptionsbanden bemerkbar und verursacht eine Vergrößerung von ε [Verminderung von $|\varepsilon|$, vgl. Au bei $0,44 \mu$].

Besonders interessant ist der Zahlenwert von f_0 , weil er ein Maß für die „Freiheit“ der Elektronen ist und Rückschlüsse auf die Breite der Energiebänder zuläßt. f_0 ist bei Ag fast Eins, die Elektronen sind dort also sehr weitgehend frei, bei Au ist $f_0 = 0,7$ und bei Cu nur $0,4$. Wir möchten annehmen, daß diese Werte nicht durch die Tatsache gefälscht sind, daß die Messungen an dünnen Schichten ausgeführt sind und halten sie für die zuverlässigsten Bestimmungen der „Freiheitszahl“ f_0 und damit der Breite des Energiebandes, welches die Leitungselektronen enthält. Durch diese experimentellen Bestimmungen wird unsere theoretische Voraussage in Ziff. 13b bestätigt, daß f_0 von der Größenordnung, aber etwas kleiner als 1 ist.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die außerordentliche Größe von $|\varepsilon|$ verglichen mit σ es gestattet, einfache Näherungsformeln für die beobachtbaren Größen $\bar{\kappa}$ und n im Ultraroten anzugeben. Sie lauten¹

$$\bar{\kappa} = \sqrt{-\varepsilon} = \frac{e}{\nu} \cdot \sqrt{\frac{n f_0}{\pi m}}, \quad (52.29)$$

$$n = \frac{\sigma}{\bar{\kappa} \nu} = \frac{\sqrt{-\varepsilon} \gamma}{2\nu} = \frac{e \gamma}{2\nu^2} \sqrt{\frac{n f_0}{\pi m}}. \quad (52.30)$$

Für sehr lange Wellen (ν vergleichbar mit γ) tritt in (52.29) $\sqrt{\nu^2 + \gamma^2}$ an die Stelle des ν im Nenner bzw. in (52.30) $\nu \sqrt{\nu^2 + \gamma^2}$ an Stelle von ν^2 . Für $\nu \gg \gamma$ [also solange (52.29) gilt] wird der Absorptionskoeffizient $\bar{\kappa} = \frac{4\pi\bar{\kappa}}{\lambda}$ von ν unabhängig. Die Durchlässigkeit dünner Metallschichten für Ultrarot ist also unabhängig von der Wellenlänge.

Wir haben vorausgesetzt, daß die Energie eine Funktion des Absolutbetrages K der Wellenzahl allein ist. Ist dies nicht der Fall, so ist die Verteilungsfunktion im Wechselfeld nicht bloß zeitabhängig, sondern hat auch eine andere Abhängigkeit von k_x, k_y, k_z als im statischen Feld. Die qualitativen Verhältnisse bleiben natürlich unberührt.

53. Absorption mit Beteiligung des Gitters. Wir haben bisher zwei Ursachen für die Absorption besprochen: Die Quantenabsorption (Ziff. 22) und die Beschleunigungsabsorption (Ziff. 52). Die erstere setzt erst bei höheren Frequenzen ein, die letztere ist nur im Ultraroten beträchtlich. Im Zwischengebiet, insbesondere im roten Ende des Sichtbaren, ist keiner der beiden Mechanismen ausreichend, um die Absorption zu erklären. Dort kommt die Absorption durch einen dritten Mechanismus zustande: Gleichzeitig mit der Anregung des Elektrons gewinnt oder verliert eine Gitterwelle ein Quant. Die Interferenzbedingung lautet dann: „Wellenzahl des Elektrons vor dem Stoß \mathfrak{k} plus Wellenzahl des Lichts = Wellenzahl des Elektrons nach dem Stoß \mathfrak{k}' plus oder minus Wellenzahl der Gitterwelle.“ Entsprechendes gilt für die Energien. Da nun die Wellenzahl des Lichts und die Energie des Gitterquants vernachlässigt werden können, muß gelten

$$\mathfrak{k}' = \mathfrak{k} \pm q, \quad (53.1)$$

$$E' = E + h\nu. \quad (53.2)$$

¹ Auf der linken Seite von (52.30) bedeutet n den Brechungsindex, auf der rechten die Anzahl der Leitungselektronen pro cm^3 .

Die Interferenzbedingung (53.1) läßt offenbar viel mehr Freiheit für die Wahl des Endzustands des Elektrons als (22.10), (22.12): Die beiden Bedingungen (53.1), (53.2) können praktisch für jede Frequenz ν befriedigt werden.

Bei der Rechnung hat man die Bewegung des Elektrons in den statischen Potentialfeldern des Metalls als ungestörtes Problem zu betrachten, die Lichtwelle und die Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen als gleichberechtigte Störungen. Die DIRACsche Methode der Variation der Konstanten gibt dann in zweiter Näherung die gesuchte Wahrscheinlichkeit der gleichzeitigen Einwirkung von Lichtwelle und Gitter auf das Elektron.

Wir wollen hier die Rechnung nicht durchführen, da ihre Länge in keinem Verhältnis zur Wichtigkeit ihres Resultats steht. Wesentlich ist für uns nur, daß die Wahrscheinlichkeit unserer Absorptionsprozesse sich von der richtigen Größenordnung ergibt (bei Zimmertemperatur etwa $\frac{1}{20}$ der Wahrscheinlichkeit der „eigentlichen“ Quantenabsorption in ungefährer Übereinstimmung mit der Erfahrung). Im übrigen ist unsere durch die Mitwirkung des Gitters zustande kommende Absorption natürlich temperaturabhängig, und zwar ist das Produkt $n\kappa$ bei Temperaturen *oberhalb* der Debyetemperatur proportional der Temperatur

$$n\kappa = \alpha T, \quad (53.3)$$

bei tieferen Temperaturen erreicht es einen festen Grenzwert

$$n\kappa \approx \alpha \Theta, \quad (53.4)$$

weil es auch bei den tiefsten Temperaturen stets möglich bleibt, daß die Gitterwelle bei der Absorption Energie *gewinnt*.

III. Das Metall als Ganzes.

A. Berechnung der Eigenwerte.

54. Das Versagen der BLOCHSchen Approximation beim Problem des Ferromagnetismus und das Modell von LONDON-HEITLER und HEISENBERG. In den Teilen I und II dieses Berichts haben wir entsprechend der BLOCHSchen Approximationsmethode nur die Zustände der *einzelnen* Elektronen und — bei den Leitfähigkeitsproblemen — ihre Wechselwirkung mit dem Gitter betrachtet. Dagegen haben wir die Wechselwirkung der Elektronen untereinander vernachlässigt. Mit diesem Modell haben wir eine befriedigende Darstellung der meisten Phänomene erzielt, die an Metallen beobachtet sind, wie elektrische und thermische Leitfähigkeit, Austritterscheinungen, Absorption von Licht, Thermokräfte, Halleffekt und schließlich Magnetismus der nichtferromagnetischen Metalle. Einige dieser Erscheinungen ließen sich sogar schon angemessen behandeln, wenn wir zu der Vernachlässigung der Wechselwirkung der Elektronen untereinander noch eine zweite Vernachlässigung hinzufügten, indem wir die Elektronen als völlig frei ansahen (Teil I). Die meisten Phänomene konnten erklärt werden, wenn wir das periodische Potentialfeld berücksichtigten, in dem sich ein bestimmtes Leitungselektron bewegt und das von den Metallatomen und den übrigen Leitungselektronen erzeugt wird (Teil II).

Dabei blieb — außer der Supraleitung — hauptsächlich *ein* Punkt unbefriedigend, nämlich die Behandlung des Ferromagnetismus in Ziff. 27. Wir erhielten damals das Resultat, daß die Spins der Leitungselektronen sich nur *dann* gleichrichten, wenn die Wechselwirkung zwischen den Elektronen (Austauscheffekt) *größer* ist als die Nullpunktsenergie des Elektronengases. Diese Bedingung für das Auftreten von Ferromagnetismus steht aber in Widerspruch zu der Grundvoraussetzung des BLOCHSchen Approximationsverfahrens, daß nämlich die Elektronen-Wechselwirkung *klein* sein soll gegen die Energien der einzelnen Elektronen: Nur in diesem Fall hat es ja einen Sinn, von Zuständen der einzelnen Elektronen zu sprechen und erst in höherer Näherung ihre Wechselwirkung zu berücksichtigen. Der Ferromagnetismus läßt sich daher *prinzipiell nicht* behandeln, wenn man von den Zuständen einzelner Elektronen ausgeht.

Es ist demgegenüber von sekundärer Bedeutung, daß die explizite Rechnung der Ziff. 27 als Bedingung für Ferromagnetismus eine extrem große Gitterkonstante liefert, wie sie bei keinem Metall vorkommt. Denn bei dieser Rechnung wurden die Elektronen als völlig frei angenommen, was wir bereits in Ziff. 11 als unzulässig erkannten. Berücksichtigt man die Potentialfelder, so wird man möglicherweise eine weniger scharfe Bedingung für Ferromagnetismus finden. Das hat aber keinerlei Bedeutung, weil ja das ganze Näherungsverfahren in unserem Fall versagt¹.

Ein weiterer Punkt, bei dem die Annäherung von einzelnen Elektronen her nicht besonders zweckmäßig scheint, ist die Theorie der Kohäsionskräfte. Dabei handelt es sich um die Berechnung der Gesamtenergie U des Metalls als Funktion des Gitterabstands a und der Gitterstruktur; aus $U(a)$ erhält man dann in einfacher Weise Sublimationswärme, Gleichgewichtsabstand, Kompressibilität, Debyetemperatur, Wärmeausdehnung usw. Die Berechnung mit dem BLOCHSchen Modell ist recht umständlich, vor allem die Auswertung der Austausch-Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Erstens dürfen deren Eigenfunktionen natürlich nicht, wie in Ziff. 27, als ebene Wellen angesetzt werden. Außerdem ist die Austauschenergie auch bei Nicht-Ferromagnetica immer noch von gleicher *Größenordnung* wie die Eigenwerte des einzelnen Elektrons, die in der BLOCHSchen Theorie als „ungestörte“ Energien zu betrachten sind. Es ist daher zweifelhaft, ob man mit einer Berücksichtigung des Austausches in erster Näherung auskommt oder noch die höheren Näherungen heranziehen muß, was natürlich praktisch unausführbar wäre. WIGNER und SEITZ erhalten allerdings ganz ohne Berücksichtigung des Austausches und auch sonst mit ziemlich rohen Annahmen eine überraschend gute Approximation für die Kohäsionskräfte von Na.²

Man sieht unmittelbar, wodurch sich die Probleme, die mit der BLOCHSchen Approximation *nicht* behandelt werden können, von den in Teil II dieses Berichts mit Erfolg erledigten unterscheiden: Bei den letzteren handelte es sich stets um Erscheinungen, bei denen irgendwelche Kräfte auf die *einzelnen* Elektronen wirken, so daß auch nur einzelne Elektronen ihren Zustand ändern — beschleunigt werden, Quantensprünge ausführen, aus dem Metall austreten usw. Diese Phänomene können daher zweckmäßig eben durch ein Näherungsverfahren erfaßt werden, welches in erster Linie die Bewegung des Einzelelektrons studiert. Bei unseren jetzigen Problemen, insbesondere beim Ferromagnetismus, interessiert aber gerade die *Wechselwirkung* der Elektronen. Wir brauchen daher ein Verfahren, welches die Wechselwirkungsenergie möglichst einfach und exakt zu berücksichtigen gestattet. Das wird dann der Fall sein, wenn schon die „ungestörten“ Eigenwerte die *Energie* des Metalls möglichst gut approximieren, während wir für die Theorie der Leitfähigkeit eine „ungestörte“ Lösung brauchten, welche die *Eigenfunktionen* der einzelnen Elektronen möglichst richtig darstellte.

Die Erfahrung lehrt nun, daß die Sublimationswärme der Metalle im allgemeinen erheblich kleiner (Größenordnung 1 Volt) ist als die „Grenzenergie“ der Elektronen in der Fermistatistik und die Austauschkräfte zwischen freien Elektronen³ (≈ 5 Volt). Daraus folgt, daß vom energetischen Standpunkt aus

¹ L. BRILLOUIN [Journ. de Phys. (7) Bd. 3, S. 373 u. 565; Bd. 4, S. 1] glaubte zeigen zu können, daß das in Ziff. 27 abgeleitete BLOCHSche Resultat für genügend große Kristalle bereits korrekt sei, daß also keine Störungsenergien höherer Ordnung auftreten. Dieses evidenterweise falsche Resultat beruht auf einer ungerechtfertigten Übertragung einer in einem Spezialfall (ebenda Bd. 3, S. 378) gewonnenen eleganten Lösung des Störungsproblems auf allgemeinere Fälle.

² E. WIGNER u. F. SEITZ, Phys. Rev. Bd. 43, S. 804. 1933; vgl. Ziff. 64.

³ Der Ausdruck „freie Elektronen“ soll in diesem Kapitel nicht in dem speziellen Sinn des Teils I gebraucht werden, daß auf die Elektronen keinerlei Kräfte wirken, sondern soll sich auf Elektronen beziehen, die sich im Sinne des Teils II in Potentialfeldern, aber frei von Wechselwirkungen miteinander, bewegen.

das Metall relativ gut angenähert werden kann durch eine Gesamtheit von vollständig ausgebildeten Metallatomen, die in dem für das betreffende Metall charakteristischen Gitter angeordnet sind. Jedenfalls wird diese Annäherung besser sein als die BLOCHSche, die von den einzelnen Elektronen ausgeht: Denn bei der letzteren ist, wie wir wissen, die „Störungsenergie“ durch den Austausch der Elektronen gegeben, bei dem nunmehr vorgeschlagenen Modell dagegen durch die Wechselwirkung der fertigen *Atome*, so daß die Störungsenergie nunmehr bloß gleich der Sublimationswärme ist.

Bei der Theorie der Moleküle haben zuerst LONDON und HEITLER¹ die fertigen Atome als Ausgangspunkt gewählt. Auf Kristalle wurde das Modell von LONDON und HEITLER zum erstenmal von HEISENBERG² angewandt. Wir werden es daher im folgenden als LONDON-HEITLER-HEISENBERGSches Modell (abgekürzt L.H.H.) bezeichnen, im Gegensatz zum BLOCHSchen Modell, das vom einzelnen Elektron ausgeht.

Wir glauben, durch unsere Betrachtungen die Verwendung verschiedener Modelle für verschiedene Probleme der Metalltheorie gerechtfertigt zu haben. Natürlich wäre es noch befriedigender, wenn man *alle* Phänomene aus demselben Modell ableiten könnte, etwa aus dem LONDON-HEITLERSchen. Die Theorie der Leitfähigkeit würde dann aber recht umständlich und undurchsichtig werden. Es genügt uns daher zu zeigen, daß *qualitativ* beide Methoden die gleichen physikalischen Konsequenzen ergeben, daß also z. B. aus dem BLOCHSchen Modell auch unter gewissen Bedingungen Ferromagnetismus (Ziff. 27), aus dem LONDON-HEITLERSchen Leitfähigkeit (Ziff. 55f) folgt. Die *quantitative* Behandlung geschieht besser in jedem Fall mit Hilfe des jeweils angepaßten Modells.

55. Das Wasserstoffmolekül nach der Methode von LONDON-HEITLER³. Wir wollen nun als einfachstes Beispiel das Wasserstoffmolekül nach der Methode von LONDON und HEITLER behandeln und dabei die Rechnung so führen, daß sie sich möglichst unmittelbar auf das Metallproblem übertragen läßt.

Die Schrödingergleichung des H_2 -Moleküls lautet

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) \Psi + U\Psi - e^2 \left(\frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \Psi = 0. \quad (55.1)$$

a und b bezeichnen die Atomkerne, 1 und 2 die Elektronen, r_{a2} also z. B. den Abstand des zweiten Elektrons vom Kern a , Δ_1 den LAPLACESchen Operator im Raum des ersten Elektrons usw. U ist die Energie des Moleküls. In die Eigenfunktion Ψ wollen wir stets auch die Abhängigkeit von den Spinkoordinaten $\sigma_1 \sigma_2$ mit aufnehmen: Da die Hamiltonfunktion die Spinkoordinate nicht enthält, wird Ψ einfach ein Produkt einer von den Spinkoordinaten abhängigen Funktion mit einer Funktion der sechs räumlichen Koordinaten $x_1 \dots z_2$, oder allgemeiner eine Summe solcher Produkte. Die Hineinnahme des Spins in die Eigenfunktion hat den Vorteil, daß Ψ stets antisymmetrisch in allen Elektronen sein muß, während die räumliche Eigenfunktion wesentlich kompliziertere Symmetrieeigenschaften hat.

a) Die Eigenfunktionen der getrennten Atome. Zur Behandlung des Molekülproblems gehen wir aus von den Eigenfunktionen der getrennten Atome. Die zum Atom a gehörige Eigenfunktion ψ_a genügt der Schrödingergleichung

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_a + \left(E_0 + \frac{e^2}{r_a} \right) \psi_a = 0. \quad (55.2)$$

¹ F. LONDON u. W. HEITLER, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 455. 1927.

² W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 619. 1928.

³ F. LONDON und W. HEITLER, l. c.; Y. SUGIURA, ZS. f. Phys. Bd. 45, S. 484. 1927; J. C. SLATER, Phys. Rev. Bd. 35, S. 509. 1930.

ψ_a hängt von den Koordinaten x_a, y_a, z_a des (einzigen) Elektrons des Atoms a ab, die wir vom Kern a aus messen. Ist das Elektron speziell im Grundzustand, so ist

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r_a}{a_0}}, \quad (55.3)$$

wo a_0 der BOHRsche Wasserstoffradius ist. In die Eigenfunktionen ψ_a, ψ_b der einzelnen Atome wollen wir die Spinkoordinate *nicht* aufnehmen.

Für jedes Elektron gibt es nun offenbar vier verschiedene Zustände, die alle zur gleichen Energie E_0 gehören: Das Elektron kann bei jedem der beiden Atome sein und es kann positiven und negativen Spin haben. Die möglichen Eigenfunktionen sind entsprechend

$$\psi_a \alpha, \quad \psi_a \beta, \quad \psi_b \alpha, \quad \psi_b \beta. \quad (55.4)$$

α ist die Spinfunktion für den Fall positiven Spins ($m_s = +\frac{1}{2}$), β = Spinfunktion für negativen Spin ($m_s = -\frac{1}{2}$). ψ_a und ψ_b haben gleiche *Form*, nur steht in ψ_b als Argument die Entfernung r_b des Elektrons vom Kern b , während ψ_a von r_a abhängt.

Die vier Funktionen (55.4) sind normiert, jedoch nicht alle orthogonal: Zwei Funktionen mit verschiedenem Spin sind orthogonal, zwei mit gleichem Spin nicht. Den Ausdruck

$$\sum_{\sigma} \int d\tau \psi_a \alpha \psi_b \alpha = \int d\tau \psi_a \psi_b = S \quad (55.5)$$

nennen wir das Nicht-Orthogonalitäts-Integral. Es ist natürlich abhängig von der Entfernung der beiden Wasserstoffkerne, explizit

$$S = e^{-\frac{r_{ab}}{a_0}} \left(1 + \frac{r_{ab}}{a_0} + \frac{1}{3} \frac{r_{ab}^2}{a_0^2} \right). \quad (55.6)$$

b) Die Eigenfunktionen des Moleküls. Eine angenäherte Lösung der Differentialgleichung (55.1) des Wasserstoffmolekülproblems erhält man durch Multiplikation zweier Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen, z. B.

$$\Psi = \psi_a(r_{a1}) \alpha(\sigma_1) \cdot \psi_b(r_{b2}) \beta(\sigma_2) \quad (55.7)$$

oder abgekürzt geschrieben

$$\Psi = \psi_a \alpha(1) \psi_b \beta(2). \quad (55.8)$$

Diese „Produktfunktion“ befriedigt jedoch nicht das PAULISCHE *Prinzip*. Dieses verlangt bekanntlich Antisymmetrie der Funktion Ψ bezüglich Vertauschung der Koordinaten der beiden Elektronen. Dem Pauliprinzip genügen die folgenden vier „Determinantenfunktionen“:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_1 = \Psi_0 &= \begin{vmatrix} \psi_a \alpha(1) & \psi_b \alpha(1) \\ \psi_a \alpha(2) & \psi_b \alpha(2) \end{vmatrix} = (\psi_a(1) \psi_b(2) - \psi_b(1) \psi_a(2)) \alpha(1) \alpha(2), \\ \Psi_2 = \Psi_a &= \begin{vmatrix} \psi_a \beta(1) & \psi_b \alpha(1) \\ \psi_a \beta(2) & \psi_b \alpha(2) \end{vmatrix}, \\ \Psi_3 = \Psi_b &= \begin{vmatrix} \psi_a \alpha(1) & \psi_b \beta(1) \\ \psi_a \alpha(2) & \psi_b \beta(2) \end{vmatrix}, \\ \Psi_4 = \Psi_{ab} &= \begin{vmatrix} \psi_a \beta(1) & \psi_b \beta(1) \\ \psi_a \beta(2) & \psi_b \beta(2) \end{vmatrix}. \end{aligned} \right\} (55.9)$$

Jeder der vier Zustände (55.9) ist dadurch charakterisiert, daß ein Elektron beim Atom a , das andere beim Atom b ist¹. Und zwar ist wegen der Antisymmetrie der Funktionen ebenso häufig das Elektron 1 wie das Elektron 2 beim Kern a . Es hat keinen Sinn zu sagen: das Elektron 1 ist in einem bestimmten Zustand, sondern nur „der und der Zustand ist von einem Elektron besetzt“.

Die vier Zustände (55.9) unterscheiden sich durch den *Spin* der bei den einzelnen Atomen sitzenden Elektronen. Beim ersten Zustand haben beide Elektronen positiven Spin, beim letzten beide negativen, beim zweiten und dritten Zustand ist je ein Elektron mit positivem und negativem Spin vorhanden. Und zwar sitzt das Elektron mit negativem Spin im zweiten Zustand beim Atom a , im dritten bei b . Die Indizes der Funktion Ψ geben an, bei welchem Atom sich ein negativer Spin befindet.

Die Funktionen (55.9) werden im allgemeinen noch nicht die richtigen Eigenfunktionen nullter Näherung² im Sinne der SCHRÖDINGERSchen Störungstheorie sein. Sie zerfallen jedoch in drei Klassen entsprechend dem resultierenden Spin in einer festen Richtung, sagen wir nach rechts. Dieser beträgt bei der ersten Funktion $m = +1$, da beide Spins nach rechts weisen und je einen Beitrag $+\frac{1}{2}$ zum Gesamtspin geben. Beim letzten der vier Zustände ist entsprechend $m = -1$, beim zweiten und dritten $m = 0$. Das Matrixelement

$$\sum_{\sigma} \int \Psi_m^* H \Psi_m d\tau$$

verschwindet nun für $m \neq m'$ bei der Summation über die Spinkoordinaten $\sigma_1 \sigma_2$ wegen der Orthogonalität der Spinfunktionen α und β . Wesentlich hierfür ist, daß die Hamiltonfunktion H nicht explizit vom Spin abhängt. Die Matrix von H zerfällt daher in Teilmatrizen, welche jeweils einem bestimmten Wert m des Spins zugeordnet sind. Die erste und die letzte Funktion (55.9) sind demnach bereits richtige Eigenfunktionen nullter Näherung, weil sie die einzigen Funktionen mit dem betreffenden Wert von m sind. Die beiden Eigenfunktionen nullter Näherung für $m = 0$ sind dagegen im allgemeinen Linearkombinationen³ der Funktionen Ψ_a und Ψ_b .

c) Die Energiematrix. Austauschenergie. Zur Berechnung der Energie in erster (und der Eigenfunktion in nullter) Näherung gehen wir aus von der Schrödingergleichung (55.1) und denken uns für Ψ eine der vier (noch unbekannt) Funktionen nullter Näherung gesetzt. Ψ selbst schreiben wir als Linearkombination der vier „Determinantenfunktionen“ (55.9):

$$\Psi = \sum_{i=1}^4 c_i \Psi_i. \quad (55.10)$$

Wir multiplizieren die Schrödingergleichung mit einem beliebigen Produkt von zwei der Funktionen (55.4) der einzelnen Atome, integrieren über den Konfigurationsraum der beiden Elektronen und summieren über deren Spinkoordinaten.

¹ Wir vernachlässigen die „polaren“ Zustände, bei denen beide Elektronen beim gleichen Atom sitzen; vgl. unten Abschnitt e.

² Alle vier Eigenfunktionen gehören ja zur gleichen ungestörten Energie $2E_0$, sind also entartet.

³ In unserem Fall können wir aus Symmetriegründen sogar direkt angeben, daß die richtigen Linearkombinationen $\Psi_a \pm \Psi_b$ sein müssen. Wir führen trotzdem die Störungsrechnung durch, um die Übertragung auf das Kristallproblem vorzubereiten.

Da es acht solche Produkte¹ gibt, erhalten wir dadurch acht homogene lineare Gleichungen für die vier Koeffizienten c_i . Die Gleichungen sind jedoch paarweise identisch. Da nämlich die Ψ_i 's von (55.9) antisymmetrisch und die Hamiltonfunktion symmetrisch in den beiden Elektronen ist, ergibt sich z. B. dieselbe Gleichung bei Multiplikation mit $\psi_a \alpha(1) \psi_b \alpha(2)$ wie mit $\psi_b \alpha(1) \psi_a \alpha(2)$; man darf in der Produktfunktion die Koordinaten der beiden Elektronen vertauschen, ohne das Resultat der Integration zu ändern. Wir können daher ohne Beschränkung der Allgemeinheit die Produktfunktion stets so wählen, daß das Elektron 1 beim Atom a und 2 beim Atom b ist. Wir behalten dann noch vier Funktionen übrig, die sich durch den Spin bei den einzelnen Atomen unterscheiden. Ihnen entsprechen vier Gleichungen, von denen wir eine beliebige hinschreiben:

$$U \sum_{\sigma} \int \psi_a \alpha(1) \psi_b \beta(2) \Psi d\tau = \sum_{\sigma} \int \psi_a \alpha(1) \psi_b \beta(2) H \Psi d\tau. \quad (55.11)$$

Rechts führen wir nun eine partielle Integration aus; da H selbstadjungiert ist, erhalten wir

$$\left. \begin{aligned} & \sum_{\sigma} \alpha(1) \beta(2) \int \Psi H \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau \\ & = \sum_{\sigma} \alpha(1) \beta(2) \int \Psi \left(2E_0 + e^2 \left(\frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \right) \cdot \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau, \end{aligned} \right\} (55.12)$$

wenn wir aus (55.1) den Ausdruck für die Hamiltonfunktion entnehmen und die Differentialgleichung (55.2) für $\psi_a(1)$ sowie die entsprechende für $\psi_b(2)$ berücksichtigen. Aus (55.11) wird jetzt

$$\left. \begin{aligned} & (U - 2E_0) \sum_{\sigma} \alpha(1) \beta(2) \int d\tau \Psi \psi_a(1) \psi_b(2) \\ & = e^2 \sum_{\sigma} \alpha(1) \beta(2) \int \Psi \left(\frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau. \end{aligned} \right\} (55.13)$$

Vier entsprechende Gleichungen erhält man, wenn man in der Produktfunktion den Elektronen andere Spins gibt.

Bezeichnen wir noch die Spinfunktionen entsprechend wie die Eigenfunktionen (55.9):

$$s_1 = \alpha(1) \alpha(2), \quad s_2 = \beta(1) \alpha(2), \quad s_3 = \alpha(1) \beta(2), \quad s_4 = \beta(1) \beta(2), \quad (55.14)$$

und setzen wir für Ψ (55.10), so wird

$$\sum_{\mathfrak{I}} c_i [H_{ik} + (2E_0 - U)S_{ik}] = 0 \quad \text{für} \quad k = 1, 2, 3, 4 \quad (55.15)$$

mit den Abkürzungen

$$S_{ik} = \sum_{\sigma} s_k \int d\tau \Psi_i \psi_a(1) \psi_b(2), \quad (55.16)$$

$$H_{ik} = e^2 \sum_{\sigma} s_k \int d\tau \Psi_i \left(\frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_a(1) \psi_b(2). \quad (55.17)$$

Nun verschwinden S_{ik} und H_{ik} , wenn i und k zu verschiedenen resultierenden Spins m gehören. Zu $m = 1$ gehört aber bloß die Eigenfunktion Ψ_1 bzw. s_1 [vgl. (55.9) und (55.14)]; für $k = 1$ reduziert sich daher die Summe (55.15) auf ein einziges Glied $i = 1$. Und zwar wird nach Ausführung der Summation über σ

$$S_{11} = \int d\tau (\psi_a(1) \psi_b(2) - \psi_b(1) \psi_a(2)) \psi_a(1) \psi_b(2) = 1 - S^2, \quad (55.18)$$

wo S das Nicht-Orthogonalitäts-Integral (55.6) ist. Ferner wird

$$H_{11} = C - A. \quad (55.19)$$

¹ Nämlich

$$\begin{aligned} & \psi_a \alpha(1) \psi_b \alpha(2), \quad \psi_b \alpha(1) \psi_a \alpha(2), \quad \psi_a \beta(1) \psi_b \alpha(2), \quad \psi_b \alpha(1) \psi_a \beta(2), \\ & \psi_a \alpha(1) \psi_b \beta(2), \quad \psi_b \beta(1) \psi_a \alpha(2), \quad \psi_a \beta(1) \psi_b \beta(2), \quad \psi_b \beta(1) \psi_a \beta(2). \end{aligned}$$

Vier weitere Produkte entsprechen Zuständen, bei denen zwei Elektronen am gleichen Atom sitzen [z. B. $\psi_a \alpha(1) \psi_a \beta(2)$], die also nicht zur ungestörten Energie $2E_0$ gehören.

Dabei ist

$$C = \int \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) \left(\frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} \right) d\tau \quad (55.20)$$

die COULOMBSche Wechselwirkung zwischen den beiden Wasserstoffatomen, deren jedes aus Kern und Elektronenladungswolke besteht: Um dies noch mehr in Evidenz zu setzen, können wir mit Rücksicht auf die Normierung der Eigenfunktionen schreiben

$$C = \frac{1}{r_{ab}} - \int \psi_a^2(1) \frac{1}{r_{b1}} d\tau_1 - \int \psi_b^2(2) \frac{1}{r_{a2}} d\tau_2 + \int \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2. \quad (55.20a)$$

Schließlich bedeutet

$$A = \int \psi_a(1) \psi_b(1) \psi_a(2) \psi_b(2) \left(\frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} \right) d\tau \quad (55.21)$$

das sog. Austauschintegral. Es mißt die Wahrscheinlichkeit für einen Austausch der Elektronen, bei dem das Elektron 1 vom Atom a zu b übergeht und Elektron 2 den umgekehrten Übergang macht. Das Austauschintegral ist von fundamentaler Bedeutung für die Theorie des Ferromagnetismus, wie wir im Abschnitt d sehen werden. Die Energie wird für unseren Fall $m = 1$:

$$U = 2E_0 + \frac{C - A}{1 - S^2}. \quad (55.22)$$

Der gleiche Wert ergibt sich aus Symmetriegründen für $m = -1$.

Nunmehr kommen wir zum Fall $m = 0$. Hier haben die Summen (55.15) je zwei Glieder, E ergibt sich aus dem Verschwinden der Determinante der Koeffizienten der beiden linearen Gleichungen für c_2 und c_3 , die man erhält, indem man $k = 2$ und 3 setzt.

$$\begin{vmatrix} H_{22} + (2E_0 - U)S_{22} & H_{23} + (2E_0 - U)S_{23} \\ H_{32} + (2E_0 - U)S_{32} & H_{33} + (2E_0 - U)S_{33} \end{vmatrix} = 0. \quad (55.23)$$

Wir setzen zunächst $i = k = 2$ und erhalten

$$\left. \begin{aligned} S_{22} &= \sum_{\sigma} \beta(1) \alpha(2) [\beta(1) \alpha(2) \int \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) d\tau \\ &\quad - \alpha(1) \beta(2) \int \psi_a(1) \psi_b(1) \psi_a(2) \psi_b(2) d\tau] = 1, \end{aligned} \right\} \quad (55.24)$$

wobei die Orthogonalitätsrelation und Normierung der Spinfunktionen

$$\sum_{\sigma_1} \alpha(1) \beta(1) = 0, \quad \sum_{\sigma_1} \alpha^2(1) = \sum_{\sigma_1} \beta^2(1) = 1 \quad (55.25)$$

berücksichtigt ist. Entsprechend ist

$$H_{22} = C. \quad (55.26)$$

Weiter berechnen wir

$$\left. \begin{aligned} S_{23} &= \sum_{\sigma} \beta(1) \alpha(2) [\alpha(1) \beta(2) \int \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) d\tau \\ &\quad - \beta(1) \alpha(2) \int \psi_a(1) \psi_b(1) \psi_a(2) \psi_b(2) d\tau] = -S^2, \end{aligned} \right\} \quad (55.27)$$

$$H_{23} = -A. \quad (55.28)$$

Aus Symmetriegründen ist

$$S_{33} = S_{22}, \quad S_{32} = S_{23}; \quad H_{33} = H_{22}, \quad H_{32} = H_{23}, \quad (55.29)$$

also

$$H_{22} + (2E_0 - U)S_{22} = \pm [H_{23} + (2E_0 - U)S_{23}]. \quad (55.30)$$

Bei Wahl des positiven Vorzeichens ergibt sich

$$U_s = 2E_0 + \frac{C + A}{1 + S^2}, \quad (55.31)$$

$$\Psi_s = \sqrt{\frac{1}{2}} (\Psi_2 - \Psi_3), \quad (55.32)$$

bei Wahl des negativen Vorzeichens

$$U_t = 2E_0 + \frac{C - A}{1 - S^2}, \quad (55.33)$$

$$\Psi_t = \sqrt{\frac{1}{2}} (\Psi_2 + \Psi_3). \quad (55.34)$$

Der zweite Energiewert ist, wie man sieht, identisch mit dem Energiewert (55.22), den wir für $m = \pm 1$ erhielten. Die drei Eigenfunktionen Ψ_1, Ψ_4 aus (55.9) sowie (55.34) sind also entartet. Der Betrag des resultierenden Spins hat in allen drei Fällen den Wert $s = 1$; wir haben einen Triplettzustand vor uns. Wir haben daher Eigenfunktion¹ und Eigenwert durch einen Index $t = \text{Triplett}$ gekennzeichnet.

Nur der Zustand (55.31) hat eine andere Energie als die drei übrigen, er entspricht einem Singlettzustand $s = 0$, daher der Index $s = \text{Singlett}$ bei Eigenfunktion¹ und Eigenwert.

d) Austauschintegral und Termlage. Der Singlettzustand hat eine höhere Energie als der Triplettzustand, wenn

$$\frac{C + A}{1 + S^2} > \frac{C - A}{1 - S^2},$$

also

$$A > CS^2 \quad (55.35)$$

ist. Nun ist die COULOMBSche Wechselwirkungsenergie C von der gleichen Größenordnung, meist sogar kleiner als das Austauschintegral A , außerdem sind die Eigenfunktionen ψ_a und ψ_b im allgemeinen fast orthogonal, so daß $S \ll 1$ ist². Die Bedingung (55.35) lautet also praktisch

$$A > 0. \quad (55.36)$$

Bei positivem Austauschintegral liegt demnach der Triplettzustand energetisch tiefer als der Singlettzustand, bei negativem A ist es umgekehrt. Positives Austauschintegral begünstigt also die Gleichrichtung der Spins der einzelnen Atome; es führt bei Molekülen zu Paramagnetismus, bei Kristallen gegebenenfalls zur Gleichrichtung der Spins *aller* (oder fast aller) Atome und damit zu Ferromagnetismus. Allerdings ist zur Erzielung von Ferromagnetismus ein positiver Wert von A nicht hinreichende, sondern nur notwendige Bedingung, wie wir in Ziff. 60 sehen werden.

Negatives Austauschintegral führt zur gegenseitigen Absättigung der Spins, es entstehen dann diamagnetische Moleküle, bzw. Kristalle mit temperaturunabhängigem Paramagnetismus. Dieser Fall des negativen Austauschintegrals ist nun bei weitem der häufigere: Bei Wasserstoff ist z. B. A nach den Rechnungen von LONDON und HEITLER und von SUGIURA stark negativ, ebenso

¹ Die Eigenfunktionen Ψ_s und Ψ_t lassen sich noch anders schreiben, so daß zum Ausdruck kommt, daß sie Produkte einer räumlichen und einer Spinfunktion sind und dem Gesamtspin 0 bzw. 1 entsprechen:

$$\Psi_s = (\psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_b(1) \psi_a(2)) (\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)),$$

$$\Psi_t = (\psi_a(1) \psi_b(2) - \psi_b(1) \psi_a(2)) (\alpha(1) \beta(2) + \alpha(2) \beta(1)).$$

² Gerade das Wasserstoffmolekül bildet hier wegen des geringen Kernabstands eine Ausnahme.

bei Li_2 .¹ Auch bei den übrigen Molekülen ist ein negatives Austauschintegral die Regel, was man aus dem diamagnetischen Charakter der meisten Moleküle entnehmen kann. Bei O_2 dagegen liegt offenbar ein Fall positiven Austauschintegrals vor.

e) Vergleich mit dem BLOCHSchen Modell. Es ist nützlich, sich am Beispiel des H_2 -Moleküls den Unterschied zwischen dem Modell von BLOCH und dem von L. H. H. klarzumachen.

Beim BLOCHSchen Modell bewegen sich die beiden Elektronen in erster Näherung unabhängig voneinander in einem Potentialfeld, welches von den beiden Wasserstoffkernen und der (zweckmäßig verschmierten) Ladungsverteilung des jeweils anderen Elektrons erzeugt wird. Die Eigenfunktionen des *einzelnen* Elektrons sind infolgedessen bereits symmetrische (oder antisymmetrische) Funktionen der Koordinaten der beiden *Kerne*, während dies bei der Methode von L. H. H. erst für die Eigenfunktion des Moleküls gilt. In erster Näherung können wir für die räumlichen Eigenfunktionen der beiden Elektronen entsprechend (12.2) den Ansatz machen

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_a + \psi_b), \quad \psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_a - \psi_b). \quad (55.37)$$

Die Energie E_- ist dann höher als E_+ (vgl. Ziff. 12). Die vollständigen Eigenfunktionen des Elektrons ergeben sich durch Multiplikation von ψ_+ bzw. ψ_- mit α oder β .

Aus den vier Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen lassen sich nun sechs² antisymmetrische Wellenfunktionen des Moleküls bilden:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_1 &= \begin{vmatrix} \psi_+ \alpha(1) & \psi_- \alpha(1) \\ \psi_+ \alpha(2) & \psi_- \alpha(2) \end{vmatrix} = -\Psi_1 \\ \Phi_2 &= \begin{vmatrix} \psi_+ \alpha(1) & \psi_+ \beta(1) \\ \psi_+ \alpha(2) & \psi_+ \beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_g \\ \Phi_3 &= \begin{vmatrix} \psi_+ \alpha(1) & \psi_- \beta(1) \\ \psi_+ \alpha(2) & \psi_- \beta(2) \end{vmatrix} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_t + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_u \\ \Phi_4 &= \begin{vmatrix} \psi_+ \beta(1) & \psi_- \alpha(1) \\ \psi_+ \beta(2) & \psi_- \alpha(2) \end{vmatrix} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_t - \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_u \\ \Phi_5 &= \begin{vmatrix} \psi_- \alpha(1) & \psi_- \beta(1) \\ \psi_- \alpha(2) & \psi_- \beta(2) \end{vmatrix} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_g \\ \Phi_6 &= \begin{vmatrix} \psi_+ \beta(1) & \psi_- \beta(1) \\ \psi_+ \beta(2) & \psi_- \beta(2) \end{vmatrix} = -\Psi_4. \end{aligned} \right\} \quad (55.38)$$

Dabei sind $\Psi_1 \Psi_s \Psi_t \Psi_4$ die vom LONDON-HEITLERSchen Modell bekannten Eigenfunktionen (55.9), (55.32), (55.34). Außer diesen treten noch zwei „polare“ Eigenfunktionen auf:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_g &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_a(1) \psi_a(2) + \psi_b(1) \psi_b(2)) (\alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2)) \\ \Psi_u &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_a(1) \psi_a(2) - \psi_b(1) \psi_b(2)) (\alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2)). \end{aligned} \right\} \quad (55.39)$$

¹ M. DELBRÜCK, Ann. d. Phys. Bd. 5, S. 63. 1930; J. H. BARTLETT u. W. H. FURRY, Phys. Rev. Bd. 38, S. 1615. 1931.

² In Abschnitt b erhielten wir nur 4, da wir den Fall ausschließen mußten, daß zwei Elektronen beim gleichen Atom sind.

Beide entsprechen Zuständen, bei denen sich zwei Elektronen am gleichen Atom befinden, die also bei weit getrennten Kernen einer sehr viel höheren Energie entsprechen als die L. H. H.-Funktionen, nämlich der Energie eines negativen und eines positiven Wasserstoffions statt zweier neutraler Atome. Die Differenz dieser Energien ist gleich der Ionisierungsspannung des Wasserstoffatoms vermindert um dessen Elektronenaffinität, d. i. 12,8 Volt. Wegen ihrer sehr viel höheren Energie bei weit entfernten Kernen werden die polaren Zustände beim Verfahren von L. H. H. von der Betrachtung *ausgeschlossen*. Beim BLOCHSchen Verfahren dagegen wird ja angenommen, daß sich die Elektronen unabhängig voneinander bewegen: es muß bei dieser Voraussetzung sehr oft vorkommen, daß sich beide am gleichen Atom befinden — ja, bei Kristallen werden nach BLOCH sogar bisweilen drei und noch mehr Elektronen in der Nähe des gleichen Atoms sein¹.

Die beiden polaren Zustände Ψ_g , Ψ_u sind beide gemäß der Form ihres Spinbestandteils Singlettzustände, infolgedessen sind Φ_3 und Φ_4 sicher keine „richtigen“ Eigenfunktionen nullter Näherung, sondern der Tripletzustand Ψ_t und Ψ_u .

Vom Standpunkt der BLOCHSchen Theorie müßte nun die Reihenfolge der Zustände im Sinne wachsender Energie die folgende sein:

1. Φ_2 , weil dort beide Elektronen im tiefsten Niveau sind;
2. Triplet Φ_1 , Ψ_t , Φ_6 } je ein Elektron im tieferen und im höheren Niveau²;
3. Singlett Ψ_u
4. Φ_5 (beide Elektronen im höheren Niveau).

In der Theorie von LONDON-HEITLER dagegen ist die Termordnung:

1. Ψ_s , also Linearkombination des tiefsten und des höchsten BLOCHSchen Zustands } homöopolare Zustände;
2. Triplet Φ_1 , Ψ_t , Φ_6
3. Ψ_u
4. Ψ_g (Linearkombination von BLOCHS Φ_2 und Φ_5) } heteropolare Zustände³.

Der tiefste und der höchste Zustand haben also bei BLOCH und L. H. H. ganz verschiedenen Charakter. Bei kleineren Abständen der Kerne verwischt sich die Verschiedenheit etwas, da es nicht mehr prinzipiell zu entscheiden ist, ob beide Elektronen beim gleichen oder bei verschiedenen Kernen sind. Mit abnehmendem Kernabstand wird auch die Termordnung zugunsten der BLOCHSchen verschoben, der tiefste Zustand hat eine Eigenfunktion, welche *zwischen* der homöopolaren Funktion Ψ_s und der BLOCHSchen Funktion Φ_2 liegt⁴. — Der Tripletzustand wird von der BLOCHSchen und der LONDON-HEITLER-HEISENBERGSchen Theorie in gleicher Weise gegeben, dies gilt bei beliebigen Problemen für den Zustand höchster Multiplizität.

f) Polare Zustände und Strom. Die BLOCHSche Theorie läßt, wie wir gesehen haben, *mehr* Zustände zu als die LONDON-HEITLERSche. Diese zusätzlichen „Ionenzustände“ sind nun offenbar für die Leitfähigkeit sehr wesentlich. Denn es ist sicher kein elektrischer Strom möglich, solange alle Atome in jedem Moment neutral sein sollen. Will man daher das Modell von L. H. H. zu einer

¹ Die Wahrscheinlichkeit hierfür wird allerdings durch den Austausch vermindert (vgl. E. WIGNER u. F. SEITZ, Phys. Rev. Bd. 43, S. 804. 1933).

² Im allgemeinen ist das Austauschintegral zwischen *Elektronen* positiv (Ziff. 27), also der Tripletzustand bei *gleichen* Quantenzuständen der Einzelelektronen tiefer als das Singlett.

³ Energie $E_u < E_g$ laut Rechnung.

⁴ Näheres vgl. H. BETHE, ds. Handb. Bd. XXIV/1, S. 539ff.

Theorie der Leitfähigkeit verwenden, so muß man es ergänzen durch Zulassung der polaren Zustände. Man kann dann etwa die Wahrscheinlichkeit angeben, mit der z. B. in einem Metallkristall bei einem bestimmten Atom zwei (oder Null) Elektronen gleichzeitig sind. Diese Wahrscheinlichkeit kann als Anzahl der freien Elektronen pro Atom bezeichnet werden. Die Anzahl der freien Elektronen hat also im Modell von L. H. H. ihren guten Sinn; sie ist dort nicht (wie bei BLOCH) einfach gleich der chemischen Wertigkeit des Metalls, sondern im allgemeinen wesentlich kleiner. Jedoch bleibt sie auch im L. H. H.-Modell wesentlich temperaturunabhängig, wie man leicht überlegt. Es ist also auch hier nicht angängig, etwaige Temperaturabhängigkeiten der Leitfähigkeit usw. auf eine Änderung der Anzahl der „freien Elektronen“ zu schieben (vgl. Ziff. 13).

Die Eigenfunktion des Grundzustands eines Kristalls wird nun stets (mehr oder weniger) polare Zustände enthalten. Dies allein genügt jedoch noch *nicht*, um einen Kristall zu einem Leiter zu machen; man denke etwa an Salze. Vielmehr ist es notwendig, daß eine große Anzahl von Zuständen existiert, deren Energie sehr nahe benachbart derjenigen des Grundzustandes des Kristalls ist. Ist dagegen ein großer Abstand (von der Größenordnung einiger Elektronenvolt) zwischen Grundzustand und angeregten Zuständen, so kann ein statisches elektrisches Feld keinerlei Übergänge vom Grundzustand zu angeregten Zuständen hervorrufen und daher auch keinen Strom erzeugen: Der Kristall ist ein Isolator.

Diese Bedingung für Isolatoren entspricht genau der in der BLOCHSchen Theorie gültigen. Dort mußten wir fordern, daß alle Atome, die den Kristall bilden, abgeschlossene Schalen haben (oder allgemeiner, daß Nachbaratome ihre Schalen zu abgeschlossenen ergänzen). Setzt man nun Atome mit abgeschlossenen Schalen zusammen, so erhält man offenbar nur einen einzigen Zustand für den Kristall, während man z. B. Atome im 2S -Zustand auf 2^N verschiedene Weisen zu einem Kristall zusammenfügen kann (Ziff. 57). Die erste Gruppe von *angeregten* Zuständen des aus edelgasähnlichen Atomen bestehenden Kristalls erhält man, wenn man eines der N Atome in einen angeregten Zustand versetzt. Die Gruppe enthält N Einzelzustände und liegt etwa um die Anregungsenergie des freien Atoms, d. h. sehr beträchtlich, höher als der Grundzustand. Die exakte Definition eines Isolators lautet also: *Ein Kristall, dessen Grundzustand weit unterhalb des ersten angeregten Zustands liegt, ist ein Isolator.* Die Definition ist allgemeiner als die der Ziff. 13.

56. Das Austauschintegral. Wir fanden in Ziff. 55 d, daß die Spins der in einem Molekül oder Kristall vereinigten Atome sich (im Grundzustand) nur dann parallel stellen können, wenn das Austauschintegral A positiv ist. Wir wollen hier untersuchen, wann dies der Fall sein kann. Dabei werden wir uns hauptsächlich auf qualitative Betrachtungen stützen. Denn den quantitativen Rechnungen sind bisher im allgemeinen nur Wasserstoffeigenfunktionen zugrunde gelegt worden, und diese weichen von den wirklichen Eigenfunktionen der Elektronen in komplizierteren Atomen prinzipiell ab: Die letzteren haben gewöhnlich ihre radialen Knotenflächen in großer Nähe des Atomkerns¹, während die Wasserstoffeigenfunktionen noch relativ weit außen Knoten besitzen. Wir glauben daher, daß die Rechnungen mit Wasserstofffunktionen nicht viel für den realen Fall beweisen und würden es für erstrebenswert halten, für einige typische Fälle Austauschintegrale mit HARTREESchen oder FERMISchen Eigenfunktionen auszuwerten.

Wir nehmen an, die Eigenfunktionen ψ_a und ψ_b haben keine Knotenflächen. Dies ist für s -Eigenfunktionen annähernd richtig, weil deren Knoten für reale

¹ Vgl. z. B. V. GUILLEMIN u. C. ZENER, ZS. f. Phys. Bd. 61, S. 199. 1930.

Atome sehr nahe dem Kern liegen und daher praktisch nicht in Frage kommen. Auf den Fall höherer Azimutalquantenzahl kommen wir weiter unten noch zu sprechen.

Zum Austauschintegral (55.21) gibt das Wechselwirkungspotential zwischen den beiden Elektronen $1/r_{12}$ und ebenso das zwischen den beiden Kernen $1/r_{ab}$ positive Beiträge, da $\psi_a \psi_b$ nach der soeben gemachten Voraussetzung überall positiv ist. Die Wechselwirkungen Kern-Elektron dagegen, $1/r_{a2}$ und $1/r_{b1}$, geben negative Beiträge zu A . Das Austauschintegral wird daher um so eher positiv werden können, je größer das Selbstpotential der Ladungsverteilung

$$\varrho = \psi_a \psi_b$$

verglichen mit dem Wechselwirkungspotential zwischen dieser Ladungsverteilung und den Kernen wird. Die Wechselwirkung Kern-Kern ist demgegenüber relativ uninteressant, da sie durch Änderung der Ladungsverteilung ϱ nicht beeinflusst wird, solange man $S = \int \varrho d\tau$ konstant hält.

Nun wird offenbar das Selbstpotential

$$P = \int \varrho(1) \varrho(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

relativ um so größer und die Wechselwirkung Kern-Elektron um so kleiner, je mehr sich die Ladung ϱ im Raum *zwischen* den beiden Kernen konzentriert und je geringer ϱ in der Nähe der Kerne ist. Das erste erreichen wir offenbar, indem wir den Kernabstand *groß* wählen im Vergleich etwa zum Radius der „Bahn“ des Elektrons, dessen Eigenfunktion in das Austauschintegral eingeht. Dann ist die Dichte $\varrho = \psi_a \psi_b$ zwischen den Kernen groß, jenseits der Kerne dagegen klein, ϱ ist also in einem kleinen Gebiet konzentriert und das Selbstpotential P wird — wegen des relativ kleinen Nenners r_{12} — beträchtlich. Bei nahen Kernen dagegen überdecken sich ψ_a und ψ_b stark, ϱ ist in einem relativ ausgedehnten Gebiet groß; P wird nicht sehr groß.

Die zweite Bedingung — kleine „Dichte“ ϱ in der Nähe der Kerne — verlangt offenbar, daß das ausschlaggebende Elektron eine höhere Azimutalquantenzahl l hat. Denn in der Nähe des Kerns a verhält sich ja ψ_a wie r_a^l , wird also um so kleiner, je größer die Azimutalquantenzahl ist.

Unsere Bedingungen müssen für *das* Elektron erfüllt sein, das in einer un-abgeschlossenen Schale sitzt (oder für *die* Elektronen in un-abgeschlossenen Schalen). Die Elektronen in abgeschlossenen Schalen werden nämlich zwar auch zwischen verschiedenen Atomen ausgetauscht, spielen aber für den Ferromagnetismus keine Rolle, weil ihre Spins bereits innerhalb eines Atoms abgesättigt sind und sich daher nicht mehr gleichrichten können.

Unsere Bedingungen lauten also:

1. Es muß eine un-abgeschlossene Schale mit hoher Azimutalquantenzahl existieren.

2. Der Schalenradius muß klein sein gegen den Gitterabstand.

Die erste Bedingung ist für alle Atome der Übergangsguppen erfüllt, die zweite *am besten für die seltenen Erden und danach für die Eisenmetalle Fe, Co, Ni*, dagegen z. B. nicht für die Pd- und Pt-Gruppe. Dies geht aus Tabelle 11 hervor, welche SLATER angegeben hat.

Tabelle 11.

Verhältnis des Gitterabstands zum Radius der un-abgeschlossenen Schale.

Metall	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Pd	Pt	Ce	Yb
Verhältnis . . .	2,24	2,36	2,94	3,26	3,64	3,96	2,82	2,46	3,20	5,28

Bisher haben wir nun bloß das Vorzeichen von J betrachtet. Wichtig ist jedoch auch die Größe von J , weil sie die Energiedifferenz zwischen einem Zustand mit paralleler Stellung der Spins und einem Zustand mit antiparalleler Einstellung mißt, also (positives Vorzeichen vorausgesetzt) die Kraft, mit der sich die Spins parallel stellen. A ist darum proportional dem Curiepunkt der Ferromagnetika (Ziff. 60).

Wir sehen nun sofort, daß J um so kleiner sein wird, je weiter die Atome a und b voneinander entfernt sind — denn um so weniger überdecken sich die Eigenfunktionen ψ_a und ψ_b . Daraus folgt:

1. Wenn A negativ ist, wird es dem Betrag nach viel größer sein, als wenn es positiv ist. In dem üblichen Fall $A < 0$ ist A von der Größenordnung chemischer Bindungsenergien, also etwa 1 Volt. Bei positivem Vorzeichen werden wir also für A die Größenordnung $1/100$ bis $1/10$ Volt erwarten, entsprechend Curie-temperaturen von 100 bis 1000 Grad, wie sie den Beobachtungen entsprechen.

2. Wenn A positiv ist, wird es um so kleiner sein, je besser die oben erwähnte Bedingung 2 erfüllt ist. Die seltenen Erden (die Metalle, nicht die meist untersuchten Salze) werden daher zwar höchstwahrscheinlich die Fähigkeit zum Ferromagnetismus haben, sie werden jedoch extrem niedrige Curiepunkte besitzen, die vielleicht in der Umgebung von 1° absolut, vielleicht auch noch niedriger liegen¹.

Wir können unser Resultat in einer Kurve (Abb. 56) darstellen, welche A als Funktion des Verhältnisses von Gitterabstand zu Schalenradius angibt. Ist dies Verhältnis v kleiner als ein kritischer Wert, so ist A negativ: wir haben Dia- bzw. temperaturunabhängigen Paramagnetismus, wie er sich bei den meisten Metallen findet. Überschreitet v den kritischen Wert v_0 , so wird das Vorzeichen von A positiv, und A von der Größenordnung einiger hundertstel Volt: wir bekommen Anlage zum Ferromagnetismus mit relativ hohem Curiepunkt². An dieser Stelle der Kurve liegen die Eisenmetalle. Bei weiterer Vergrößerung des Verhältnisses Gitterabstand zu Radius der unabgeschlossenen Schale wird A wieder kleiner, die Metalle sind zwar immer noch ferromagnetisch, aber der Curiepunkt ist sehr niedrig (seltene Erden).

Diese Auffassung wird bestätigt durch die experimentelle Möglichkeit, durch Änderung der Gitterkonstante künstlich ein Metall ferromagnetisch zu machen. In erster Linie sind die Mangannitride zu nennen, deren Gitterkonstante infolge des eingefügten Stickstoffs größer ist als die des reinen Mangans: Dadurch wird die zweite Bedingung für Ferromagnetismus im Gegensatz zu Mangan selbst erfüllt. Auch die HEUSLERSchen Legierungen Mn-Cu gehören hierher. Bedingung ist natürlich, daß durch die Zufügung der anderen Atomsorte keine entscheidende Störung der ursprünglich vorhandenen Atome eintritt. Man kann also natürlich nicht auf Grund unserer Betrachtungen ohne weiteres neue ferromagnetische Verbindungen oder Legierungen vorhersagen.

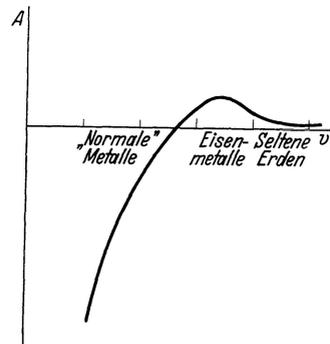


Abb. 56. Qualitativer Verlauf des Austauschintegrals als Funktion des Verhältnisses $v =$ Gitterabstand benachbarter Atome durch Radius der unabgeschlossenen Elektronenschale. Eingetragen ist, für welche Metalle die verschiedenen Werte von v realisiert sind. Positives Austauschintegral = Ferromagnetismus, Absolutwert von A proportional Curietemperatur.

¹ Zu bedenken ist dabei auch noch, daß wegen der vielen azimutalen Knotenflächen das Austauschintegral für f -Elektronen auch bei gleichem Schalenradius kleiner ist als für d -Elektronen.

² Ob dieser wirklich eintritt, bedarf noch einer genaueren Untersuchung, die in Ziff. 60 ausgeführt wird.

Wir müssen nun nachträglich zusehen, was die Winkelabhängigkeit der Eigenfunktionen mit Azimutalquantenzahl $l \geq 1$ für das Austauschintegral ausmacht. Wir betrachten zunächst den Fall $l = m$. In diesem Fall ist die Eigenfunktion

$$\psi_a = \psi_a(r_a) \sin^l \vartheta_a \frac{\cos^l \varphi_a}{\sin^l \varphi_a}.$$

Sie hat keine Knotenflächen $\vartheta = \text{konst.}$ und ihre Knoten $\varphi = \text{konst.}$ fallen zusammen mit den entsprechenden Knotenflächen der Funktion ψ_b , wenn man nur als Ebene $\varphi = 0$ in beiden Fällen die gleiche Ebene durch die beiden Kerne a und b wählt. Das Produkt $\psi_a \psi_b$ ist daher überall positiv, wie wir es vorausgesetzt haben. Das Produkt ist besonders groß in den Ebenen durch die Kerne senkrecht zu deren Verbindungslinie, die Ladungsverteilung $\psi_a \psi_b$ ist also nicht auf das Gebiet zwischen den Kernen konzentriert. Die Zustände $m = l$ sind daher wenig geeignet zur Erzielung eines positiven Austauschintegrals.

Anders z. B. der Zustand $l = 1, m = 0$ mit der Eigenfunktion

$$\psi_a = \psi_a(r_a) \cos \vartheta_a.$$

Diese hat eine Knotenebene $\vartheta_a = \text{konst.}$ (Ebene durch den Kern a senkrecht zur Kernverbindungslinie). Das Produkt $\psi_a \psi_b$ wechselt daher dort das Vorzeichen, ebenso an der Ebene durch den Kern b (Knotenebene von ψ_b). Das Vorzeichen von $\psi_a \psi_b$ wird dann durch Abb. 28a (S. 405) dargestellt. Die Betrachtungen vom Anfang dieser Ziffer sind natürlich nicht anwendbar, weil wir damals einheitliches Vorzeichen von $\psi_a \psi_b$ voraussetzten. Das Austauschintegral wird aber in unserem Fall besonders leicht positiv: Denn an den „Außenseiten der Kerne“ ist das Produkt $\psi_a \psi_b$ sehr klein, weil stets eine der beiden Funktionen ψ_a oder ψ_b sehr kleine Werte annimmt; zwischen den Kernen ist $\psi_a \psi_b$ viel größer, und wird in der Mitte zwischen den Kernen durch den Faktor $\cos \vartheta_a \cdot \cos \vartheta_b$ nochmal besonders vergrößert. Bei der Berechnung von P brauchen wir daher im wesentlichen nur das Selbstpotential der zwischen den Kernen liegenden Ladung $\psi_a \psi_b$ zu berücksichtigen; in diesem Gebiet hat $\psi_a \cdot \psi_b$ einheitliches Vorzeichen. Andererseits wird die Wechselwirkung Kern-Elektron besonders herabgedrückt dadurch, daß in der Umgebung jedes Kerns — also dort, wo $1/r_{a2}$ groß ist — $\psi_a \psi_b$ eine Knotenfläche hat: Zwei Punkte, die symmetrisch zur Fläche $\vartheta_a = 0$ liegen, haben beinahe entgegengesetzt gleiches $\psi_a \psi_b$, ihre Beiträge zum Wechselwirkungsintegral Kern-Elektron heben sich daher nahezu auf.

Entsprechendes gilt auch für die Zustände $l = 2, m = 0$ und 1 .

Im Kristall werden die Verhältnisse nochmals kompliziert durch den Umstand, daß jedes Atom in allen Richtungen von Nachbarn umgeben ist, daß es also nicht genügt, nur für ein Paar von Atomen das Austauschintegral abzuschätzen. Eine genauere Untersuchung dieser Verhältnisse wäre wünschenswert, besonders auch um die Rolle des Bahnmoments beim Ferromagnetismus zu untersuchen.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die Austauschkräfte zwischen den Elektronen der inneren (3 d -) Schalen der verschiedenen Atome eines Ferromagnetikums natürlich nicht ausreichen, um das Metall zusammenzuhalten. Sonst müßte das Metall etwa beim Curiepunkt sublimieren. Für die Kohäsion sind vielmehr die äußeren (4 s -) Elektronen verantwortlich, für welche A negativ und dem Betrage nach viel größer ist. Wir haben also zwei Sorten von Elektronen, von denen die einen den Ferromagnetismus, die anderen die Kohäsion bewirken. An der Leitfähigkeit sind sicher beide beteiligt, die äußeren wegen ihrer größeren „Freiheit“ vermutlich stärker.

57. Die Säkulargleichung für den Kristall. a) Vorbereitungen. Wir betrachten einen Kristall aus N Atomen. Der Einfachheit halber nehmen wir an, jedes Atom besitze außerhalb abgeschlossener Schalen nur ein einziges, und zwar ein s -Elektron. Dann gibt es 2^N mögliche Zustände für den Kristall, denn jeder Elektronenspin kann „nach rechts“ oder „nach links“ weisen.

Die einzelnen Atome numerieren wir mit 1 bis N und bezeichnen sie mit lateinischen Buchstaben m, n , die Elektronen bezeichnen wir mit griechischen Buchstaben μ, ν , diese laufen natürlich auch von 1 bis N . Die Eigenfunktion $\psi_n(\nu)$ des ν ten Elektrons, das sich beim n ten Atom befindet, befriedigt die Differentialgleichung

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_n(r_\nu) + \left(E_0 + \frac{e^2}{r_{n\nu}} \right) \psi_n(r_\nu) = 0. \quad (57.1)$$

Die Eigenfunktionen der einzelnen Atome nehmen wir als orthogonal an

$$\int \psi_m(r_\nu) \psi_n(r_\nu) d\tau_\nu = 0, \quad (57.2)$$

in Wirklichkeit sind sie nur fast orthogonal.

Es können nun zwei Fälle eintreten:

A. Die Zahlenreihen $n_1 n_2 \dots$ und $n'_1 n'_2 \dots$ sind *identisch*, es handelt sich also um das Diagonalelement der Energiematrix. Dann ist

$$\sum_{\sigma} s_{n_1 n_2 \dots} s_{n'_1 n'_2 \dots} = 1$$

und

$$\sum_{\sigma} s_{n_1 n_2 \dots}^{p q} s_{n'_1 n'_2 \dots} = 1 \text{ oder } 0,$$

je nachdem ob die Atome p und q gleichen oder entgegengesetzten Spin haben. Nun ist aber A_{pq} praktisch nur dann von Belang, wenn die Atome p und q benachbart liegen, denn das Austauschintegral A nimmt mit wachsender Entfernung r_{pq} exponentiell ab. Nennen wir den Wert von A_{pq} für benachbarte Atome p, q einfach A , so erhalten wir

$$H_{n_1 n_2 \dots}^{n_1 n_2 \dots} = N(E_0 + C) - \nu A, \tag{57.11}$$

wo ν die Anzahl der Paare benachbarter gleicher Spins bedeutet.

B. *Nichtdiagonalelemente*, $n_1 n_2 \dots \neq n'_1 n'_2 \dots$. Das erste Glied in (57.8) fällt fort. Vom zweiten bleibt $-A_{pq}$ stehen, wenn sich die Zahlenreihe $n_1 n_2 \dots$ von der Reihe $n'_1 n'_2 \dots$, nur *dadurch* unterscheidet, daß in der einen Reihe p an Stelle von q steht. Physikalisch gesagt: Beim Übergang vom ungestrichenen zum gestrichenen Zustand sollen alle Atome außer p und q ihren Spin behalten,

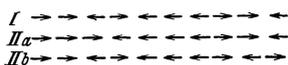


Abb. 57. Die beiden unteren Spinverteilungen IIa und b gehen aus der oberen I durch Vertauschung zweier benachbarter ungleicher Spins hervor.

p und q dagegen ihren Spin vertauschen — wobei natürlich vorauszusetzen ist, daß p und q von vornherein voneinander verschiedenen Spin haben. Da A_{pq} nur für Nachbaratome groß ist, interessieren nur *solche* Verteilungen $n'_1 n'_2 \dots$, die aus $n_1 n_2 \dots$ durch *Vertauschung zweier benachbarter ungleicher Spins hervorgehen* (vgl. Abb. 57). Die betreffenden Nichtdiagonalelemente haben den Wert $-A$. Speziell verschwinden die Nichtdiagonalelemente, wenn die Anzahl der Linksspins in den beiden Zuständen verschieden ist.

Nehmen wir nun an, der Kristall sei eindimensional, also eine lineare Kette. Dann sind zwei Atome benachbart, wenn sich ihre Nummern um 1 unterscheiden, und es wird

$$\left. \begin{aligned} H_{n_1 n_2 \dots n_i \dots}^{n_1 n_2 \dots n_i \pm 1 \dots} &= -A, \\ H_{n_1 n_2 \dots n_i \dots}^{n'_1 n'_2 \dots n'_i \dots} &= 0 \text{ sonst.} \end{aligned} \right\} \tag{57.12}$$

Die dreidimensionale Verallgemeinerung liegt auf der Hand (Ziff. 58).

c) Säkulargleichung. Wir setzen nun für die Eigenfunktion nullter Näherung

$$\Psi = \sum_{n_1 n_2 \dots n_r} a_{n_1 n_2 \dots n_r} \Psi_{n_1 n_2 \dots n_r}. \tag{57.13}$$

Die Summe geht über alle möglichen „Ziffernbilder“ $n_1 n_2 \dots$. Da die Matrixelemente der Energie verschwinden, wenn die Anzahl der Linksspins in Anfangs- und Endzustand verschieden ist, können wir uns auf Funktionen mit *bestimmter* Anzahl r von Linksspins beschränken. Der resultierende Spin nach rechts ist dann

$$m = \frac{1}{2}(N - r) - \frac{1}{2}r = \frac{1}{2}N - r. \tag{57.14}$$

Wir können außerdem ohne Beschränkung der Allgemeinheit

$$n_1 < n_2 < n_3 < \dots < n_r \tag{57.15}$$

annehmen. — $|a_{n_1 n_2 \dots}|^2$ gibt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß an den Atomen $n_1 n_2 \dots$ Elektronen mit nach links gerichtetem Spin sitzen.

Wir betrachten nun die Gleichung

$$U \sum_{\sigma} \int \Phi_{n_1 n_2 \dots} \Psi d\tau = \int \Phi_{n_1 n_2 \dots} H \Psi d\tau. \tag{57.16}$$

Nach den Ausführungen von Abschnitt b geht diese über in

$$U a_{n_1 n_2 \dots} = (NE_0 + NC - \nu A) a_{n_1 n_2 \dots} - A \sum_{n'_1 n'_2 \dots} a_{n'_1 n'_2 \dots} \quad (57.17)$$

Die Summe geht dabei über alle Verteilungen, die aus $n_1 n_2 \dots$ durch Vertauschung zweier benachbarter ungleicher Spins hervorgehen. Nun ist die Anzahl der Paare benachbarter ungleicher Spins (also die Zahl der Summenglieder)_i plus der Anzahl ν der Paare benachbarter gleicher Spins *unabhängig* von der speziellen Verteilung der Spins gleich $\frac{1}{2}Nz$, wo z die Zahl der Nachbarn eines Atoms ist. Führen wir dann statt U noch die neue Größe ε ein durch die Definition

$$U = N(E_0 + C - \frac{1}{2}Az) + 2A\varepsilon, \quad (57.18)$$

so erhalten wir das Gleichungssystem

$$2\varepsilon a_{n_1 n_2 \dots} = \sum_{n'_1 n'_2 \dots} (a_{n_1 n_2 \dots} - a_{n'_1 n'_2 \dots}). \quad (57.19)$$

Dies ist die gesuchte Säkulargleichung des Kristallproblems. Dabei entsprechen die kleinsten Eigenwerte ε für positives A den niedrigsten, für negatives A den höchsten Energien.

58. Die angenäherte Lösung von BLOCH. Spinwellen¹. Wir suchen nun die Lösung der Differenzgleichungen (57.19). Dabei können wir die a als Funktionen ihrer Indizes als „Eigenfunktionen“, die Größe ε als „Eigenwert“ bezeichnen. Wir wählen zur Auflösung ein Verfahren von BLOCH, das zwar nicht exakt ist, aber die niedrigen Eigenwerte, die für den Ferromagnetismus wesentlich sind, einigermaßen richtig liefert. Es hat den Vorteil, daß es sich auf lineare, flächenhafte und räumliche Gitter in gleicher Weise anwenden läßt und stets einfache Resultate gibt. Das exakte Verfahren, das wir in Ziff. 59 besprechen werden, ist dagegen nur bei der linearen Atomkette durchführbar.

a) Wir betrachten auch jetzt zunächst eine lineare Kette. Und zwar nehmen wir als einfachsten Fall:

$r = 0$: Alle Spins sind nach rechts gerichtet. Es gibt nur einen einzigen Zustand Ψ_0 . Die Summe auf der rechten Seite von (57.19) verschwindet daher und wir haben

$$\varepsilon_0 = 0. \quad (58.1)$$

$r = 1$: Ein Spin nach links. Der Spin kann bei jedem der N Atome sein, es gibt also N Zustände $\Psi_1 \dots \Psi_N$. Zwischen den Koeffizienten besteht die Beziehung (57.19), ausgeschrieben

$$2\varepsilon a_n = (a_n - a_{n+1}) + (a_n - a_{n-1}). \quad (58.2)$$

Die exakte Lösung lautet

$$a_n = e^{ikn}, \quad (58.3)$$

$$\varepsilon = 1 - \cos k. \quad (58.4)$$

Die Eigenfunktion entspricht einer Spinwelle, die sich durch die Atomkette hindurchbewegt, k ist die Wellenzahl. Um die Lösungen abzuzählen, führen wir die zyklische Bedingung² ein

$$a_{N+n} = a_n, \quad (58.5)$$

dann muß sein

$$k = \frac{2\pi}{N} \kappa, \quad \kappa \text{ ganz} \quad (58.6)$$

Von den Eigenwerten ist einer — der für $k = 0$ — identisch mit ε_0 .³ Alle übrigen liegen höher.

¹ F. BLOCH, ZS. f. Phys. Bd. 61, S. 206. 1930. ² Vgl. Ziff. 8 d.

³ Das muß so sein, denn ε_0 gehört zu einem Zustand mit dem Gesamtspin $s = \frac{1}{2}N$, dieser Zustand ist $N + 1$ fach entartet entsprechend den möglichen Projektionen des Gesamtspins auf die κ Achse $m = s, s - 1, s - 2, \dots -s$.

Für jeden Wert von m gibt es daher einmal den Eigenwert $\varepsilon_0 = 0$.

$r = 2$: Liegen zwei Spins nach links, so sind zwei Fälle zu unterscheiden. Die beiden Spins können nebeneinander liegen oder nicht. Letzteres ist der weitaus häufigere Fall.

a) Die Linksspins $n_1 n_2$ liegen nicht nebeneinander ($n_2 \neq n_1 + 1$).¹ Dann kann sowohl n_1 wie n_2 ungehindert mit seinen Nachbarn vertauscht werden, die Säkulargleichung lautet

$$\left. \begin{aligned} 2\varepsilon a_{n_1 n_2} &= a_{n_1 n_2} - a_{n_1-1, n_2} + a_{n_1 n_2} - a_{n_1+1, n_2} \\ &+ a_{n_1 n_2} - a_{n_1 n_2-1} + a_{n_1 n_2} - a_{n_1 n_2+1}, \end{aligned} \right\} \quad (58.7)$$

ihre Lösung ist

$$a_{n_1 n_2} = \alpha e^{i(k_1 n_1 + k_2 n_2)} + \beta e^{i(k_2 n_1 + k_1 n_2)} \quad (58.8)$$

mit noch beliebigen Koeffizienten α und β . Der Eigenwert

$$\varepsilon = 1 - \cos k_1 + 1 - \cos k_2 \quad (58.9)$$

setzt sich additiv aus den Eigenwerten der beiden Spinwellen k_1 und k_2 zusammen. Für k_1 und k_2 stellen wir mit BLOCH wieder die zyklische Bedingung (58.6), was eigentlich unzulässig ist (vgl. Ziff. 59), aber bequem.

b) Die Spins $n_1 n_2$ liegen benachbart, es ist also $n_2 = n_1 + 1$. Dann liefert Vertauschung von n_1 mit n_2 keine neue Verteilung $n'_1 n'_2$, sondern wieder die alte. Es gibt also statt 4 Verteilungen $n'_1 n'_2$, die mit $n_1 n_2$ kombinieren, bloß zwei. Die Säkulargleichung reduziert sich auf

$$2\varepsilon a_{n, n+1} = a_{n, n+1} - a_{n, n+2} + a_{n, n+1} - a_{n-1, n+1}. \quad (58.10)$$

Die N Gleichungen vom Typ (58.10) lassen sich durch Wahl von α und β exakt befriedigen, wie wir in Ziff. 59 zeigen werden, α und β werden dann aber ziemlich komplizierte Funktionen von k_1 und k_2 . Wir befriedigen die Gleichungen (58.10) angenähert, indem wir setzen

$$\alpha = \beta = 1. \quad (58.11)$$

$r > 2$: Auch hier zerfallen die Säkulargleichungen in verschiedene Typen. Für den Fall, daß von den Spins $n_1 n_2 \dots n_r$ keine zwei benachbart liegen, lösen wir die Säkulargleichungen exakt, für die übrigen Fälle angenähert durch den Ansatz

$$a_{n_1 \dots n_r} = \sum_{P=1}^{r!} \exp\left(i \sum_{\nu=1}^r k_{P\nu} n_\nu\right). \quad (58.12)$$

Die Summe geht über alle Permutationen P der r Zahlen 1 bis r untereinander, $P\nu$ ist die Zahl, die durch die Permutation P an Stelle von ν tritt. Die Energie ist

$$\varepsilon_{k_1 \dots k_r} = \sum_{\nu} 1 - \cos k_\nu, \quad (58.13)$$

sie setzt sich additiv zusammen aus den Energien von r Spinwellen. Die Wellenzahlen k_ν haben wegen der zyklischen Bedingung, die wir der Wellenfunktion auferlegen, die Form

$$k_\nu = \frac{2\pi}{N} \varkappa_\nu. \quad (\varkappa_\nu \text{ ganz}) \quad (58.14)$$

Die \varkappa_ν können beliebige ganze Zahlen zwischen 0 und $N - 1$ sein, unter denen auch beliebig viele gleiche vorkommen können. Wir erhalten daher nach unserem Verfahren

$$z'_r = \binom{N+r-1}{r} \quad (58.15)$$

Eigenwerte für den Fall von r Linksspins. In Wirklichkeit gibt es nur

$$z_r = \binom{N}{r} \quad (58.16)$$

¹ Wir haben bereits am Ende von Ziff. 57 vorausgesetzt: $n_1 < n_2$.

Eigenwerte. Denn die verschiedenen Verteilungen $n_1 \dots n_r$ ergeben sich, indem wir r Spins auf N Atome verteilen, wobei keines doppelt bedacht werden darf, das ergibt z_r Verteilungen: Aus den Funktionen $\Psi_{n_1 \dots n_r}$ lassen sich daher auch nur $\binom{N}{r}$ linear unabhängige Linearkombinationen bilden. Der Unterschied zwischen (58.15) und (58.16) ist beträchtlich, sobald $r > \sqrt{N}$ ist; er wird durch die exakte Lösung der Ziff. 59 behoben. Dort zeigt sich auch, daß bei den kleinsten Eigenwerten ε die hier entwickelte BLOCHSche Theorie annähernd die richtige Verteilung und Anzahl der Eigenwerte liefert, die „überflüssigen“ BLOCHSchen Eigenwerte liegen größtenteils bei höheren ε , sind also für den Ferromagnetismus nicht wesentlich.

b) Auf flächenhafte und räumliche Gitter läßt sich die Theorie ohne weiteres übertragen. Wir haben nur die Atome, bei denen Linksspins sitzen, durch einen Ortsvektor \mathbf{n}_ν , statt einfach durch eine Zahl n_ν , zu charakterisieren, und die Spinwellen durch einen Ausbreitungsvektor \mathbf{k}_ν , statt durch eine skalare Wellenzahl k_ν . Dann ist bei r Linksspins die Eigenfunktion

$$a_{n_1 \dots n_r} = \sum_{P=1}^{r!} \exp \left(i \sum_{\nu} (\mathbf{k}_P, \mathbf{n}_\nu) \right) \quad (58.17)$$

und die Energie

$$\varepsilon_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_r} = \frac{1}{2} \sum_{\nu=1}^r \sum_{j=1}^z e^{i(\mathbf{k}_\nu, \mathbf{r}_j)}, \quad (58.18)$$

wo $\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_z$ die Ortsvektoren der Nachbaratome eines bestimmten Atoms sind, gerechnet vom Kern des letzteren. Der Energieausdruck (58.18) geht über

für das quadratische Flächengitter in

$$\varepsilon = \sum_{\nu=1}^r (2 - \cos k_x^\nu - \cos k_y^\nu), \quad (58.19)$$

für das hexagonale Flächengitter ist

$$\varepsilon = \sum_{\nu=1}^r (3 - \cos k_x^\nu - 2 \cos \frac{1}{2} k_x^\nu \cos \frac{1}{2} \sqrt{3} k_y^\nu), \quad (58.20)$$

für das einfach-kubische Gitter

$$\varepsilon = \sum_{\nu=1}^r (3 - \cos k_x^\nu - \cos k_y^\nu - \cos k_z^\nu), \quad (58.21)$$

für das kubisch-flächenzentrierte Gitter

$$\varepsilon = 2 \sum_{\nu=1}^r (3 - \cos \frac{1}{2} k_x^\nu \cos \frac{1}{2} k_y^\nu - \cos \frac{1}{2} k_y^\nu \cos \frac{1}{2} k_z^\nu - \cos \frac{1}{2} k_z^\nu \cos \frac{1}{2} k_x^\nu), \quad (58.22)$$

für das kubisch-raumzentrierte Gitter

$$\varepsilon = 4 \sum_{\nu=1}^r (1 - \cos \frac{1}{2} k_x^\nu \cos \frac{1}{2} k_y^\nu \cos \frac{1}{2} k_z^\nu). \quad (58.23)$$

Die Energie jeder einzelnen Spinwelle hängt von den Komponenten ihres Ausbreitungsvektors \mathbf{k}_ν genau so ab wie die Energie eines gebundenen s-Elektrons von dessen Ausbreitungsvektor. Wie dort, so sind auch hier die Komponenten des Ausbreitungsvektors von der Form

$$k_{x,y,z}^\nu = \frac{2\pi}{N} \kappa_{1,2,3}^\nu; \quad (\kappa_1^\nu \kappa_2^\nu \kappa_3^\nu \text{ ganz}). \quad (58.24)$$

59. Die exakte Lösung für die lineare Kette. Spinkomplexe¹. a) Reelle Wellenzahlen. Wir gehen zurück auf Gleichung (58.10). Wir können sie auf (58.7) zurückführen, wenn wir formal den Koeffizienten $a_{n,n}$ mit zwei gleichen Indizes einführen und verlangen, daß

$$2a_{n,n+1} = a_{n,n} + a_{n+1,n+1}. \quad (59.1)$$

Physikalisch hat $a_{n,n}$ natürlich keine Bedeutung.

Setzen wir (58.8) in (59.1) ein, so erhalten wir

$$e^{i(k_1+k_2)n} [\alpha(1 + e^{i(k_1+k_2)} - 2e^{ik_2}) + \beta(1 + e^{i(k_1+k_2)} - 2e^{ik_1})] = 0$$

aufgelöst
$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\sin \frac{1}{2}(k_1 - k_2) + i[\cos \frac{1}{2}(k_1 + k_2) - \cos \frac{1}{2}(k_1 - k_2)]}{\sin \frac{1}{2}(k_1 - k_2) - i[\cos \frac{1}{2}(k_1 + k_2) - \cos \frac{1}{2}(k_1 - k_2)]}. \quad (59.2)$$

Wir setzen

$$\alpha = e^{\frac{1}{2}i\varphi}, \quad \beta = e^{-\frac{1}{2}i\varphi}$$

und bekommen zur Bestimmung von φ die Gleichung

$$2 \operatorname{ctg} \frac{1}{2} \varphi = \operatorname{ctg} \frac{1}{2} k_1 - \operatorname{ctg} \frac{1}{2} k_2, \quad (59.3)$$

während die Eigenfunktion die Form annimmt

$$a_{n_1 n_2} = e^{i(k_1 n_1 + k_2 n_2 + \frac{1}{2}\varphi)} + e^{i(k_2 n_1 + k_1 n_2 - \frac{1}{2}\varphi)}. \quad (59.4)$$

Besonders vorsichtig muß man bei der Anwendung der Periodizitätsbedingung (58.5) sein. Wir haben nämlich vorausgesetzt, daß stets $n_2 > n_1$ ist. Nur unter dieser Voraussetzung gilt die Formel (59.4) für die Eigenfunktion. Wir dürfen also *nicht* verlangen

$$a_{n_1+N, n_2} = a_{n_1 n_2},$$

denn in dem links stehenden Ausdruck stehen die Indizes in verkehrter Reihenfolge. Wir müssen vielmehr schreiben:

$$a_{n_2, n_1+N} = a_{n_1 n_2}. \quad (59.5)$$

Nur so dürfen wir für die links stehende „Eigenfunktion“ den Ausdruck (59.4) einsetzen und erhalten

$$\left. \begin{aligned} & e^{i(k_1 n_2 + k_2(n_1+N) + \frac{1}{2}\varphi)} + e^{i(k_2 n_2 + k_1(n_1+N) - \frac{1}{2}\varphi)} \\ & = e^{i(k_1 n_1 + k_2 n_2 + \frac{1}{2}\varphi)} + e^{i(k_2 n_1 + k_1 n_2 - \frac{1}{2}\varphi)}. \end{aligned} \right\} \quad (59.6)$$

Damit diese Gleichung für alle $n_1 n_2$ bestehen kann, muß der erste Summand links dem zweiten rechts gleich sein und umgekehrt. Daraus folgt die Periodizitätsbedingung

$$\left. \begin{aligned} N k_1 &= 2\pi \kappa_1 + \varphi \\ N k_2 &= 2\pi \kappa_2 - \varphi \end{aligned} \right\} \quad (59.7)$$

abweichend von (58.6). Die Bestimmung der $k_1 k_2$ ist daher komplizierter als in der BLOCHSchen Theorie der Ziff. 58, sind sie aber einmal bestimmt, so ist genau wie dort

$$\varepsilon = 1 - \cos k_1 + 1 - \cos k_2. \quad (59.8)$$

b) Abzählung der Zustände. Gegenüber der angenäherten Theorie der Ziff. 58 ist die Anzahl der Eigenwerte *vermindert*. Um dies zu sehen, betrachten wir die Gesamtheit der Eigenwerte, die zu einer festen Wellenzahlsumme

$$k = k_1 + k_2 = \frac{2\pi}{N} \kappa \quad (\kappa \text{ ganz}) \quad (59.9)$$

gehören. Wir wählen $k_1 < k_2$, dann kann k_2 die Werte zwischen $\frac{1}{2}k$ und $\frac{1}{2}k + \pi$ annehmen, k_1 die Werte zwischen $\frac{1}{2}k - \pi$ und $\frac{1}{2}k$. Dabei setzen wir $0 < k < 2\pi$ voraus, der Wertebereich von k_1 umfaßt also positive und negative, der von k_2 nur positive Winkel.

¹ H. BECHE, ZS. f. Phys. Bd. 71, S. 205. 1931.

Wir nehmen zunächst κ gerade an. Dann kann in der angenäherten Theorie von BLOCH κ_1 alle Werte von $\frac{1}{2}\kappa - \frac{1}{2}N$ bis $\frac{1}{2}\kappa$ annehmen. Das sind $\frac{1}{2}N + 1$ mögliche Zustände, davon

- $\frac{1}{2}\kappa$ mit positivem κ_1 ,
- $\frac{1}{2}(N - \kappa)$ mit negativem κ_1 ,
- einer mit $\kappa_1 = 0$.

Bei unserer exakten Lösung müssen wir den Winkel φ beachten. Man liest aus (59.3) ab:

Wächst k_1 von 0 bis $\frac{1}{2}k (= k_2)$, so wächst φ von 0 bis π .

Geht k_1 von 0 bis $\frac{1}{2}k - \pi (= k_2 - 2\pi)$, so nimmt φ von 0 bis $-\pi$ ab. Würden wir daher $\kappa_1 = \kappa_2 = \frac{1}{2}\kappa$ setzen, so wäre

$$\frac{N}{2\pi} k_1 = \frac{1}{2}\kappa + \frac{1}{2}; \quad \frac{N}{2\pi} k_2 = \frac{1}{2}\kappa - \frac{1}{2},$$

also $k_1 > k_2$ gegen unsere Voraussetzung. Daher sind bei positivem κ_1 nur die Werte $\kappa_1 = 1$ bis $\frac{1}{2}\kappa - 1$ zulässig. Entsprechend zeigt man, daß bei negativem k_1 die Größe κ_1 nur von -1 bis $-\frac{1}{2}(N - \kappa) + 1$ gehen darf. Wir erhalten also

- $\frac{1}{2}\kappa - 1$ Zustände mit positivem κ_1 ,
- $\frac{1}{2}(N - \kappa) - 1$ Zustände mit negativem κ_1 ,
- einen Zustand mit $\kappa_1 = 0$,

also insgesamt $\frac{1}{2}N - 1$, das sind zwei Zustände weniger als BLOCH.

κ ungerade. Nach BLOCH gibt es $\frac{1}{2}N$ Zustände, davon

- $\frac{1}{2}\kappa - \frac{1}{2}$ Zustände mit positivem $\kappa_1 (= 1, 2, \dots, \frac{1}{2}\kappa - \frac{1}{2})$,
- $\frac{1}{2}(N - \kappa) - \frac{1}{2}$ „ „ negativem $\kappa_1 (= -1, \dots, -\frac{1}{2}(N - \kappa) + \frac{1}{2})$,
- einen Zustand mit $\kappa_1 = 0$.

Bei uns wird für $\kappa_1 = \frac{1}{2}\kappa - \frac{1}{2}$ die Phase $\varphi = \pi$ und daher

$$\frac{N}{2\pi} k_1 = \frac{1}{2}\kappa = \frac{N}{2\pi} k_2.$$

In diesem Fall, wenn also die beiden Wellenzahlen gleich sind, verschwindet aber die Eigenfunktion (59.4) identisch. (Man setze dort $k_1 = k_2$ und $\varphi = \pi$.) $k_1 = k_2$ ist daher auszuschließen und wir erhalten

- $\frac{1}{2}\kappa - \frac{3}{2}$ Zustände mit positivem $\kappa_1 (= 1, 2, \dots, \frac{1}{2}\kappa - \frac{3}{2})$,
- $\frac{1}{2}(N - \kappa) - \frac{3}{2}$ „ „ negativem $\kappa_1 (= -1, -2, \dots, -\frac{1}{2}(N - \kappa) + \frac{3}{2})$,
- einen Zustand mit $\kappa_1 = 0$,

insgesamt $\frac{1}{2}N - 2$, das sind wieder zwei weniger als BLOCH.

Da κ alle Werte von 0 bis $N - 1$ annehmen kann, ist die Gesamtzahl der nach unserer Methode erhältlichen Zustände $\frac{1}{2}N(N - 3)$, während in Wirklichkeit $\frac{1}{2}N(N - 1)$ Zustände existieren müssen¹ und nach der angenäherten Methode von BLOCH sogar $\frac{1}{2}N(N + 1)$ sich ergeben.

c) Spinkomplexe. Die fehlenden N Zustände haben komplexe Wellenzahlen

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= u + iv, \\ k_2 &= u - iv. \end{aligned} \right\} \quad (59.10)$$

Zu jedem Wert von $\kappa = \frac{N}{2\pi} k = \frac{N}{\pi} u$ gibt es ein Paar von komplexen Wellenzahlen, welche gleichzeitig die Periodizitätsbedingung (59.7) und die Phasenbestimmungsgleichung (59.3) befriedigen. Setzen wir

$$\varphi = \psi + i\chi, \quad (59.11)$$

so muß gelten

$$\chi = Nv. \quad (59.12)$$

¹ $\frac{1}{2}N(N - 1)$ ist die Anzahl der möglichen Verteilungen von zwei Linkspins auf N Atome, also auch die Anzahl der Zustände mit zwei Linkspins.

Da nun v endlich¹ sein wird, muß χ sehr groß sein. Daraus folgt

$$\operatorname{ctg} \frac{1}{2} \varphi = \frac{-i \mathfrak{E} \sin v}{\mathfrak{O} \mathfrak{J} v - \cos u} \approx -i(1 + 2e^{-\chi + i\psi}), \quad (59.13)$$

woraus sich bei Vernachlässigung von $e^{-\chi}$ gegen 1 ergibt

$$\mathfrak{O} \mathfrak{J} v - \mathfrak{E} \sin v = e^{-v} = \cos u \quad (59.14)$$

und

$$\varepsilon = 2 - \cos(u + iv) - \cos(u - iv) = \sin^2 u = \frac{1}{2}(1 - \cos k), \quad (59.15)$$

unter Einführung der Gesamtwellenzahl $k = 2u$. Die Phase ψ ergibt sich, wie man leicht überlegt², zu 0 bzw. π je nachdem ob κ gerade oder ungerade ist. Entsprechend erhalten wir für die Eigenfunktion

$$\left. \begin{aligned} a_{n_1 n_2} &= e^{iu(m_1 + m_2)} [e^{v(m_1 - m_2 + \frac{1}{2}N)} \pm e^{v(m_2 - m_1 - \frac{1}{2}N)}] \\ &= e^{\frac{1}{2}ik(m_1 + m_2)} \frac{\mathfrak{O} \mathfrak{J} v}{\mathfrak{E} \sin v} \left(\frac{1}{2}N + m_1 - m_2 \right). \end{aligned} \right\} \quad (59.16)$$

Die Eigenfunktion hat ein steiles Maximum für $m_1 = m_2$ (und für $m_1 = m_2 - N$, was auf das gleiche herauskommt) und fällt exponentiell mit zunehmender Entfernung $m_2 - m_1$ der beiden Spins voneinander. Die beiden Spins kleben also aneinander, sie bilden einen Komplex.

Die Anzahl der komplexen Lösungen ist genau N (für jedes k eine!), wir erhalten also mit den früheren Lösungen mit reeller Wellenzahl zusammen gerade die richtige Anzahl Lösungen.

d) Vergleich mit der angenäherten Lösung von BLOCH. Für jeden Wert der Gesamtwellenzahl k erhalten wir nunmehr genau *eine* Lösung weniger als nach dem angenäherten Verfahren der Ziff. 58, d. h. gerade die richtige Anzahl. Es fragt sich, *welche* der BLOCHSchen Lösungen fortfällt.

Wir setzen $k < \pi$, also $\kappa < \frac{1}{2}N$ voraus. (Für k zwischen π und 2π könnten wir $k' = 2\pi - k$ einführen, die Ableitungen würden dann ganz analog gehen.) Dann erhält man den kleinsten BLOCHSchen Eigenwert, indem man $\kappa_1 = \kappa_2 = \frac{1}{2}\kappa$ setzt:

$$\varepsilon_{\min} = 2(1 - \cos \frac{1}{2}k), \quad (59.17)$$

den größten für $\kappa_2 = \kappa_1 + N = \frac{1}{2}(N + \kappa)$

$$\varepsilon_{\max} = 2(1 + \cos \frac{1}{2}k). \quad (59.17a)$$

Diese Eigenwerte kommen bei unserer exakten Lösung unter den Zuständen mit reeller Wellenzahl nicht vor (Abschnitt b). Statt dessen tritt bei uns der Eigenwert (59.15) auf, der dem Spinkomplex entspricht. Er ist stets niedriger als (59.17), jedoch verschwindet die Differenz zwischen ihm und ε_{\min} , wenn k sehr klein ist — sagen wir kleiner als $\frac{1}{10}\pi$. Die kleinen Werte von k sind aber gerade für den Ferromagnetismus am wichtigsten, weil zu ihnen die niedrigsten Eigenwerte gehören. *Für kleine Werte der Gesamtwellenzahl tritt an Stelle des BLOCHSchen Zustands mit zwei gleichen, kleinen Wellenzahlen $k_1 = k_2 = \frac{1}{2}k$ ein Zustand mit komplexen Wellenzahlen, dessen Energie nahezu gleich der des fortfallenden Zustands von BLOCH ist.* Der höchste Eigenwert von BLOCH, bei dem die Spinwellen ebenfalls gleiche, aber große Wellenzahlen $k_1 = k_2 = \pi + \frac{1}{2}k$ haben, fällt hingegen ohne Ersatz weg.

Die Lage der übrigen Zustände wird gleichfalls wenig gegenüber der BLOCHSchen Theorie verschoben, insbesondere soweit es sich um Zustände mit niedrigem Eigenwert handelt. Denn kleiner Eigenwert bedeutet ja kleine Wellenzahlen $k_1 k_2$, unter dieser Voraussetzung ist nach (59.3) $\operatorname{ctg} \frac{1}{2} \varphi$ im allgemeinen sehr groß, also φ nahezu Null. Dann geht aber die

¹ Bewiesen in (59.14).

² H. BETHE, l. c. S. 211 ff.

Periodizitätsbedingung (59.7) in die einfachere Bedingung (58.6) von BLOCH über. Nur wenn k_1 und k_2 sehr nahezu gleich sind, wird φ merklich. Da $\text{ctg } k$ praktisch gleich $1/k$ ist, muß z. B.

$$\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2} \lesssim 1$$

sein, damit $\varphi > \frac{1}{2}\pi$ wird¹, anders geschrieben

$$k_2 - k_1 \lesssim k_1 k_2 \approx \frac{1}{4} k^2,$$

d. h.

$$\frac{1}{2} k < k_2 < \frac{1}{2} k + \frac{1}{8} k^2.$$

Die Anzahl der Zustände, bei denen die Phasenkorrektur φ ins Gewicht fällt, ist daher bei kleinem k außerordentlich gering².

Damit ist die BLOCHSche Annäherung für den ferromagnetisch wichtigen Fall kleiner Wellenzahlen gerechtfertigt. Für große Wellenzahlen dagegen gibt es weniger Eigenwerte als in der BLOCHSchen Theorie, und die wirklich existierenden sind kleiner als dort, wie man sich leicht überlegt.

e) Verallgemeinerung auf viele Linksspins. Wir geben noch die Eigenfunktion für den Fall großer Anzahl r der Linksspins:

$$a_{n_1 n_2 \dots n_r} = \sum_{P=1}^{r!} \exp i \left[\sum_{\nu=1}^r \left(k_{P\nu} n_\nu + \frac{1}{2} \sum_{\mu < \nu} \varphi_{P\mu, P\nu} \right) \right]. \quad (59.18)$$

Dabei ist P eine Permutation der r Zahlen 1 bis r . Die Phasen φ sind gegeben durch

$$2 \text{ctg } \frac{1}{2} \varphi_{\mu\nu} = \text{ctg } \frac{1}{2} k_\mu - \text{ctg } \frac{1}{2} k_\nu, \quad (59.19)$$

die Periodizitätsbedingung lautet

$$N k_\nu = 2\pi \kappa_\nu + \sum_{\mu=1}^r \varphi_{\nu\mu}, \quad (\kappa_\nu \text{ ganz}) \quad (59.20)$$

und der Eigenwert ist

$$\varepsilon = \sum_{\nu} (1 - \cos k_\nu). \quad (59.21)$$

Neben reellen Wellenzahlen k treten Komplexe von Spinwellen auf; enthält ein Komplex n Spinwellen, so sind deren Wellenzahlen gegeben durch

$$\text{ctg } \frac{1}{2} k_\lambda = n \text{ctg } \frac{1}{2} k - i\lambda \quad \text{mit } \lambda = -(n-1), -(n-3), \dots, n-3, n-1, \quad (59.22)$$

und die Energie des Spinkomplexes beträgt

$$\varepsilon_{\text{Kompl.}} = \frac{1}{n} (1 - \cos k). \quad (59.23)$$

k ist die Gesamtwellenzahl des Komplexes

$$k = \sum_{\lambda=-(n-1)}^{n-1} k_\lambda. \quad (59.24)$$

Die in c behandelten Komplexe von zwei Spinwellen sind ein Spezialfall dieser allgemeineren Spinkomplexe. Auch diese treten an die Stelle fortfallender niedriger Eigenwerte der BLOCHSchen Näherung.

Die Gesamtzahl der Zustände mit r Linksspins hat den richtigen Wert $\binom{N}{r}$.

Eine Übertragung der Theorie auf mehrere Dimensionen scheint auf unüberwindliche Schwierigkeiten zu stoßen.

B. Ferromagnetismus.

60. Allgemeine Theorie des Ferromagnetismus. Wir können nunmehr an die Untersuchung der Bedingungen für Ferromagnetismus gehen. Wir haben bereits in Ziff. 56 gesehen, daß das Verhältnis des Gitterabstandes zum Radius

¹ $\varphi < -\frac{1}{2}\pi$ kommt bei kleinen Wellenzahlen überhaupt nicht vor.

² Es genügt *nicht*, auf die Größe von N hinzuweisen, um die Vernachlässigung der Phase φ zu rechtfertigen, wie dies P. S. EPSTEIN (Phys. Rev. Bd. 41, S. 91. 1932) tut. Denn im Falle vieler Linksspins treten viele φ 's auf, welche die Wellenzahlen sehr merklich beeinflussen können (vgl. Theorie der Kohäsionskräfte, Ziff. 65). *Unser* Argument bleibt aber auch in diesem Fall stichhaltig.

der un abgeschlossenen Schale genügend groß sein muß, damit das Austauschintegral A positiv ist¹. Wir wollen nunmehr untersuchen, wie der Ferromagnetismus von der Gitterstruktur abhängt.

Zu diesem Zweck müssen wir das magnetische Moment des Kristalls in einem schwachen² Magnetfeld untersuchen, das z. B. nach rechts gerichtet ist. Stellen sich in einem solchen Feld alle N Spins oder wenigstens ein endlicher Bruchteil nach rechts, so ist der Kristall ferromagnetisch. Ist dagegen die Anzahl der nach rechts gerichteten Spins nur von der Größenordnung \sqrt{N} , so haben wir paramagnetisches Material vor uns.

a) Statistik. Der statistische Mittelwert des magnetischen Moments ergibt sich aus der Zustandssumme

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i - H\mu_i}{kT}}, \quad (60.1)$$

in welcher E_i die Energie des i ten Zustands des Kristalls ohne Magnetfeld und μ_i sein magnetisches Moment bedeutet. Der Ausdruck

$$\bar{M} = kT \frac{\partial \log Z}{\partial H} = \frac{\sum_i \mu_i e^{-\frac{E_i - H\mu_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i - H\mu_i}{kT}}} \quad (60.2)$$

gibt uns dann offenbar genau das mittlere magnetische Moment des Kristalls.

Bei tiefen Temperaturen kommen nur die Zustände mit niedriger Energie E_i in Betracht. Diese werden, wie wir in Ziff. 59 gezeigt haben, genügend genau durch die BLOCHSche Theorie der Ziff. 58 wiedergegeben. Wir fassen die Zustände mit bestimmter Anzahl r von linksorientierten Spins zusammen. Sie haben alle das gleiche magnetische Moment

$$\mu_i = 2m\mu = N\mu - 2r\mu, \quad (60.3)$$

wo μ das BOHRsche Magneton bedeutet. Bei der „feldfreien“ Energie E_i dürfen wir die allen Zuständen i gemeinsame additive Konstante $N(E_0 + C - \frac{1}{2}zA)$ [vgl. (57.18)] fortlassen, da sie bei der Bildung des Verhältnisses (60.2) doch fortfällt, der Rest der Energie ergibt sich durch Addition der Energien von r Spinwellen³ [vgl. (58.13)]:

$$E_i = \text{konst.} + 2A \sum_1^r (1 - \cos k_\nu) \approx \text{konst.} + A \sum_1^r k_\nu, \quad (60.4)$$

¹ Man sieht sofort aus den Ausführungen der Ziff. 58, 59, daß bei negativem Austauschintegral niemals Ferromagnetismus eintreten kann. Dann entsprechen nämlich die höchsten Eigenwerte ε der niedrigsten Energie, diese großen ε treten aber bei kleinem Gesamtspin (großem $r = \frac{1}{2}N - m$) auf. Da die Zustände mit kleinem m außerdem viel zahlreicher sind als die Zustände mit großem Spinmoment, sind sie sicher realisiert, das magnetische Moment daher klein (Dia- oder Paramagnetismus).

² Das Feld darf nicht von der Größenordnung $1/N$ ($N =$ Anzahl der Kristallatome), sonst aber beliebig schwach sein. Im Feld Null ist natürlich eine Linksorientierung der Spins genau so wahrscheinlich wie eine Rechtsorientierung, so daß der statistische Mittelwert des magnetischen Moments Null ist. Die beobachtbare Magnetisierung bei verschwindendem Feld (Remanenz) kommt erst durch sekundäre Kräfte, z. B. magnetische Wechselwirkung kleiner magnetisierter Gebiete, und vor allem Gitterverzerrungen, zustande (Ziff. 62).

³ Dies trifft nicht zu, wenn die Anzahl r der Linksspins sehr groß ist: Stehen z. B. alle N Spins nach links, so erhalten wir natürlich den gleichen Eigenwert, wie wenn alle Spins nach rechts weisen, und allgemein sind bei $N - r$ Linksspins die Eigenwerte die gleichen wie bei r Linksspins. Wir dürfen aber bei endlichen Magnetfeldern die Zustände mit vielen Linksspins vernachlässigen. Denn die Energie der Zustände mit $N - r$ Linksspins wird durch das Feld um $(N - 2r)H\mu$ erhöht, die der Zustände mit r Linksspins um ebensoviel vermindert. Da die feldfreien Energien und die Anzahl der Zustände in beiden Fällen gleich sind, wird der Boltzmannfaktor für die Zustände mit $N - r$ Linksspins vernachlässigbar klein gegenüber dem für wenige (r) Linksspins.

wobei die letzte Umformung für kleine Wellenzahlen k_ν gilt, die ja bei tiefen Energieniveaus allein in Frage kommen. Wir können nun (60.3), (60.4) zusammenfassen in

$$E_i - H\mu_i = \text{konst.} - NH\mu + \sum_1^r (2H\mu + Ak_\nu^2) \quad (60.5)$$

und die Zustandssumme schreiben

$$Z = e^{\frac{NH\mu}{kT}} \sum_{\tau=0}^{\frac{1}{2}N} \sum_{k_1, k_2, \dots, k_r} \exp\left(-\frac{1}{kT} \sum_1^r (2H\mu + Ak_\nu^2)\right). \quad (60.6)$$

Die zweite Summe geht dabei über alle möglichen Kombinationen von r Wellenzahlen $k_1 \dots k_r$. Dabei dürfen auch beliebig viele Wellenzahlen gleich sein¹, es müssen nur alle die Form $2\pi/N$ mal ganze Zahl haben. Jede einzelne Spinwelle gibt den Beitrag $Ak_\nu^2 + 2H\mu$ zur Energie.

Anstatt nun zuerst über alle Zustände mit r Spinwellen und dann über r zu summieren, können wir die Summationen auch auf einmal ausführen. Wir erhalten alle möglichen Zustände des Kristalls, indem wir die einzelnen Wellenzahlen

$$k_0 = 0, \quad k_1 = \frac{2\pi}{N}, \quad k_2 = \frac{2\pi}{N} \cdot 2 \dots, \quad k_{N-1} = \frac{2\pi}{N} (N-1)$$

unabhängig voneinander mit $n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ Linksspins besetzen². Dann geht die Zustandssumme über in

$$\left. \begin{aligned} Z &= e^{\frac{NH\mu}{kT}} \prod_{\kappa=0}^{N-1} \sum_{n_\kappa=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{n_\kappa}{kT} \left(2H\mu + A\left(\frac{2\pi}{N}\kappa\right)^2\right)\right] \\ &= e^{\frac{NH\mu}{kT}} \prod_{\kappa=0}^{N-1} \frac{1}{1 - e^{-\frac{2H\mu + Ak^2}{kT}}}. \end{aligned} \right\} \quad (60.7)$$

D. h. wir haben mit den Linksspins BOSE-Statistik zu treiben. Wir müssen die vorhandenen Linksspins, deren Anzahl *nicht* vorgegeben ist, auf die N Zustände verteilen, welche durch die Wellenzahlen $\kappa = 0$ bis $N-1$ charakterisiert sind. Dabei darf jeder Zustand mit beliebig vielen „Partikeln“, in unserem Falle Linksspins, besetzt werden, und die verschiedenen „Partikel“ sind natürlich ununterscheidbar.

Setzen wir (60.7) in (60.2) ein, so erhalten wir

$$\bar{M} = N\mu - 2\mu \sum_{\kappa=1}^{N-1} \frac{1}{e^{\alpha + \beta k^2} - 1}. \quad (60.8)$$

¹ Aus der exakten Theorie (Ziff. 59) folgt zwar, daß zwei Spinwellen niemals gleiche Wellenzahl haben dürfen, weil dann die Eigenfunktion verschwindet. Wir haben jedoch gezeigt, daß an Stelle der Blochschen Zustände mit zwei gleichen Wellenzahlen in der exakten Theorie Zustände mit zwei konjugiert komplexen Wellenzahlen treten, die nahezu dieselbe Energie haben wie die fortfallenden Blochschen Zustände. Wir haben die Zustände mit gleichen Wellenzahlen daher mitzurechnen. P. S. EPSTEIN (Phys. Rev. Bd. 41, S. 91. 1932) hat dies unterlassen, da er zwar die exakten Lösungen mit reeller, jedoch nicht die mit komplexer Wellenzahl fand; er kommt daher zu falschen Resultaten und findet z. B., daß die lineare Kette ferromagnetisch ist.

² Eigentlich hätte man darauf zu achten, daß die Summe aller Besetzungszahlen höchstens gleich $\frac{1}{2}N$ sein kann. Für $r = \frac{1}{2}N$ würden gleich viele Spins nach links gerichtet sein wie nach rechts; die Zustände $r > \frac{1}{2}N$ sind nach Anm. 3 auf S. 608 auszuschließen. Daß wir die Besetzungszahlen unabhängig voneinander wählen, wird nun wenig ausmachen, falls sowieso nur kleine Gesamtbesetzungszahlen r vorkommen, d. h. also, falls Ferromagnetismus vorliegt. Ergibt dagegen die Rechnung keinen Ferromagnetismus, so werden wir bei unserer Annahme ein zu großes r finden [s. Formel (60.10) und (60.12)].

Dabei haben wir die Abkürzungen eingeführt

$$\alpha = \frac{2H\mu}{kT}, \quad \beta = \frac{A}{kT}, \quad (60.9)$$

und es interessiert uns vor allem der Wert des magnetischen Moments für den Grenzfall verschwindenden Magnetfeldes $\alpha \rightarrow 0$.

b) Magnetisches Moment für verschiedene Kristallstruktur. Unsere Formel (60.8) ist bereits speziell dem Fall der linearen Kette angepaßt. Wir ersetzen nur noch die Summe über κ durch ein Integral über k und gehen zur Grenze $\alpha = 0$ über¹, dann wird

$$\bar{M} = N\mu - \frac{N}{\pi} \mu \int_0^{\infty} \frac{dk}{e^{\beta k^2} - 1}. \quad (60.10)$$

Wie man sieht, divergiert das Integral an der unteren Grenze, wir erhalten $\bar{M} = -\infty$. Dieses etwas paradoxe Resultat ist dem Umstand zu verdanken, daß wir oben zuließen, daß beliebig viele Linksspins in den einzelnen Zuständen k sitzen, ohne zu beachten, daß die Gesamtzahl der Linksspins höchstens $\frac{1}{2}N$ betragen kann. Unser Resultat ist daher so zu deuten, daß die Anzahl der Linksspins bei kleinem rechtsgerichtetem Magnetfeld sehr groß (und in Wirklichkeit etwa gleich $\frac{1}{2}N$) ist. *Die lineare Kette ist also nicht ferromagnetisch, obwohl wir positives Austauschintegral vorausgesetzt haben.*

Wir können nun leicht zu Flächen- und nachher zu Raumgittern übergehen. Wir haben nur statt Ak^2 den für das jeweilige Gitter geltenden Ausdruck [vgl. (58.19) bis (58.23)] für die Energie einer Spinwelle einzusetzen, und außerdem statt über die einzige Wellenzahl κ über die 2 bzw. 3 Wellenzahlkomponenten zu summieren. Für das *quadratische Flächengitter* ist die Energie einer Spinwelle mit dem Ausbreitungsvektor \mathfrak{k}

$$E_{\mathfrak{k}} = 2A(1 - \cos k_x + 1 - \cos k_y) \approx A(k_x^2 + k_y^2) = Ak^2, \quad (60.11)$$

die Periodizitätsbedingung verlangt

$$Gk_x = 2\pi\kappa_x, \quad Gk_y = 2\pi\kappa_y$$

mit $G^2 = N = \text{Anzahl Atome}$, folglich ist die Summe über $\kappa_x \kappa_y$ äquivalent mit dem Integral über $\left(\frac{G}{2\pi}\right)^2 dk_x dk_y = \left(\frac{G}{2\pi}\right)^2 2\pi k dk$, also:

$$\bar{M} = N\mu - \frac{N}{\pi} \mu \int_0^{\infty} \frac{k dk}{e^{\beta k^2} - 1}. \quad (60.12)$$

Das Integral wird logarithmisch unendlich, das quadratische Flächengitter also *nicht ferromagnetisch*.

Dasselbe gilt für das *hexagonale Flächengitter*. Hier ist

$$E_{\mathfrak{k}} = 2A\left(3 - \cos k_x - 2 \cos \frac{1}{2}k_x \cdot \cos \frac{\sqrt{3}}{2}k_y\right) \approx A\left[k_x^2 + 2\left(\frac{1}{4}k_x^2 + \frac{3}{4}k_y^2\right)\right] = \frac{3}{2}Ak^2. \quad (60.13)$$

\bar{M} hat daher im wesentlichen dieselbe Form wie beim quadratischen Gitter, das hexagonale Flächengitter und ebenso jedes andere Flächengitter werden *nicht ferromagnetisch*.

¹ Wir dürfen jetzt $H = 0$ setzen, nachdem wir die Differentiation nach H ausgeführt und außerdem bewiesen haben, daß bei nicht verschwindendem H die Zustände mit nach links gerichtetem Gesamtspin für die Zustandssumme unwesentlich sind (Anm. 3 auf S. 608).

Erst bei räumlichen Gittern erhält man Ferromagnetismus. Z. B. ist für das einfach-kubische Gitter

$$E_1 = 2A(3 - \cos k_x - \cos k_y - \cos k_z) = A(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = Ak^2, \quad (60.14)$$

die Summe über $\kappa_x \kappa_y \kappa_z$ ist äquivalent mit dem Integral über

$$\left(\frac{G}{2\pi}\right)^3 dk_x dk_y dk_z = \left(\frac{G}{2\pi}\right)^3 \cdot 4\pi k^2 dk,$$

also wird mit $G^3 = N$:

$$\overline{M} = N\mu - \frac{2N\mu \cdot 4\pi}{(2\pi)^3} \int_0^{\pi} \frac{k^2 dk}{e^{\beta k^2} - 1}. \quad (60.15)$$

Nunmehr *konvergiert* das Integral. Die obere Grenze wäre eigentlich $k \approx \pi$, für große β (tiefe Temperaturen) und $k = \pi$ wird aber βk^2 sehr groß, so daß die Integration praktisch bis unendlich erstreckt werden kann. Wir erhalten mit $x = \beta k^2$

$$\overline{M} = N\mu \left(1 - \frac{1}{2\pi^2 \beta^{3/2}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1}\right) = N\mu \left[1 - \frac{2,612}{2\pi^2} \left(\frac{kT}{A}\right)^{3/2}\right]. \quad (60.16)$$

Bei der Temperatur $T = 0$ ist also der räumliche Kristall vollständig magnetisiert, alle Elektronenspins sind parallel zum Feld gerichtet, das magnetische Moment ist $N\mu$. Vorausgesetzt ist dabei nur positives Austauschintegral.

Für das kubisch-flächenzentrierte und raumzentrierte Gitter gilt natürlich dasselbe. Der springende Punkt ist nämlich, wie man unmittelbar an den Formeln (60.10), (60.12), (60.15) sieht, der Ausdruck für das Volumelement im Wellenzahlraum in Polarkoordinaten. Bei räumlichen Gittern ist die Anzahl der Spinwellen mit einer Wellenzahl zwischen k und $k + dk$ proportional mit $k^2 dk$ (Kugelschale), bei Flächengittern proportional $k dk$ (Kreisring), bei linearen Ketten einfach proportional dk . Im letzten Fall gibt es also relativ sehr viele, bei räumlichen Gittern dagegen nur sehr wenige Zustände mit kleiner Wellenzahl und entsprechend niedrigem Eigenwert. Nun ist aber die Energie der Zustände mit kleinem magnetischem Moment gegeben durch die Summe der Energien einer großen Anzahl von Spinwellen. Gibt es also viele Spinwellen mit niedrigem Eigenwert, so gibt es auch viele Zustände mit niedriger Energie und kleinem magnetischem Moment. Das ist der Fall für lineare Kette und Flächengitter, und es hat zur Folge, daß bei diesen Gittern die Zustände mit kleinem magnetischem Moment sehr wahrscheinlich werden und daher im allgemeinen auch realisiert sind. Für das räumliche Gitter dagegen gibt es, wie wir gesehen haben, nur wenig Spinwellen niedriger Energie; die Zustände mit vielen Linksspins enthalten daher im allgemeinen notgedrungen eine größere Anzahl Spinwellen mit großer Wellenzahl und haben entsprechend hohe Energie, sie sind daher sehr unwahrscheinlich verglichen mit den energetisch tiefliegenden Zuständen, bei denen fast alle Spins nach rechts weisen. *Alle räumlichen Gitter sind daher stets ferromagnetisch, wenn das Austauschintegral positiv ist, Flächengitter und lineare Ketten niemals.*

Als Flächengitter sind dabei Gitter mit ausgesprochener Schichtstruktur anzusehen. Bei diesen gibt es zwei Austauschintegrale: J_1 zwischen Nachbaratomen einer Ebene, J_2 zwischen Nachbarbenen, wobei $|A_2| \ll |A_1|$. Beide Austauschintegrale seien positiv. Dann ist der Kristall für Temperaturen unterhalb $\Theta_2 \approx A_2/k$ natürlich ferromagnetisch: dort ist er als Raumgitter anzusehen. Oberhalb Θ_2 kann jedoch die Kopplung der Spins von Nachbarbenen nicht mehr wirksam werden: die einzelnen Flächengitter stellen ihren Spin unabhängig voneinander ein, und der Ferromagnetismus muß nach unseren Untersuchungen aufhören.

c) Temperaturabhängigkeit. Schließlich wollen wir uns noch mit der Temperaturabhängigkeit des Ferromagnetismus befassen. Bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunkts nimmt das magnetische Moment (Sättigungsmagnetisierung) aller räumlichen Gitter um einen Betrag proportional $T^{3/2}$ ab, wir können schreiben:

$$\frac{\bar{M}}{N \cdot \mu} = 1 - \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3/2}, \tag{60.17}$$

wobei Θ eine Temperatur von der Größenordnung A/k bedeutet.

Die genaue Beziehung zwischen Θ und A hängt von der Struktur des Gitters ab. Bei *kubisch-flächenzentrierter* Struktur ist nach (58.22) die Energie einer Spinwelle:

$$E_{\uparrow} = 4A \left(3 - \cos \frac{1}{2} k_x \cos \frac{1}{2} k_y - \cos \frac{1}{2} k_y \cos \frac{1}{2} k_z - \cos \frac{1}{2} k_z \cos \frac{1}{2} k_x\right) = A k^2, \tag{60.18}$$

ein Kubus mit der Kantenlänge Ga ($a =$ Gitterkonstante) enthält $N = 4 G^3$ Atome, also ist

$$\left. \begin{aligned} \bar{M} &= N \mu - \frac{1}{4} \cdot 2N \mu \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} \frac{k^2 dk}{e^{\beta k^2} - 1} = N \mu \left[1 - \frac{1}{4} \frac{2,612}{2\pi^2} \left(\frac{kT}{A}\right)^{3/2} \right], \\ \Theta &= 9,7 A/k. \end{aligned} \right\} \tag{60.19}$$

Endlich ist bei *raumzentrierter* Struktur ebenfalls

$$E_{\uparrow} = 8A \left(1 - \cos \frac{1}{2} k_x \cos \frac{1}{2} k_y \cos \frac{1}{2} k_z\right) = A k^2, \tag{60.20}$$

der Grundkubus enthält $N = 2 G^3$ Atome, also wird

$$\bar{M} = N \mu \left[1 - \frac{1}{2} \frac{2,612}{2\pi^2} \left(\frac{kT}{A}\right)^{3/2} \right], \quad \Theta = 6,1 \frac{A}{k}, \tag{60.21}$$

während sich bei einfach kubischer Struktur ergibt:

$$\Theta = 3,9 A/k. \tag{60.22}$$

Bei gleichem Austauschintegral ist Θ um so größer, je mehr Nachbarn jedes Atom hat.

Bedauerlicherweise lassen sich aus der hier entwickelten Theorie keine sicheren Aussagen über den Verlauf der Sättigungsmagnetisierung bei höheren

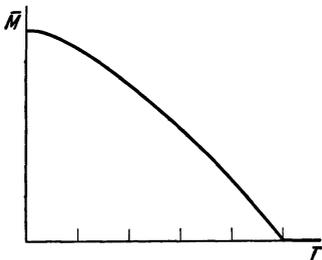


Abb. 58. Sättigungsmagnetisierung als Funktion der Temperatur nach der Theorie von BLOCH.

Temperaturen, insbesondere über den Curiepunkt (Verschwinden des Ferromagnetismus) machen. Denn wir haben zuviele Voraussetzungen gemacht, die nur bei tiefen Temperaturen zulässig sind, vor allen Dingen die, daß nur Spinwellen mit kleiner Wellenzahl eine Rolle spielen. Ist dies nicht der Fall, so unterscheidet sich die exakte Theorie der Ziff. 59 merklich von der hier zugrunde gelegten BLOCHSchen Theorie. Nimmt man trotzdem die Formel (60.17) auch für höhere Temperaturen als gültig an, so verschwindet der Ferromagnetismus bei der Temperatur Θ . Θ ist also die *Curietemperatur*. Aus dem

beobachteten Wert der Curietemperatur (500 bis 1000° bei Eisenmetallen) ergibt sich A von der Größenordnung $1/100$ Volt. Abb. 58 zeigt die Sättigungsmagnetisierung als Funktion der Temperatur nach (60.17).

Für höhere Temperaturen gibt möglicherweise die ursprüngliche Theorie von HEISENBERG eine bessere Näherung als die hier entwickelte BLOCHSche. HEISENBERG nimmt an, daß die zu einer bestimmten Anzahl r von Linksspins gehörigen Eigenwerte nach Art einer GAUSSSchen Fehlerkurve um ihren Mittelwert verteilt sind. Dieser sowie die Breite der Fehlerkurve lassen sich dann

leicht als Funktion von r bestimmen. Die HEISENBERGSche Annahme führt zu etwas anderen Zahlenfaktoren in den Formeln für den Curiepunkt¹.

61. Richtungsabhängigkeit des Ferromagnetismus². Die Magnetisierung von ferromagnetischen Einkristallen in verschiedenen kristallographischen Richtungen erfordert sehr verschieden hohe Felder. So ist Kobalt, welches im hexagonalen System (dichteste Kugelpackung) kristallisiert, am leichtesten in der Richtung senkrecht zur hexagonalen Achse magnetisierbar, während ein Feld parallel zur Achse etwa eine Stärke von 10000 Gauß erreichen muß, um vollkommene Sättigungsmagnetisierung zu erreichen, um also den Gesamtspin des Kristalls in die Achsenrichtung einzustellen. Bei Nickel (kubisch-flächenzentriert) ist die Magnetisierung parallel zur Würfeldiagonalen am leichtesten, die parallel zur Würfelkante erfordert etwa 500 Gauß, bei Eisen ist es umgekehrt. Diese Richtungsabhängigkeit kommt nach BLOCH und GENTILE im wesentlichen durch Wechselwirkung des Spins jedes einzelnen Elektrons mit seinem Bahnmoment zustande, welches nach den Kristallachsen orientiert anzunehmen ist.

Es ist am einfachsten, die Verhältnisse gleich an einem Beispiel auseinanderzusetzen: Wir betrachten einen Kobaltkristall. In diesem wirken — der ungefähren Größe nach aufgezählt — folgende Kräfte:

1. Die COULOMBSchen Kräfte der Nachbaratome spalten den Grundterm eines bestimmten Kobaltatoms auf in Einzelterme, welche durch einen bestimmten Bahndrehimpuls m um die hexagonale Kristallachse (z -Achse) ausgezeichnet sind (Kristall-Stärkeffekt)³. Wir nehmen der Einfachheit halber an, jedes Atom habe nur ein d -Elektron. Dann wird dessen Eigenwert aufgespalten in drei Eigenwerte $m = \pm 2, \pm 1$ und 0. Ihr Abstand beträgt größenordnungsmäßig 1000 cm^{-1} . Wir nehmen zur Vereinfachung der Sprechweise an, $m = \pm 2$ sei der tiefste Eigenwert (Grundterm).

2. Die Austauschkräfte bewirken eine Parallelstellung aller Elektronenspins. (Der Gesamtspin sei dann wiederum durch ein äußeres Magnetfeld gerichtet.) Der Austausch sorgt gleichzeitig dafür, daß die Bahnmomente verschiedener Atome sich antiparallel zueinander einstellen. Dies schließen wir aus dem gyromagnetischen Effekt, welcher zeigt, daß das magnetische Moment der Ferromagnetika nur vom Spin herrührt, daß also das resultierende Bahnmoment Null ist. Es gibt also gleich viele Atome mit einem Drehimpuls $m = +2$ um die hexagonale Achse wie mit $m = -2$.

3. Die Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn eines Elektrons (Nummer j) beträgt

$$U = U_0 (\xi_j \hat{s}_j). \quad (61.1)$$

$U_0 \cdot (l + \frac{1}{2})$ würde gleich der Multiplettaufspaltung des freien Atoms (etwa 200 cm^{-1}) sein. Die Wechselwirkungsenergie (61.1) verschwindet jedoch bei Summation über alle Elektronen, da das Spinnmoment aller Elektronen gleich ist und die Summe aller Bahnmomente Null.

Man muß daher zur Störung zweiter Näherung übergehen. Zu dieser tragen bekanntlich in erster Linie die Zustände bei, die nahe dem „zu störenden“ Zustand liegen. Das ist in unserem Fall der Zustand $m = 1$.⁴ Die x - und y -Komponente des Bahnmoments hat Matrixelemente, welche diesem Übergang entsprechen:

$$|(m = 2 | \hat{k}_x | m = 1)|^2 = |(2 | \hat{k}_y | 1)|^2 = \frac{1}{4} (l + 2)(l - 1) = 1. \quad (61.2)$$

Wir betrachten nun zwei Fälle:

a) Gesamtspin des Kristalls parallel x , also senkrecht zur hexagonalen Achse. s_{jx} (s_j = Spin des j ten Elektrons) hat den Eigenwert $+\frac{1}{2}$, s_{jy} hat kein Diagonalmatrixelement, sondern nur ein Nichtdiagonalelement, welches dem Übergang zu einem Zustand entspricht, bei dem der Spin des Elektrons j antiparallel zum Kristallspin steht: Ein solcher Zustand hat eine um die Größenordnung des Austauschintegrals höhere Energie. Folglich ist die Störungsenergie zweiter Näherung:

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_x &= NU_0^2 \left(\frac{|(1 | \hat{k}_x | 2)|^2 \cdot |(1 | s_x | 1)|^2}{E_{m=2} - E_{m=1}} + \frac{|(1 | \hat{k}_y | 2)|^2 \cdot |(1 | s_y | -)|^2}{E_{m=2} - E_{m=1} - \alpha A} \right) \\ &= -\frac{1}{4} NU_0^2 \left(\frac{1}{E_1 - E_2} + \frac{1}{E_1 - E_2 + \alpha A} \right). \end{aligned} \right\} \quad (61.3)$$

¹ Der von HEISENBERG abgeleiteten Bedingung, daß jedes Atom mindestens acht Nachbarn haben muß, damit Ferromagnetismus auftritt, ist keine Bedeutung zuzumessen.

² F. BLOCH u. G. GENTILE, ZS. f. Phys. Bd. 70, S. 395. 1931.

³ Vgl. H. BETHE, Ann. d. Phys. Bd. 3, S. 133. 1929; H. KRAMERS, Proc. Amsterdam Bd. 32, S. 1176. 1929.

⁴ Der Zustand $m = 0$ stört den Zustand $m = \pm 2$ nicht.

Dabei ist $E_2(E_1)$ die Energie des Terms $m = 2$ ($m = 1$), α eine Zahl von der Größenordnung 1, $(+|s_y| -)$ soll das Matricelement der Spinkomponente s_y des j ten Elektrons bedeuten, welches dem Übergang von Rechtsorientierung des Spins (parallel x , „Plus-Spin“) zu Linksorientierung entspricht. $N =$ Anzahl der Atome.

b) Spin des Kristalls parallel z (hexagonale Achse). Dann haben sowohl s_{jx} wie s_{jy} nur Matricelemente, welche einer Umkehr des Spins des Elektrons j entsprechen. Also ist die Störungsenergie

$$\varepsilon_z = -\frac{1}{2} N U_0^2 \frac{1}{E_1 - E_2 + \alpha A}, \quad (61.4)$$

demnach

$$\varepsilon_z - \varepsilon_x = \frac{1}{4} N U_0^2 \left(\frac{1}{E_1 - E_2} - \frac{1}{E_1 - E_2 + \alpha A} \right). \quad (61.5)$$

Die Energie bei Magnetisierung parallel der Achse ist also *größer* als bei senkrechter Magnetisierung. Dies Resultat ist unabhängig von unserer Annahme, daß $m = 2$ der Grundterm ist und stimmt mit dem Experiment überein¹. Auch die Größenordnung ist richtig. A entspricht, wie aus dem Curiepunkt zu schließen ist, rund 200 cm^{-1} , $E_1 - E_2$ ist schätzungsweise 1000 cm^{-1} , die Klammer in (61.5) also $1/5000 \text{ cm}$, U_0 rund 100 cm^{-1} , also $\varepsilon_z - \varepsilon_x$ rund $\frac{1}{2} \text{ cm}^{-1}$ pro Atom, entsprechend der Energie eines BOHRschen Magnetons im Feld von 10000 Gauß. Dieses Feld ist auch experimentell nötig, um Magnetisierung parallel der Kristallachse zu erzielen.

c) Betrachten wir nun ein beliebig orientiertes Feld. Die Wechselwirkungsenergie (61.4) hängt linear von den Richtungskosinus des Spins relativ zu den Kristallachsen ab, die für uns maßgebende Störungsenergie daher quadratisch. Aus Symmetriegründen ist die einzig mögliche Abhängigkeit der Magnetisierungsenergie vom Winkel ϑ zwischen Magnetisierungsrichtung und hexagonaler Achse

$$\varepsilon_\vartheta = \varepsilon_x + (\varepsilon_z - \varepsilon_x) \cos^2 \vartheta. \quad (61.6)$$

$\varepsilon_x, \varepsilon_z =$ Energien bei Magnetisierung parallel x bzw. z .

Für *kubische Kristalle* muß die Magnetisierungsenergie eine symmetrische Funktion der Richtungskosinus α, β, γ des magnetischen Moments in bezug auf die drei kubischen Achsen sein. Die Funktion $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2$ kommt dabei nicht in Betracht, da sie Unabhängigkeit der Energie von der Magnetisierungsrichtung bedeutet. Die erste in Frage kommende Funktion ist

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 (\alpha^4 + \beta^4 + \gamma^4). \quad (61.7)$$

Man erhält eine derartige Richtungsabhängigkeit offenbar, wenn man die Wechselwirkungsenergie Spin-Bahn in vierter Näherung berücksichtigt. Durch das Auftreten der Störung erst in vierter Näherung erklärt sich die viel kleinere Richtungsabhängigkeit der Magnetisierung, verglichen mit hexagonalen Kristallen. Die Größenordnung scheint bei plausiblen Annahmen richtig herauszukommen.

Nach BLOCH und GENTILE kann auch die magnetische Wechselwirkung zwischen den Spins zur Richtungsabhängigkeit beitragen, doch ist dieser Effekt von geringerer Größe.

62. Die Magnetisierungskurve. Wir können hier nur kurz die Tatsachen besprechen, welche die Magnetisierungskurve eines ferromagnetischen Einkristalls bestimmen. Dabei schließen wir uns an eine Arbeit von BLOCH² an. Ein Teil der Gedanken ist schon vorher, besonders von BECKER³, ausgesprochen worden.

¹ Bei Pyrrhotin könnte vielleicht doch eine Parallelstellung der Bahnmomente vorliegen; dort ist die hexagonale Achse die Richtung leichtester Magnetisierbarkeit.

² F. BLOCH, ZS. f. Phys. Bd. 74, S. 295. 1932.

³ R. BECKER, ZS. f. Phys. Bd. 62, S. 253. 1930; R. BECKER u. M. KERSTEN, ebenda Bd. 64, S. 660. 1930.

Wenn nur die Austauschkräfte wirksam sind, so sind zwar die Spins aller Elektronen gleichgerichtet, jedoch die Richtung des Gesamtspins bleibt völlig unbestimmt. In einem noch so schwachen Magnetfeld stellt sich das Moment des Kristalls parallel zum Feld, es gibt keine Remanenz.

Berücksichtigen wir dann die Richtungsabhängigkeit (Ziff. 61), so werden bei einachsigen Kristallen z. B. die beiden Richtungen des Spins parallel und antiparallel zur hexagonalen Achse energetisch stark gegenüber anderen Einstellungen bevorzugt¹. Magnetisieren wir zunächst parallel dieser Achse und kehren dann das Feld um, so würden wir von unserem Standpunkt *keine* Umagnetisierung erwarten: Denn diese könnte nur auf dreierlei Weise erfolgen: entweder müßte das magnetische Moment des Kristalls gedreht werden. Das ist sicher unmöglich, weil hierbei eine Lage hoher Energie durchlaufen werden müßte. Zweitens könnte das magnetische Moment als Ganzes umklappen; dies ist extrem unwahrscheinlich. Schließlich könnte man an sukzessive Umklappung einzelner Spins denken: das ist aber wegen der dazu aufzuwendenden Austauschenergien energetisch unmöglich. Wir würden danach sehr starke Remanenz erwarten.

In Wirklichkeit haben wir uns jedoch vorzustellen, daß ein idealer Einkristall nie einheitlich magnetisiert ist, sondern aus einer Anzahl kleiner, bis zur Sättigung magnetisierter Gebiete besteht, deren magnetische Momente einander entgegengesetzt sind. Zur Aufteilung des Kristalls in solche Gebiete muß zwar Energie aufgewendet werden, aber dieser Energieaufwand kann bei geschickter Wahl der Form der Elementargebiete klein gehalten werden. Da nun viele Zustände möglich sind, bei denen der Kristall in Elementargebiete verschiedener Magnetisierung eingeteilt ist, dagegen nur ein Zustand, bei dem durchweg einheitliche Magnetisierung herrscht, ist die Aufteilung der wahrscheinlichere Zustand.

Wie müssen nun die Elementargebiete beschaffen sein, damit ihre Energie möglichst klein ist? Wir betrachten zunächst die *Grenze* zweier Gebiete: Im einen sollen alle Spins parallel z (hexagonale Achse), im anderen entgegengesetzt gerichtet sein. Würde nun eine scharfe Grenze bestehen, so würde die Grenzfläche eine „Oberflächenenergie“ besitzen, welche gleich der Anzahl Atome in der Grenzfläche mal dem Austauschintegral ist:

$$\Phi = A \frac{F}{a^2}$$

(a = Gitterkonstante, F = Größe der Grenzfläche). Die Oberflächenenergie wird stark vermindert, wenn die beiden Gebiete *allmählich* ineinander übergehen. Wir stellen uns der Einfachheit halber vor, daß alle in einer Schicht senkrecht zur x -Achse gelegenen Atome gleiche Spinrichtung haben, und daß diese Richtung von Schicht zu Schicht variiert. Sei ϑ

der Winkel, den die Magnetisierung einer Schicht x mit der z -Achse bildet, so ist $\vartheta + a \frac{d\vartheta}{dx}$

(a = Gitterkonstante) die Magnetisierungsrichtung der nächsten Schicht, also $\frac{F}{a^2} \cos\left(a \frac{d\vartheta}{dx}\right)$

das magnetische Moment der Atome dieser nächsten Schicht in der Richtung ϑ . Wir können dies so auffassen, daß

$$n = \frac{1}{4} \frac{F}{a^2} \left(a \frac{d\vartheta}{dx} \right)^2$$

Spins antiparallel zur Richtung ϑ stehen, die übrigen parallel. Jeder der antiparallelen Spins erhöht die Energie um A , dem Aneinandergrenzen der beiden Schichten entspricht daher die Energieerhöhung nA , und die gesamte Grenzflächenenergie der beiden Elementargebiete ist offenbar

$$\Phi = \frac{1}{4} A \frac{F}{a^2} \int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\pi} \left(a \frac{d\vartheta}{dx} \right)^2 \frac{dx}{a}. \quad (62.1)$$

Sie kann, wie man sieht, beliebig klein werden, wenn der Übergang von der Magnetisierung parallel z ($\vartheta = 0$) zur entgegengesetzten Magnetisierung $\vartheta = \pi$ auf einer *genügend langen Strecke* erfolgt.

¹ Bei Co ist es zwar gerade umgekehrt, es kommt uns aber nur auf das Prinzip an.

Dem steht aber entgegen, daß dann in einem großen Gebiet die Richtung der Magnetisierung stark von der Richtung leichter Magnetisierbarkeit abweicht. Das bedingt eine Erhöhung der Energie um $C \sin^2 \vartheta$ für jeden Spin, der nicht parallel z steht, also um

$$B = C \frac{F}{a^2} \int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\pi} \sin^2 \vartheta \frac{dx}{a} \quad (62.2)$$

im ganzen. Die Richtungsabhängigkeit der Magnetisierung (Spin-Bahn-Wechselwirkung) fordert daher *möglichst scharfe Grenzen* zwischen den Gebieten einheitlicher Magnetisierung im Gegensatz zum Austausch.

Man sieht schon größenordnungsmäßig aus (62.1), (62.2), daß der Übergang erfolgen muß auf einer Strecke von der Größenordnung

$$b \approx a \sqrt{\frac{A}{C}}, \quad (62.3)$$

dann wird $\frac{d\vartheta}{dx} \approx \vartheta \frac{a}{b}$, ferner $\Phi \approx B$, und die „Oberflächenenergie“ der Elementargebiete bekommt den Wert

$$\Phi + B \approx \frac{F}{a^2} \sqrt{AC} \approx \frac{F}{a^3} C b. \quad (62.4)$$

Nun ist A von der Größenordnung 200 cm^{-1} (Temperaturenergie beim Curiepunkt), C bei hexagonalen Kristallen etwa $\frac{1}{2} \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Ziff. 61), also erfolgt der Übergang zwischen zwei Elementargebieten in einem Bereich von ca. 20 Atomabständen: innerhalb dieser Strecke ändert der durchschnittliche Spin der Atome langsam seine Richtung.

Die Oberflächenenergie eines Elementargebietes ist also einfach proportional der Größe der Oberfläche. Um die Gesamtenergie des Gebiets zu finden, haben wir noch die magnetische Wechselwirkung der Spins untereinander zu berücksichtigen. Sie ist nach der klassischen Theorie $S = \kappa I^2$, wo I die Magnetisierung pro Volumeneinheit ist und κ der Entmagnetisierungsfaktor. Er nimmt kleinstmögliche Werte für langgestreckte Körper an, deren Achse parallel der Magnetisierungsrichtung ist. Bei sehr großen Elementargebieten wird nun diese Entmagnetisierungsenergie überwiegen, solche Gebiete werden daher sehr langgestreckt sein, während kleinere Elementargebiete wegen der Oberflächenenergie etwas kürzere Formen bevorzugen. Die zur Aufteilung des Kristalls in einheitlich magnetisierte Teilgebiete erforderliche Energie pro Atom wird von der Größenordnung Cb/d , wo d von der Größenordnung des Durchmessers der Elementargebiete ist und b (62.3) die Breite der Übergangsbereiche angibt.

Unser Bild vom ferromagnetischen Einkristall sieht also jetzt so aus: Es existieren im Kristall Elementargebiete einheitlicher Spinrichtung, von länglicher Form. Die Größe des einzelnen Gebiets hängt von der Temperatur ab und ist nicht genau abschätzbar. Der Übergang von einem Gebiet zum anderen erfolgt auf einer Strecke von rund 20 Atomabständen. Die Energie, die zur Aufteilung des Kristalls in Elementargebiete aufzuwenden ist, ist wesentlich geringer als die zur Richtung des magnetischen Moments senkrecht zur bevorzugten Kristallrichtung erforderliche Energie.

Beim Anlegen eines Magnetfelds können sich nun die Gebiete, die in Richtung des Feldes magnetisiert sind, ungehindert auf Kosten der entgegengesetzt magnetisierten vergrößern. Dabei wird nur Größe und Form der Elementargebiete geändert, die aufzuwendenden Energien sind daher im allgemeinen klein gegen die zur Aufteilung des Kristalls in Elementargebiete erforderliche. Bereits bei relativ sehr schwachem Feld sind daher alle Elementargebiete parallel (oder antiparallel) der ausgezeichneten Achse leichtester Magnetisierbarkeit gerichtet.

Hat nun das äußere Magnetfeld nicht gerade die Richtung der ausgezeichneten Achse, so wird bei weiterer Steigerung der Feldstärke die Magnetisierung aus der Richtung leichtester Magnetisierbarkeit *herausgedreht*. Dabei müssen die starken Wechselwirkungskräfte zwischen Spin und Bahn überwunden werden. Die Magnetisierung steigt daher sehr viel langsamer mit dem Feld als vorher. Wenn sich das magnetische Moment parallel dem magnetisierenden Feld gestellt hat, spricht man von *magnetischer Sättigung*. Eine weitere Steigerung des

Moments kann dann nur noch erfolgen, indem sich noch mehr Elektronenspins parallel zueinander stellen (wahre Magnetisierung). Dieser Vorgang wird bei normalen Temperaturen erst in ungeheuren Feldern merklich, nur in der Nähe des Curiepunktes spielt die wahre Magnetisierung eine größere Rolle. Alles in allem erhält man damit eine Magnetisierungskurve vom Typ der Abb. 59.

Bemerkenswert ist, daß Änderungen der Elektronenbewegung erst durch die Drehprozesse bewirkt werden (vorher finden nur makroskopische Änderungen statt). Dementsprechend ändern sich physikalische Eigenschaften des Ferromagnetikums, wie Widerstand und Gitterkonstante (Magnetostraktion), erst beim Einsetzen der Drehprozesse.

Unser Modell gibt noch immer keine Remanenzerscheinungen. Diese treten erst auf, wenn lokale Verzerrungen des Gitters der Ausbreitung der „richtig“ magnetisierten Elementargebiete einen Widerstand entgegensetzen. Für die genauere Ausführung müssen wir auf die Arbeiten von BECKER und BLOCH verweisen.

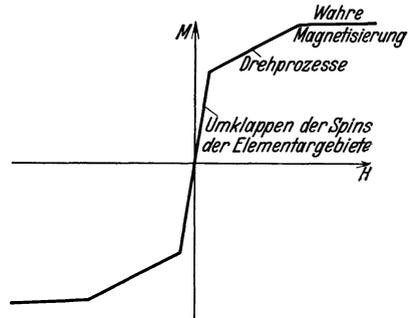


Abb. 59. Schematische Darstellung der Magnetisierungskurve eines ferromagnetischen Einkristalls ohne innere Spannungen.

63. Widerstand der Ferromagnetika. Am Widerstand der Ferromagnetika sind hauptsächlich zwei Punkte bemerkenswert:

a) Die Temperaturabhängigkeit ist nur oberhalb des Curiepunktes die normale (Widerstand proportional der absoluten Temperatur). Im ferromagnetischen Zustand ist der Widerstand erheblich geringer, als dem üblichen Gesetz $\rho \propto T$ entspricht. Man hat daraus wohl zu schließen, daß die Magnetisierung eine Erhöhung der Leitfähigkeit bedingt. Dies wird bestätigt durch Versuche von GERLACH und Mitarbeitern¹ über die Änderung des Widerstandes im Magnetfeld nahe dem Curiepunkt: Es ergibt sich stets eine Widerstandsverminderung, und zwar ist diese proportional dem Quadrat der erreichten Magnetisierung.

Diese Tatsache läßt zwei Deutungen zu, die wir auf Grund des Bildes unabhängig voneinander sich bewegender Elektronen (BLOCHSche Theorie, Teil II dieses Artikels) aussprechen wollen:

1. Man nimmt an, daß die „ferromagnetischen“ Elektronen selbst einen wesentlichen Beitrag zur Leitfähigkeit geben. Dann hat man sich vorzustellen, daß durch die Gleichrichtung der Spins die kinetische Energie der Elektronen vermehrt wird (vgl. Ziff. 27) und dadurch die Leitfähigkeit steigt (Ziff. 36). Ist ζ die Grenzenergie im unmagnetischen Zustand, so wird durch eine Magnetisierung I die Grenzenergie für Elektronen, deren Spin parallel zum Gesamtspin des Kristalls steht, auf $\zeta + \alpha I + \beta I^2 + \dots$ vermehrt, für Elektronen mit entgegengesetztem Spin auf $\zeta - \alpha I + \beta I^2$ vermindert. Die freie Weglänge der ersteren wird daher

$$l(\zeta) + \alpha \frac{dl}{dE} I + \left(\beta \frac{dl}{dE} + \frac{1}{2} \alpha \frac{d^2 l}{dE^2} \right) I^2,$$

und der Mittelwert der freien Weglängen beider Elektronensorten ändert sich um einen Betrag proportional I^2 , wie es dem Experiment entspricht. Bei stärkerer Magnetisierung müßte das Gesetz $\sigma = \sigma_0 + \gamma I^2$ allerdings seine Gültigkeit verlieren.

2. Die ferromagnetischen Elektronen sind unwesentlich für die Leitung, diese wird zum größten Teil von den Außenelektronen besorgt. Betrachten wir nun ein Außenelektron mit bestimmter Spinrichtung: Fällt dieses auf ein Atom, dessen Spinrichtung mit seiner eigenen übereinstimmt, so wird es mit gewisser Wahrscheinlichkeit W_1 gestreut. Die Streuwahrscheinlichkeit durch ein Atom mit entgegengesetztem Spin wird im allgemeinen wegen des Austauschs von W_1 verschieden sein. Dann wirkt der ganze Kristall auf unser Elektron wie eine Legierung, solange Atome beider Spinrichtungen vorhanden sind. Durch die Gleichrichtung der Atomspins fällt die Legierungsunregelmäßigkeit (Abweichung von der Periodizität) fort, der Widerstand wird vermindert². Ein Mangel dieser Theorie ist, daß dann eigent-

¹ W. GERLACH, Ann. d. Phys. Bd. 12, S. 849. 1932; Bd. 14, S. 613. 1932; E. EHLERT, ebenda S. 589, dort auch weitere Literatur.

² Ich verdanke den Hinweis auf diese Möglichkeit Herrn BLOCH.

lich der Widerstand des Ferromagnetikums den normalen Temperaturverlauf zeigen sollte und der eines anderen Metalls nicht. — Auch hier wird die Widerstandsverminderung proportional I^2 .

b) Die Drehung der Magnetisierungsrichtung aus der Richtung leichtester Magnetisierbarkeit in die des jeweiligen Magnetfelds ist mit einer Widerstandsänderung verbunden. Diese ist leicht zu verstehen, weil die Elektronenbahnen infolge ihrer Kopplung mit dem Spin etwas aus ihrer Normallage herausgedreht werden. Der Widerstand folgt bei einachsigen Ferromagnetika aus Symmetriegründen einer Formel

$$\varrho = \varrho_0 + \alpha \cos^2 \vartheta,$$

wo ϑ der Winkel zwischen Magnetisierung und ausgezeichneter Achse ist. Über Näheres vgl. die Arbeiten von GERLACH.

C. Kohäsionskräfte.

64. Kohäsionskräfte der Metalle. Wir wollen die Energie eines Metalls im Gleichgewichtszustand („Grundterm“ des Metalls) berechnen. Wir betrachten zunächst die

a) lineare Kette. Dort ist der Grundterm mit Hilfe der exakten Lösung des Kristallproblems in Ziff. 59 genau bestimmbar. Bei normalen (nichtferromagnetischen) Metallen ist bekanntlich das Austauschintegral A negativ: Der höchste Eigenwert ε (vgl. Ziff. 59) entspricht also der tiefsten Energie.

Zunächst ist sicher, daß dieser höchste Eigenwert unter den Zuständen mit verschwindendem Gesamtspin ($\nu = \frac{1}{2}N$) zu suchen ist. Sodann wissen wir, daß ein Paar Spinwellen mit komplexer Wellenzahl stets niedrigeren Eigenwert hat als zwei Wellen mit reellen Wellenzahlen und ebenso großer Wellenzahlsumme [(59.15), (59.17) und Text hinter (59.17)]. Wir müssen daher $\frac{1}{2}N$ Wellen mit reeller Wellenzahl kombinieren.

Die nicht ganz einfache Rechnung¹ ergibt nun, daß die Anzahl der Spinwellen mit einer Wellenzahl zwischen k und $k + dk$ gleich

$$\frac{1}{4} N \frac{dk}{\mathfrak{Cof}\left(\frac{\pi}{2} \operatorname{ctg} \frac{1}{2} k\right)} \quad (64.1)$$

ist. Es sind also im Grundzustand des Metalls relativ viele Spinwellen mit einer Wellenzahl k in der Nähe von π (nämlich $\frac{1}{4}N dk$ pro dk) vorhanden und sehr wenige mit Wellenzahlen in der Nähe von Null oder 2π . Dies vergrößert den Eigenwert, da die Wellen $k \approx \pi$ die größten Beiträge zum Eigenwert geben. Man findet

$$\varepsilon = \frac{1}{4} N \int_0^{2\pi} \frac{(1 - \cos k) dk}{\mathfrak{Cof}\left(\frac{\pi}{2} \operatorname{ctg} \frac{1}{2} k\right)} = N \log 2 \quad (64.2)$$

und daraus als exakten Wert für die Gesamtenergie des Metalls

$$U = NE_0 + NC + NA (\log 4 - 1) \quad (64.3)$$

$$= N(E_0 + C + 0,388A). \quad (64.4)$$

Die Kohäsionskräfte setzen sich, wie man sieht, zusammen aus der COULOMB-schen Wechselwirkung der Ladungswolken der einzelnen Atome C und den Austauschkräften. Das Austauschintegral tritt dabei mit einem Koeffizienten auf, der nur durch komplizierte Rechnungen zu bestimmen ist und für die lineare Kette rund 0,4 beträgt. Beim Wasserstoffmolekül tritt, wie wir wissen, das Austauschintegral mit dem Koeffizienten Eins in der Energie auf. Der Einfluß des Austauschs auf die Bindungsenergie der linearen unendlich langen Atomkette ist also geringer als auf die des zweiatomigen Moleküls.

¹ Erscheint in nächster Zeit in der ZS. f. Phys.

SLATER fand nach einem anderen, nicht exakten Verfahren¹ als Energie pro Atom

$$\frac{U}{N} = E_0 + C + 0,293 A, \quad (64.5)$$

dieser Energiewert ist verglichen mit (64.4) beträchtlich zu hoch, die Bindungsenergie kommt zu klein heraus.

Eine ganz rohe Abschätzung des Koeffizienten des Austauschgliedes erhält man auf folgende, ebenfalls von SLATER angegebene Weise: Bei negativem Austauschintegral haben benachbarte Spins die Tendenz, sich antiparallel zu stellen. Wir legen daher zunächst immer abwechselnd einen positiven und einen negativen Spin nebeneinander. Dieser Anordnung entspricht das Diagonalelement der Energie

$$U = N(E_0 + C).$$

Das Austauschintegral tritt hier überhaupt nicht auf, weil nirgends zwei gleiche Spins benachbart liegen.

Durch Vertauschung irgend zweier benachbarter Spins gelangt man zu einem Zustand mit zwei Paaren benachbarter gleicher Spins, die Energie dieses angeregten Zustands liegt daher um $-2A$ höher als die des Grundzustandes. Dem Übergang zu irgendeinem der angeregten Zustände entspricht das Matrixelement A ; da es N angeregte Zustände gibt, ist die Störungsenergie zweiter Näherung für den Grundterm

$$U_2 = \sum \frac{|A|^2}{2A} = 0,5 NA$$

und die Gesamtenergie

$$U = N(E_0 + C + 0,500 A). \quad (64.6)$$

Diese grobe Überlegung gibt also einen zu tiefen Eigenwert, d. h. zu starke Bindung des Metalls, doch ist in Anbetracht der Einfachheit der Ableitung das Resultat recht befriedigend. Wir wenden daher diese vereinfachte Methode an auf den Fall

b) räumliche Gitter. Wir betrachten speziell die Alkalimetalle. Diese kristallisieren in kubisch-raumzentrierten Gittern. Wir nehmen im Einklang mit den eben gemachten Ausführungen an, daß die an den Würfecken sitzenden Atome alle nach rechts gerichtete Spins haben, die in den Würfelzentren sitzenden linksorientierte. Vertauschung des Spins von einem der $\frac{1}{2}N$ Zentralatome mit dem eines seiner $z = 8$ Nachbarn liefert einen Zustand, bei dem sowohl das Zentralatom wie der Nachbar $z - 1$ Nachbaratome mit *gleichem* Spin haben. Der so entstehende Zustand liegt daher um $-2(z - 1)A$ höher als der Grundzustand, dem Übergang entspricht das Matrixelement A , die Anzahl der möglichen angeregten Zustände ist $\frac{1}{2}Nz$, also die Störungsenergie zweiter Näherung

$$\frac{1}{4} N \frac{z}{z-1} A,$$

und die Gesamtenergie

$$U = N \left(E_0 + zC' + \frac{z}{4(z-1)} A \right), \quad (64.7)$$

wo C' die COULOMBSche Wechselwirkungsenergie zweier Nachbaratome ist. Wie man sieht, tritt die Austauschwirkung hier stark zurück hinter dem überwiegenden Einfluß der COULOMBSchen Wechselwirkung.

SLATER hat auch eine numerische Berechnung der Bindungsenergie für Na durchgeführt. Zugrunde gelegt wurden dabei HARTREESche Eigenfunktionen. Das Energieminimum liegt bei einem Gitterabstand von ca. $3,2 \text{ \AA}$ (experimentell $4,2 \text{ \AA}$), die Bindungsenergie wird 9 kcal/Mol anstatt 27 . Die Überein-

¹ J. C. SLATER, Phys. Rev. Bd. 35, S. 509. 1930.

stimmung mit dem Experiment ist also nicht sehr gut, obwohl die Formel (64.7) noch durch die Wechselwirkung zwischen *zweitnächsten* Nachbarn (also zwischen Atomen an benachbarten Würfecken) korrigiert wurde. Das liegt wohl daran, daß die verwendeten Eigenfunktionen für die Elektronen unzureichend sind.

Das Modell gibt, wie die BLOCHsche Theorie der Einzelelektronen, eine spezifische Wärme proportional T und einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus.

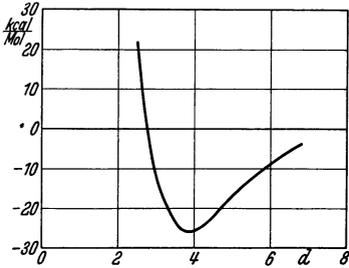


Abb. 60. Die Energie eines Na-Kristalls als Funktion des Abstands d benachbarter Atome nach WIGNER und SEITZ (BLOCHsche Methode).

c) Nach der BLOCHschen Methode haben WIGNER und SEITZ¹ die Kohäsionskräfte des Na behandelt. Die Energie des „langsamsten“ Leitungselektrons, E_0 , wurde nach der Methode der Ziff. 12 f bestimmt. Die Energie eines Leitungselektrons mit der Wellenzahl k wird, wie bei freien Elektronen, zu

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

angenommen und dadurch vermutlich überschätzt. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und der Elektronenaustausch werden vernachlässigt, was einen Fehler in der umgekehrten Richtung bedeutet. Das Resultat ist überraschend gut:

	WIGNER u. SEITZ	SLATER	Experimentell
Sublimationswärme (kcal pro Mol)	25,6	9	26,9
Gitterabstand in Ångström	4,2	3,2	4,23
Kompressibilität in CGS	$1,6 \cdot 10^{-11}$	—	$1,0 \cdot 10^{-11}$

Die Energie des Metalls als Funktion des Gitterabstands ist in Abb. 60 eingetragen.

Verzeichnis der verwendeten Bezeichnungen.

- $a_{1, 2, 3}$ Achsen des Metallkristalls (Kanten der Elementarzelle).
- $a_{1, 2, 3} = |a_{1, 2, 3}|$
- a Gitterkonstante eines kubischen Kristalls.
- a_0 BOHRscher Wasserstoffradius.
- A
 - { in Ziff. 1 bis 7: Entartungsparameter der Fermistatistik,
 - { in Ziff. 8 bis 64: Austauschintegral.
- $b_{1, 2, 3}$ Achsen des reziproken Gitters.
- $b_{1, 2, 3} = |b_{1, 2, 3}|$
- B
 - { in Ziff. 7 sowie 48, 49: Konstante der magnetischen Widerstandsänderung,
 - { in Ziff. 12, 13: Austauschintegral.
- c
 - { in Ziff. 22 bis 27, 46 bis 53: Lichtgeschwindigkeit,
 - { in Ziff. 2 bis 6, 16, 17: spezifische Wärme der Elektronen,
 - { sonst Proportionalitätsfaktor.
- C
 - { in Ziff. 34 bis 45: BLOCHsche Konstante (Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitterschwingungen),
 - { in Ziff. 12, 55 bis 64: COULOMBSche Wechselwirkung der Elektronen-Ladungswolken,
 - { in Ziff. 7, 49: Zweite Konstante der magnetischen Widerstandsänderung = $1/H_0$ s. dieses.
- γ
 - { in Ziff. 39 bis 42: spezifische Wärme des Metallgitters,
 - { in Ziff. 52: Dämpfungskonstante = $1/2\pi\tau$.
- d Abstand nächster Nachbaratome.

¹ E. WIGNER u. F. SEITZ, Phys. Rev. Bd. 43, S. 804. 1933.

- D Durchlässigkeitskoeffizient einer Potentialschwelle. (Ziff. 18 bis 21.)
- A Potentialabfall an einer Kontaktstelle. (Ziff. 21.)
- e Elektronenladung. (In Ziff. 7 elektromagnetisch, sonst elektrostatisch gemessen.)
- E Energie eines Elektrons.
- E_0 Energie eines Elektrons im isolierten Atom.
- ε $\left\{ \begin{array}{l} \text{in Ziff. 1 bis 53} = (E - \zeta)/kT, \\ \text{in Ziff. 54 bis 64} = [U - N(E_0 + C - A)]/2A. \end{array} \right.$
- η $\left\{ \begin{array}{l} \text{in Ziff. 1 bis 7} = v_y, \\ \text{in Ziff. 8 bis 64} = (\hbar a_2). \end{array} \right.$
- f Verteilungsfunktion.
- f_0 $\left\{ \begin{array}{l} \text{im allgemeinen ungestörte FERMIsche Verteilungsfunktion,} \\ \text{in Ziff. 9 bis 13, 52: Oszillatorstärke des Absorptionsbandes der Frequenz Null.} \end{array} \right.$
- F elektrisches Feld. (Im allgemeinen elektrostatisch, in Ziff. 7 elektromagnetisch gemessen.)
- φ im allgemeinen Azimutalwinkel.
- $d\Phi = N(E)dE$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Anzahl der Quantenzustände mit Impuls zwischen } p \text{ und } p + dp \text{ bzw.} \\ \text{Energie zwischen } E \text{ und } E + dE, \\ \text{in Ziff. 1 bis 4 für den ganzen Kristall,} \\ \text{ab Ziff. 5 pro cm}^3 \text{ des Kristalls (in Ziff. 4 mit } d\Phi_1 \text{ bezeichnet).} \end{array} \right.$
- g Vektor im reziproken Gitter = $g_1 b_1 + g_2 b_2 + g_3 b_3$ (g_1, g_2, g_3 ganze Zahlen).
- g $\left\{ \begin{array}{l} \text{im allgemeinen} = |g|, \\ \text{in Ziff. 34 bis 38: } f - f_0 \text{ (Störung der Verteilungsfunktion im elektrischen Feld).} \end{array} \right.$
- G $\left\{ \begin{array}{l} \text{in Ziff. 1 bis 7: Gewichtsfaktor wegen des Spins } (G = 2), \\ \text{in Ziff. 8 bis 64: Anzahl Atome an einer Kante des „Grundgebiets“ des Kristalls} \\ \text{[vgl. Periodizitätsbedingung (8.17)]. } G^3 \text{ ist gleich der Anzahl der Atome im} \\ \text{Kristall } N. \end{array} \right.$
- \mathfrak{h} Vektor im reziproken Gitter.
- h $\left\{ \begin{array}{l} \text{PLANCKSche Konstante,} \\ \text{bisweilen: } |\mathfrak{h}|. \end{array} \right.$
- $\hbar = h/2\pi$.
- H $\left\{ \begin{array}{l} \text{Magnetfeld (stets magnetisch gemessen)} \\ \text{oder Hamiltonfunktion.} \end{array} \right.$
- H_0 kritisches Magnetfeld für Halleffekt und magn. Widerstandsänderung (vgl. Ziff. 47 bis 49).
- J elektrischer Strom, $J_{x,y,z}$ = Komponenten. (Im allgemeinen elektrostatisch gemessen, in Ziff. 7 elektromagnetisch, in Ziff. 18 bis 21 in Elektronen pro cm^2 .)
- \mathfrak{k} Ausbreitungsvektor einer Elektronenwelle.
- $k_{x,y,z}$ Komponenten von \mathfrak{k} in Richtung der drei (orthogonal angenommenen) Kristallachsen.
- k $\left\{ \begin{array}{l} \text{BOLTZMANNsche Konstante} \\ \text{oder } |\mathfrak{k}|. \end{array} \right.$
- $K = |\mathfrak{k}|$ (in Ziff. 34 bis 53, wo sonst Verwechslung mit der BOLTZMANNschen Konstante möglich wäre).
- $\alpha_{x,y,z} = \frac{G}{2\pi} \cdot k_{x,y,z} = \text{ganze Zahlen.}$
- κ Wärmeleitfähigkeit.
- l freie Weglänge.
- L LOSCHMIDTische Zahl.
- λ Wellenlänge (von Elektronen oder Licht).
- m Gittervektor (vgl. n).
- m $\left\{ \begin{array}{l} \text{Elektronenmasse,} \\ \text{in Ziff. 55 bis 63: Komponente des Spins des Metalls nach rechts.} \end{array} \right.$
- M Masse eines Metallatoms.
- μ $\left\{ \begin{array}{l} \text{BOHRsches Magneton} = e\hbar/2mc, \\ \text{in Ziff. 7: } eH/mc, \\ \text{in Ziff. 6 und 50: Thomsonkoeffizient.} \end{array} \right.$
- n Gittervektor = $n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$ (n_1, n_2, n_3 ganze Zahlen).
- n $\left\{ \begin{array}{l} \text{im allgemeinen Anzahl Atome pro cm}^3, \\ \text{bisweilen Nummer des Energiebands} \\ \text{oder } |n|. \end{array} \right.$

- N Anzahl Atome des Kristalls („Grundgebiets“ = G^3).
 $N(E) dE$ Anzahl Quantenzustände des Elektrons mit einer Energie zwischen E und $E + dE$.
 $N_1(E) = N(E)$ für einen Kristall von 1 cm^3 Volumen.
 ν Frequenz. (Von Gitterwellen und Licht.)
 $O(x)$ kleine Größe von der Größenordnung x .
 $\omega = 2\pi\nu = u_0 q$ (für Gitterwellen).

$$Q(x) = 2 \cdot \frac{1 - \cos \frac{x t}{\hbar}}{(x/\hbar)^2}.$$
 Ω Volum des Grundgebiets des Kristalls (vgl. Ziff. 8d) (= $G^3 \Omega_0$).
 Ω_0 Volum der Elementarzelle des Kristalls.
 \mathfrak{p} Impuls des Elektrons, p_x, p_y, p_z Komponenten, $p = |\mathfrak{p}|$.
 q Ausbreitungsvektor einer Gitterwelle, $q = |q|$.
 Q { im allgemeinen Wärmestrom,
in Ziff. 48 Anisotropie der Beweglichkeit der Elektronen.
 \mathfrak{r} Ortsvektor.
 r { = $|\mathfrak{r}|$
in Ziff. 56 bis 60 Anzahl linksgerichteter Spins.
 R Hallkonstante.
 ϱ spezifischer Widerstand.
 s Gesamtspin des Metalls.
 S Stoßoperator, definiert durch $S(f - f_0) = - \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}}$.
 σ Leitfähigkeit.
 t Zeit.
 T Temperatur.
 τ Zeit zwischen zwei Zusammenstößen = l/v .
 $\int d\tau$ Integral über den ganzen Kristall (Grundgebiet).
 $\int d\tau_0$ Integral über das Volum einer Elementarzelle.
 ϑ { Breitenwinkel,
in Ziff. 50, 51: Konstante des thermoelektrischen Feldes.
 Θ { in Ziff. 31 bis 53: DEBYESche Temperatur,
in Ziff. 54 bis 64: Curietemperatur,
in Ziff. 6: Thermokraft.
 u Periodischer Bestandteil der Wellenfunktion des Elektrons.
 U { im allgemeinen Energie des gesamten Metalls,
in Ziff. 12, 34: Potential eines einzelnen Metallions.
 v = Geschwindigkeit eines Elektrons (v_x, v_y, v_z oder in Ziff. 1 bis 7: ξ, η, ζ Komponenten, $v = |v|$).
 $V(\mathfrak{r})$ Potentielle Energie des Elektrons am Punkt \mathfrak{r} .
 V_g Fourierkoeffizient von V .
 w effektive Austrittsarbeit (Konstante des Richardseffekts).
 W äußere Austrittsarbeit (Potentialdifferenz zwischen Vakuum und Metallinnerem).
 x { Koordinate
oder $h\nu/kT$, wo ν die Frequenz einer Gitterwelle.
 ξ { in Ziff. 1 bis 7: v_x ,
in Ziff. 8 bis 64: (ξa_1).
 z { Koordinate
oder Anzahl der Nachbarn eines Atoms,
in Ziff. 34f: Valenz des Metalls.
 Z Kernladung des Metallatoms.
 ζ { FERMISCHE Grenzeenergie
oder in Ziff. 1 bis 7: v_x ,
in Ziff. 8 bis 64: (ζa_3).
 ζ_0 Grenzeenergie beim absoluten Nullpunkt.
 ψ Eigenfunktion des Elektrons.
 Ψ Eigenfunktion des ganzen Metalls (Ziff. 55 bis 59).
Sonstige Bezeichnungen sind in der Ziff. erklärt, in der sie vorkommen.

Kapitel 4.

Dynamische Gittertheorie der Kristalle.

Von

MAX BORN, Göttingen, und MARIA GÖPPERT-MAYER, Baltimore, U. S. A.

Mit 38 Abbildungen.

I. Gleichgewicht und homogene Verzerrung.

1. Einleitung. Für zwei Aggregatzustände der Materie gibt es physikalische Theorien, nämlich für den gasförmigen und den festen, kristallinen Zustand; dagegen fehlt eine Theorie der Flüssigkeiten. Der Grund ist der, daß man beim gasförmigen und festen Zustand von leicht übersehbaren idealen Grenzfällen ausgehen kann: beim Gase vom Zustand unendlicher Verdünnung (wenn auch beliebiger Unordnung), beim festen Körper vom Zustande vollständiger Regelmäßigkeit (wenn auch beliebiger Dichte). Bei der Flüssigkeit jedoch hat man sowohl hohe Unordnung wie hohe Dichte zugleich, was die theoretische Behandlung fast unmöglich macht.

Bei den Gasen äußern sich infolge der Unordnung die Eigenschaften der Moleküle nur in beschränktem Maße; die makroskopischen Eigenschaften werden nur durch die Mittelwerte der molekularen bestimmt. Bei den Kristallen aber tritt die ganze Mannigfaltigkeit der molekularen Eigenschaften durch ungeheuer vielfache Wiederholung des Elementarbausteins makroskopisch zutage. Darauf beruht die Wichtigkeit der Kristallforschung für die Atom- und Molekularphysik und auch die Schönheit und Mannigfaltigkeit der Theorie selbst. W. VOIGT¹ rühmt, „wie Kristalle ganze Erscheinungsgebiete zeigen können, die bei den anderen Körpern absolut fehlen, und daß andere Gebiete sich bei ihnen in wundervoller Mannigfaltigkeit und Eleganz entwickeln, die bei den übrigen Körpern nur in trübseligen, monotonen Mittelwerten auftreten. Nach meinem Gefühl tönt die Harmonie der physikalischen Gesetzmäßigkeiten in keinem anderen Gebiet in so vollen und reichen Akkorden, wie in der Kristallphysik“.

Im folgenden werden nur die eigentlichen Kristalle behandelt. Amorphe (glasige) feste Körper sind unregelmäßige Molekül- oder Atomanordnungen, die den Flüssigkeiten in vielen Hinsichten nahestehen; z. B. fließen Glas und Siegelack bei dauernder Belastung, während sie sich unter dem Einfluß rasch wechselnder Kräfte wie elastische Festkörper verhalten². Das Problem, unter welchen Bedingungen solche glasartige Substanzen entstehen können, ist in neuester Zeit von ZACHARIASEN³ erfolgreich angegriffen worden. Wir lassen jedoch die amorphen Körper hier beiseite und beschränken uns auf die reinen Kristalle.

¹ W. VOIGT, Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig u. Berlin 1910.

² Vgl. G. TAMMANN, Aggregatzustände. Leipzig 1922.

³ W. H. ZACHARIASEN, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 54, S. 3841. 1932.

Die Theorie der Kristalle zerfällt in zwei wesentlich verschiedene Teile: 1. die geometrische Strukturuntersuchung, die hauptsächlich mit Hilfe von Röntgenstrahlen durchgeführt wird; 2. die dynamische Theorie der Gitterstruktur und ihrer Eigenschaften. Das erste Problem ist im Artikel von EWALD behandelt¹. Hier haben wir es allein mit dem zweiten zu tun, wobei die Kenntnis des EWALDSchen Artikels vorausgesetzt wird. Unser Artikel steht ferner noch in enger Beziehung zu den Beiträgen von GRIMM und WOLFF (Atombau und Chemie, Kap. 6), von HERZFELD (Größe und Bau der Moleküle, Kap. 1), von KRONIG (Beziehungen zwischen Molekülbau und Kristallbau, Kap. 2) und von SMEKAL (Strukturempfindliche Eigenschaften der Kristalle, Kap. 5) des vorliegenden Bandes.

2. Geometrie des Kristallgitters. Die Theorie der idealen Kristalle faßt den Kristall im Gleichgewicht als eine dreifach periodische räumliche Wiederholung derselben Gruppe von elementaren Teilchen auf. Diese Gruppe, die den Kristall schon völlig bestimmt, nennt man eine *Zelle*, die Anzahl der Teilchen in der Zelle, die teils gleich, teils verschieden sein können, wird mit s bezeichnet.

Was man dabei als die elementaren *Bausteine des Gitters* ansehen will, ist eine Frage des speziellen Problems. Solange man die klassische Mechanik auch für den Bau von Atomen oder Atomsystemen zugrunde legte, konnte man Kerne und Elektronen gleichmäßig als Gitterbausteine betrachten, wobei diese Schwingungen um Gleichgewichtslagen ausführten². Auch heute ist diese Auffassung in gewisser Abwandlung noch in der Optik erlaubt, da sich nach der Quantenmechanik jedes System gegenüber schwachen elektromagnetischen Wechselfeldern wie ein System gekoppelter Oszillatoren (elektrischer Oszillator mit effektiver Ladung) verhält. Für die Theorie der mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften der Kristalle faßt man als Bausteine besser größere Gruppen von Elementarteilchen zusammen. Vielfach genügt es, ganze Moleküle oder Molekülgruppen zu nehmen und von ihrer räumlichen Ausdehnung abzusehen. Oder man nimmt als elementare Teilchen Atome oder Ionen, deren Ort durch die Lage des als punktförmig angenommenen Kernes bestimmt ist, und deren Wechselwirkung Zentralkräfte sind. Die Ausdehnung der Elektronenwolke wird dann nur durch gewisse Mittelwerte (elektrisches Moment, Deformierbarkeit, s. Abs. VII) berücksichtigt. Die Mittelpunkte der angenommenen Bausteine bilden in jedem Falle ein *reguläres dreifach periodisches Punktsystem*, das wir als *Gitter* bezeichnen.

Eine Zelle des Kristalls oder Gitters ist bestimmt durch drei von irgendeinem festen Punkt O aus gezogene, nicht in einer Ebene liegende Vektoren a_1, a_2, a_3 , so daß eine bestimmte Zelle in jede andere durch eine Verschiebung um einen Vektor der Form

$$r^l = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3 \quad (1)$$

mit ganzzahligen l_1, l_2, l_3 übergeführt werden kann. $l = (l_1, l_2, l_3)$ nennt man den *Zellenindex*.

Der *Rauminhalt* einer Zelle Δ ergibt sich dann aus den Komponenten der a zu

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{vmatrix}. \quad (2)$$

¹ Vgl. ds. Handb. Bd. XXIII/2.

² Dies ist der Standpunkt der zusammenfassenden Darstellung von M. BORN, *Atomtheorie des festen Zustandes*. Berlin 1923.

Aus dem Gitter greifen wir nun die Zelle mit dem Index $l = 0$ heraus und nennen sie die *Basis*. Die Lage jedes Teilchens in der Basis wird durch einen Vektor \mathbf{r}_k ($k = 1 \dots s$) bestimmt. k heißt der *Basisindex*. Dann wird der Ort jedes Teilchens im Gitter durch den Vektor

$$\mathbf{r}_k^l = (x_k^l, y_k^l, z_k^l) = \mathbf{r}^l + \mathbf{r}_k \quad (3)$$

bezeichnet. Der Vektor, der von einem Gitterpunkt l', k' zu einem anderen l, k hinführt, ist

$$\mathbf{r}_{kk'}^{l-l'} = (x_{kk'}^{l-l'}, y_{kk'}^{l-l'}, z_{kk'}^{l-l'}) = \mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'} + \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'} = \mathbf{r}^{l-l'} + \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}; \quad (4)$$

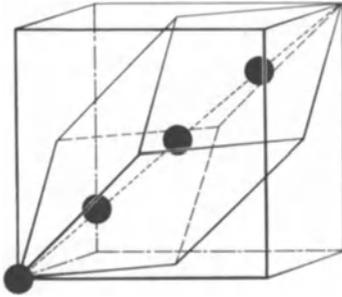


Abb. 1. Diagonalgitter.

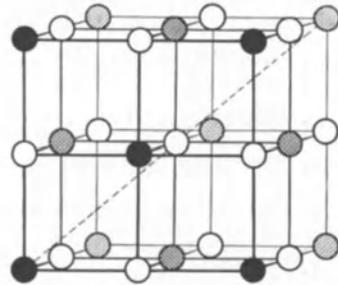


Abb. 2. Steinsalztyp.

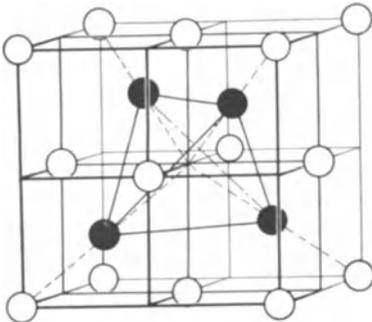


Abb. 3. Zinkblendetyp.

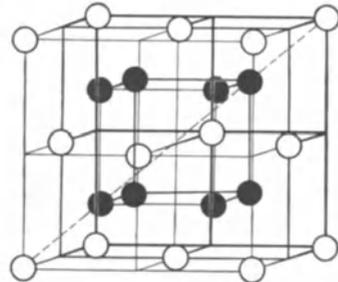


Abb. 4. Flußspattyp.

der Vektor $\mathbf{r}_{kk'}^{l-l'} = \mathbf{r}_{kk'}^l$ hat die Eigenschaft

$$\mathbf{r}_{kk'}^l = -\mathbf{r}_{k'l}^l. \quad (5)$$

Das bei einem festen k von den Vektoren \mathbf{r}_k^l gebildete Gitter werden wir gelegentlich *einfaches Gitter* nennen. Aus diesem allgemeinen Gitter erhält man alle speziellen durch Berücksichtigung ihrer besonderen *Symmetrieverhältnisse*. An dieser Stelle kann nicht darauf eingegangen werden, wie sich die Gittereigenschaften in den verschiedenen Kristallklassen vereinfachen.

Dafür sei auf den Artikel von EWALD (dies. Handb. XXIII/2) verwiesen¹. Wir wollen aber hier gelegentlich eine Klasse von speziellen Gittern betrachten, für die die Anwendungen der Theorie besonders einfach werden. Es handelt sich nämlich

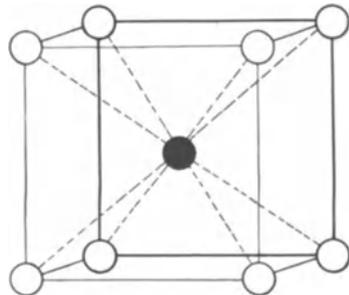


Abb. 5. Cäsiumchloridtyp.

¹ S. auch P. P. EWALD u. C. HERMANN, Strukturbericht 1913–1928; ZS. f. Krist. Erg.-Bd. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1931.

um diejenigen regulären kubischen Gitter, deren sämtliche Basisteilchen auf den Raumdiagonalen des Elementarwürfels angenommen werden können. Wir bezeichnen sie kurz als *Diagonalgitter*. Die genauere Überlegung zeigt, daß der allgemeinste Typus solcher Gitter als kleinste Zelle ein Rhomboeder hat; die Kanten der Zelle sind die Vektoren von einer Würfecke nach den Mittelpunkten der benachbarten Würfel­flächen; die Basis besteht aus vier (gleichen oder verschiedenen) Punkten auf der Würfeldiagonale in gleichen Abständen voneinander (vgl. Abb. 1); ihre Massen seien $m_1 \dots m_4$.

Aus diesem allgemeinen Diagonalgitter erhält man die für die Theorie der Atom- und Ionengitter wichtigsten Typen, wenn man einzelne Teilchen einander gleichsetzt, andere ganz fortläßt. Man erhält:

- | | | |
|------------------------------|-----------|-------------------------|
| 1. Steinsalzttyp (Abb. 2) | | $m_2 = m_4 = 0$ |
| 2. Zinkblendtyp (Abb. 3) | | $m_3 = m_4 = 0$ |
| 3. Diamanttyp | | } |
| | | |
| | | $m_3 = m_4 = 0$ |
| 4. Flußspattyp (Abb. 4) | | } |
| | | |
| | | $m_3 = 0$ |
| 5. Cäsiumchloridtyp (Abb. 5) | | } |
| | | |
| | | $m_2 = m_4$ |
| 6. Kupfertyp | | $m_2 = m_3 = m_4 = 0$ |
| 7. Lithiumtyp | | $m_1 = m_2 = m_3 = m_4$ |

In Fall 5 und 7 kann man, wie es auch in Abb. 5 schon gezeichnet ist, den Würfel mit halber Kantenlänge als Zelle nehmen.

3. Gitterenergie. Die Kraft, mit der zwei Teilchen aufeinander wirken, soll bis auf weiteres als *konservative Zentralkraft* angenommen werden. (Später [Abschn. VI] wird es sich allerdings als notwendig erweisen, auch allgemeinere Kräfte einzuführen, und zwar immer dann, wenn man in irgendeiner Weise die räumliche Ausdehnung der Atome oder Moleküle berücksichtigt.) Dann ist also das Potential zweier Teilchen aufeinander nur abhängig von der Natur der Teilchen und ihrer skalaren Entfernung, läßt sich also schreiben $\varphi_{kk'}(r)$. Da die Behandlung der Randschichten des Kristalls zu andersartigen Problemen führt, werden wir sie auf einen späteren Abschnitt (VII) verschieben. Unsere folgenden Betrachtungen gelten also nur für einen unendlich ausgedehnten oder näherungsweise für einen sehr großen Kristall. Dann wird das Potential zweier Teilchen in ihrer Gleichgewichtslage, das wir abkürzend schreiben

$$\varphi_{kk'}^{l-l'} = \varphi_{kk'}(|x_{kk'}^{l-l'}|), \tag{6}$$

abhängig außer von k und k' nur von der Differenz $l - l'$; wir können also stets eins der Teilchen in die Basis legen. Daher wird das *Potential des ganzen Gitters auf ein Teilchen*

$$\varphi_{0k} = \sum_l \sum_{k'} \varphi_{kk'}^l \tag{7}$$

und auf eine Zelle

$$\varphi_0 = \sum_k \varphi_{0k} = \sum_l \sum_{kk'} \varphi_{kk'}^l. \tag{8}$$

Dabei ist zur größeren Übersichtlichkeit die Summation über den Zellenindex durch das Symbol \sum_l bezeichnet. Damit diese Reihe hinreichend gut konvergiert, muß vorausgesetzt werden, daß die Wirkung einer Zelle auf ein Teilchen mit wachsender Entfernung sehr schnell abnimmt. Daß man die schnelle Abnahme nur von der Wirkung der ganzen Zelle, nicht des einzelnen Teilchens zu fordern braucht, erkennt man am Beispiel der elektrischen Kräfte. Das Potential einer einzelnen Ladung nimmt zwar nur mit der reziproken Entfernung ab, aber die Neutralität der ganzen Zelle bedingt, daß ihre Gesamtwirkung in viel stärkerem

Maße konvergiert. Die gesamte potentielle Energie des Kristalls erhält man durch Summation von $\varphi_{kk'}^{l-l'}$ über alle Paare ll' und kk' ; läßt man die Indizes l, l', k, k' unabhängig ihren Wertebereich durchlaufen, so tritt ein Faktor $\frac{1}{2}$ hinzu und man erhält

$$\Phi_0 = \frac{1}{2} \sum_l \sum_{l'} \sum_k \sum_{k'} \varphi_{kk'}^{l-l'}. \quad (9)$$

Bei unendlich großem Kristall ist dieser Ausdruck natürlich unendlich; für einen endlichen Kristall von N Zellen wird die Gesamtenergie näherungsweise

$$\Phi_0 = \frac{N}{2} \varphi_0 = \frac{N}{2} \sum_k \varphi_{0k}. \quad (9a)$$

Die Energiedichte des Kristalls in der Gleichgewichtslage ergibt sich daraus zu

$$U_0 = \frac{1}{2A} \varphi_0 = \frac{1}{2A} \sum_l \sum_{kk'} \varphi_{kk'}^l. \quad (10)$$

Werden die Gitterteilchen aus ihrer Ruhelage entfernt, so treten in der Energie Zusatzglieder auf, die von der Größe der Verrückungen abhängen.

4. Homogene Verzerrung des Gitters. Unter allen möglichen Verzerrungen der Gleichgewichtslage sind diejenigen die einfachsten, bei denen gleiche Volumenelemente in gleicher Weise verzerrt werden. Man bezeichnet sie als *homogene Verzerrungen*. Sie spielen in der Dynamik der Gitter eine besonders wichtige Rolle. Denn da die Linearausdehnung einer Zelle von der Größenordnung 10^{-8} cm ist, so sind in vielen Fällen die physikalisch herstellbaren Deformationen von Kristallen als homogen zu betrachten in Bereichen, die eine große Anzahl von Zellen enthalten.

Eine homogene Verzerrung des Gitters besteht aus zwei Anteilen. Der erste entspricht einer homogenen Verzerrung des Kontinuums und besteht in einer gleichmäßigen Dehnung oder Schrumpfung nach drei aufeinander senkrechten Achsen. Bezeichnet man die Abweichung eines Teilchens von der Gleichgewichtslage mit u_k^l , so läßt sich dieser Anteil von u_{kx}^l in der x -Richtung schreiben als

$$u_{xx} x_k^l + u_{xy} y_k^l + u_{xz} z_k^l$$

oder kurz¹

$$\sum_y u_{xy} y_k^l,$$

wobei die u_{xy} Komponenten eines Tensors sind, den man als symmetrisch voraussetzen kann, da eine einfache Drehung ohne Bedeutung ist. Diese Verrückungen sind nicht mehr als klein zu betrachten, da sie mit wachsendem l gegen unendlich gehen. Die ihnen entsprechende Energieänderung wird bei unendlich ausgedehntem Kristall unendlich. Wohl aber existiert eine endliche Änderung der Energiedichte.

Der zweite Anteil ist charakteristisch für die Gitterstruktur der Kristalle und hat kein Gegenstück in der Physik der Kontinua. Die jedem Basisteilchen entsprechenden einfachen Gitter können sich auch als ganze gegeneinander um einen Betrag $u_{kk'}$ verschieben. Diese *inneren Verrückungen* sind nicht direkt sichtbar, sie könnten sich höchstens durch Röntgenstrahlen nachweisen lassen (Intensitätsänderungen von Interferenzpunkten). Sie sind aber für das Verhalten der Kristalle von größter Wichtigkeit. Danach hat die *allgemeinste homogene Verzerrung* die Gestalt

$$u_{kx}^l = u_{kx} + \sum_y u_{xy} y_k^l. \quad (11)$$

¹ \sum_y bedeutet Summation über alle drei Koordinaten.

5. Gleichgewichtsbedingungen des freien Gitters. Um das Verhalten des Gitters bei Abweichung aus seiner Gleichgewichtslage zu übersehen, müßte man die Gesamtenergie

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{l'} \sum_{kk'} \varphi_{kk'} (|r_{kk'}^{l-l'} + u_k^l - u_{k'}^{l'}|) \quad (12)$$

nach Potenzen der Verrückungskomponenten entwickeln:

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \dots$$

Wir bezeichnen die partiellen Ableitungen von $\varphi_{kk'}(r)$ an der Stelle $r_{kk'}^l$ mit $(\varphi_{kk'}^l)_x$ und entsprechend die höheren Ableitungen mit unteren Indizes $xy \dots$. Es gilt

$$\varphi_{kk'}^l = \varphi_{k'l}^{-l}, \quad (\varphi_{kk'}^l)_x = -(\varphi_{k'l}^{-l})_x, \quad (\varphi_{kk'}^l)_{xy} = (\varphi_{k'l}^{-l})_{xy}. \quad (13)$$

Diese Ausdrücke sind offenbar für $k = k', l = 0$ nicht definiert. (Wirkung eines Punktes auf sich selbst.) Aus formalen Gründen ist es bequem, die fehlenden Größen $(\varphi_{kk}^0)_x, (\varphi_{kk}^0)_{xy}$ durch die folgenden Definitionen zu ergänzen.

$$(\varphi_{kk}^0)_x = 0, \quad \sum_l \sum_k (\varphi_{kk}^l)_{xy} = 0. \quad (14)$$

Dann wird mit (14)

$$\Phi_1 = \frac{1}{2} \sum_{l'} \sum_{kk'} \sum_x (\varphi_{kk'}^{l-l'})_x (u_{kx}^l - u_{k'x}^{l'}) = \sum_l \sum_k \sum_x \left\{ \sum_{l'} \sum_{k'} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_x \right\} u_{kx}^l \quad (15 a)$$

und

$$\left. \begin{aligned} \Phi_2 &= \frac{1}{4} \sum_{l'} \sum_{kk'} \sum_{xy} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} (u_{kx}^l - u_{k'x}^{l'}) (u_{ky}^l - u_{k'y}^{l'}) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{l'} \sum_{kk'} \sum_{xy} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} u_{kx}^l u_{k'y}^{l'}. \end{aligned} \right\} \quad (15 b)$$

Wegen der schon vorher erwähnten Schwierigkeit des Unendlichwerdens dieser Ausdrücke für ein unendliches Gitter wollen wir aber hier statt dessen eine andere Größe betrachten, die bei endlichem Gitter Φ proportional ist, aber bei unendlichem Gitter endlich bleibt, nämlich die *Energiedichte bezogen auf das Volumen des undeformierten Kristalls*

$$U = \frac{1}{N\Delta} \Phi = \frac{1}{2N\Delta} \sum_{l'} \sum_{kk'} \varphi_{kk'} (|r_{kk'}^{l-l'} + u_k^l - u_{k'}^{l'}|) = U_0 + U_1 + U_2 + \dots \quad (16)$$

Im undeformierten Zustand wird $U = U_0$, der durch (5) definierten Energiedichte im Gleichgewicht. Wir werden U kurz Energiedichte nennen, obwohl in Entwicklungen der wahren Energiedichte, bezogen auf das Volumen des deformierten Kristalls, noch Terme auftreten würden, die von der Änderung von Δ herrühren.

Da der Gitterzustand dem stabilen Gleichgewicht der Kräfte entsprechen soll, müssen in der Entwicklung von U nach den Verrückungskomponenten die linearen Glieder verschwinden. Das liefert die Bedingungen für das Gleichgewicht des freien Gitters.

Um diese Bedingungen anschaulich zu verstehen, muß man auf eine Schwierigkeit eingehen, die man am besten an einem eindimensionalen Beispiel übersieht¹. Eine Anzahl n von gleichen Massenpunkten möge auf einer Geraden liegen. Ihre Koordinaten seien x_1, x_2, \dots, x_n . Das Potential $\varphi(x)$ zweier Punkte aufeinander möge so schnell mit der Entfernung abnehmen, daß es nur zwischen Nachbarpunkten merklich in Betracht kommt. Dann ist die Energie der Kette

$$\Phi = \varphi(x_2 - x_1) + \varphi(x_3 - x_2) + \dots + \varphi(x_n - x_{n-1}). \quad (17)$$

¹ M. BORN, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 20, S. 224. 1918.

des undeformierten Kristalls, die dieser Verzerrung das Gleichgewicht halten, gegeben durch

$$\left. \begin{aligned} \text{Einzelkräfte } \mathfrak{R}_{kx} &= -\frac{\partial U}{\partial u_{kx}}, \\ \text{Spannungen } K_{xy} &= -\frac{\partial U}{\partial u_{xy}}. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Da in der Entwicklung von U nach den u_{kx} und den u_{xy} die Glieder erster Ordnung fortfallen und die Glieder von dritter und höherer Ordnung vernachlässigt werden können, erhält man die *Verzerrungsenergie* als homogene quadratische Form der Verzerrungskomponenten

$$\left. \begin{aligned} U_2 &= -\frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{xy} \left[\begin{matrix} k k' \\ xy \end{matrix} \right] u_{kx} u_{ky} + \sum_k \sum_{xyz} \left[\begin{matrix} k \\ xyz \end{matrix} \right] u_{kx} u_{yz} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{xy\bar{x}\bar{y}} \left[xy\bar{x}\bar{y} \right] u_{xy} u_{\bar{x}\bar{y}}. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Dabei bedeuten die Klammerzeichen gewisse Kombinationen der zweiten partiellen Ableitungen von φ :

$$\left[\begin{matrix} k k' \\ xy \end{matrix} \right] = \frac{1}{A} \sum_l (\varphi_{kk'}^l)_{xy}, \quad \text{für } k \neq k', \quad (23a)$$

$$\left[\begin{matrix} k \\ xyz \end{matrix} \right] = \frac{1}{A} \sum_l \sum_{k'} (\varphi_{kk'}^l)_{xyz} z_{kk'}, \quad (23b)$$

$$[xy\bar{x}\bar{y}] = \frac{1}{2A} \sum_l \sum_{kk'} (\varphi_{kk'}^l)_{x\bar{x}} y_{kk'}^l y_{k\bar{k}'}. \quad (23c)$$

Nach (14) gelten die Identitäten

$$\sum_{k'} \left[\begin{matrix} k k' \\ xy \end{matrix} \right] = 0, \quad \sum_k \left[\begin{matrix} k \\ xyz \end{matrix} \right] = 0. \quad (24)$$

In den Zeichen (23) können alle k, k' und wegen der Annahme von Zentralkräften auch alle x, y, z miteinander vertauscht werden¹. Daher wird

$$\mathfrak{R}_{kx} = \sum_{k'} \sum_y \left[\begin{matrix} k k' \\ xy \end{matrix} \right] u_{ky} - \sum_{yz} \left[\begin{matrix} k \\ xyz \end{matrix} \right] u_{yz}, \quad (25a)$$

$$K_{xy} = -\sum_k \sum_z \left[\begin{matrix} k \\ xyz \end{matrix} \right] u_{kz} - \sum_{\bar{x}\bar{y}} [xy\bar{x}\bar{y}] u_{\bar{x}\bar{y}}. \quad (25b)$$

Die Summe der Gleichung (25a) über alle k ergibt wegen (24) Null. Die Einzelkräfte \mathfrak{R}_k können also keine Resultante auf die Zelle haben. Die dem Experiment nicht zugänglichen inneren Verrückungen wird man aus (25) zu eliminieren suchen. Die Auflösungen des Gleichungssystems (25a) nach den u_{kx} haben die Form

$$u_{kx} = \sum_{k'} \sum_{\bar{x}} \left\{ \begin{matrix} k k' \\ x \bar{x} \end{matrix} \right\} \left(\mathfrak{R}_{k'\bar{x}} + \sum_{yz} \left[\begin{matrix} k' \\ xyz \end{matrix} \right] u_{yz} \right), \quad (26)$$

wobei sich die Koeffizienten $\left\{ \begin{matrix} k k' \\ x \bar{x} \end{matrix} \right\}$ wieder so bestimmen lassen, daß sie in den k, k' und den x, \bar{x} symmetrisch sind. Die allgemeinste Lösung würde noch einen

¹ Wegen der eingehenden mathematischen Entwicklung vgl. M. BORN, Atomtheorie des festen Zustandes.

willkürlichen additiven Vektor \mathfrak{A} enthalten, der einer einfachen Translation des ganzen Kristalls entspricht und aus den weiteren Rechnungen sofort wieder herausfällt.

7. Elastizitätstheorie. Wir betrachten zunächst den Fall der reinen Elastizitätstheorie, wo auf den Körper keine Einzelkräfte, sondern nur Spannungen einwirken, d. h. $\mathfrak{K}_k = 0$. Setzt man in diesem Fall (26) in (25 b) ein, so erhält man eine Beziehung zwischen dem Spannungstensor und dem Deformationstensor von der Form

$$K_{xy} = - \sum_{\bar{x}\bar{y}} [[xy|\bar{x}\bar{y}]] u_{\bar{x}\bar{y}}. \tag{27}$$

Die $[[xy|\bar{x}\bar{y}]]$ sind ähnliche Klammerzeichen wie die $[xy\bar{x}\bar{y}]$; sie unterscheiden sich durch die bei der Elimination der inneren Verrückungen hinzutretenden Zusatzglieder. Dabei geht ein Teil der Symmetrie verloren. Wie schon in der Schreibweise angedeutet ist, sind nicht mehr alle x, y, \bar{x}, \bar{y} beliebig vertauschbar, sondern nur noch x und y, \bar{x} und \bar{y} sowie die beiden Paare xy und $\bar{x}\bar{y}$. Gleichung (27) ist der Ausdruck des HOOKESchen Gesetzes. Die elastischen Spannungen sind lineare Funktionen der Verzerrungskomponenten. Wegen der Symmetrieverhältnisse der Koeffizienten (23) hängt U und damit auch K_{xy} nur von den Kombinationen $u_{xy} + u_{yx}$ ab. Um daher in Übereinstimmung mit den Bezeichnungen der Kontinuumstheorie zu kommen, ersetzt man

$$\begin{array}{l} K_{xx}, \quad K_{yy}, \quad K_{zz}, \quad K_{yz} = K_{zy}, \quad K_{xz} = K_{zx}, \quad K_{xy} = K_{yx} \\ \text{durch} \\ X_x, \quad Y_y, \quad Z_z, \quad Y_z = Z_y, \quad X_z = Z_x, \quad X_y = Y_x, \\ \text{ebenso} \\ u_{xx}, \quad u_{yy}, \quad u_{zz}, \quad u_{yz} + u_{zy}, \quad u_{zx} + u_{xz}, \quad u_{xy} + u_{yx} \\ \text{durch} \\ x_x, \quad y_y, \quad z_z, \quad y_z = z_y, \quad z_x = x_z, \quad x_y = y_x \end{array}$$

und bezeichnet die „Elastizitätskonstanten“ mit

$$[[xy|\bar{x}\bar{y}]] = c_{ij} = c_{ji}, \tag{28}$$

wo den Paaren xy in folgender Weise die Zahlen von 1 bis 6 zugeordnet sind

$$\begin{array}{cccccc} xx & yy & zz & yz & zx & xy, \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6. \end{array}$$

Dann wird

$$\left. \begin{array}{l} -X_x = c_{11}x_x + c_{12}y_y + c_{13}z_z + c_{14}y_z + c_{15}z_x + c_{16}x_y, \\ \dots \\ -Y_z = c_{41}x_x + c_{42}y_y + c_{43}z_z + c_{44}y_z + c_{45}z_x + c_{46}x_y, \\ \dots \end{array} \right\} \tag{29a}$$

Löst man Gleichungen nach den Verzerrungskomponenten auf, so erhält man neue Beziehungen von der Form

$$\left. \begin{array}{l} -x_x = s_{11}X_x + s_{12}Y_y + s_{13}Z_z + s_{14}Y_z + s_{15}Z_x + s_{16}X_y, \\ \dots \\ -y_z = s_{41}X_x + s_{42}Y_y + s_{43}Z_z + s_{44}Y_z + s_{45}Z_x + s_{46}X_y, \\ \dots \end{array} \right\} \tag{29b}$$

Die Koeffizienten s_{ij} nennt man *Elastizitätsmoduln*. Sie bestimmen die durch gegebene Spannungen erzeugten Verzerrungen. Man erhält sie aus den Elastizitätskonstanten c_{ij} als die Unterdeterminanten, dividiert durch die Determinante. Diese Elastizitätsmoduln sind der direkten Messung zugänglich.

Eine Konstante, die wir später (Ziff. 41) öfter gebrauchen werden, ist die *Kompressibilität*, die die Änderung des Volumens des Gitters bei gleichmäßigem äußerem Druck $p = K_{xx} = K_{yy} = K_{zz}$; $K_{xy} = K_{xz} = K_{yz} = 0$ angibt. Sie ist definiert durch

$$\kappa = -\frac{1}{V_0} \frac{dV}{dp} \quad (30)$$

und läßt sich aus den Elastizitätsmoduln auf folgende Weise berechnen: An Stelle des Gesamtvolumens V kann man ebensogut das Zellvolumen Δ setzen. Dieses ist nach (2) durch die Determinante der Komponenten der Zellvektoren a_1, a_2, a_3 gegeben. Bei einer homogenen Verzerrung ($a_{1x} = a_{1x}^0 + \sum_y u_{xy} a_{1y}^0$) wird in erster Näherung

$$\Delta = \Delta_0(1 + u_{xx} + u_{yy} + u_{zz}).$$

Hierin kann man die u_{xx} oder x_x nach (29b) durch $p = X_x = Y_y = Z_z$ ausdrücken und erhält

$$\Delta = \Delta_0(1 - (s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2s_{23} + 2s_{31} + 2s_{12})p).$$

Daraus ergibt sich

$$\kappa = -\frac{1}{\Delta_0} \frac{d\Delta}{dp} = s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2s_{23} + 2s_{31} + 2s_{12}. \quad (31)$$

Da beide Tensoren c_{ij} und s_{ij} symmetrisch sind, ist die Anzahl der Elastizitätskonstanten und der Moduln 21, in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die erste Molekulartheorie der Elastizität von CAUCHY ergab nur 15 Konstanten, und zwar beruhte das auf der Vernachlässigung der Verschiebung der einzelnen einfachen Gitter gegeneinander. POISSON erhielt die volle Anzahl von Elastizitätskonstanten durch die Annahme starrer Molekeln an Stelle punktförmiger Kraftzentra. VOIGT hat diese Theorie ausgebaut. In der Tat, vernachlässigt man in (25b) die u_{kx} , so gehen die c_{ij} in die $[xy \bar{x}\bar{y}]$ über; die Indizes werden unbeschränkt vertauschbar. Das ergibt sechs neue Beziehungen

$$\left. \begin{aligned} c_{23} &= c_{44}, & c_{56} &= c_{14}, \\ c_{31} &= c_{55}, & c_{64} &= c_{25}, \\ c_{12} &= c_{66}, & c_{45} &= c_{36}. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Das sind gerade die *CAUCHYSchen Relationen*. Bei Berücksichtigung der durch die inneren Verrückungen bedingten Zusatzglieder werden die CAUCHYSchen Relationen zerstört, und man erhält sofort die volle Zahl der Elastizitätskonstanten.

Bei regulären Kristallen (vgl. Ziff. 10) beschränkt sich die Anzahl der Elastizitätskonstanten auf 3, nämlich c_{11} , c_{44} und c_{12} . Von den CAUCHYSchen Beziehungen bleibt nur die eine übrig

$$c_{12} = c_{44}.$$

Wenn ein Kristall so gebaut ist, daß jedes Teilchen Symmetriezentrum ist, so muß diese Eigenschaft auch bei beliebiger Verzerrung erhalten bleiben (d. h. $\begin{bmatrix} \bar{k} \\ xyz \end{bmatrix} = 0$). Daher können Spannungen in ihm keine inneren Verrückungen hervorrufen; folglich müssen die CAUCHYSchen Relationen gelten. Dies ist z. B. beim Steinsalz- und beim Cäsiumchloridtyp erfüllt (Abb. 2 u. 5). VOIGT¹ und FÖRSTERLING² haben diese Beziehung an Steinsalz und Sylvin, BRIDGMAN³ an allen Alkali-halogeniden geprüft und bestätigt.

¹ W. VOIGT, Göttinger Nachr. 1888, S. 30.

² K. FÖRSTERLING, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 172. 1920.

³ P. W. BRIDGMAN, Proc. Nat. Acad. U. S. A. Bd. 64, S. 19. 1929.

8. Das Gitter im elektrischen Feld. Dielektrische Erregung. Während in der Elastizitätstheorie die inneren Verrückungen nur mittelbar durch das Zerstören der CAUCHYSCHEN Relationen bemerkbar wurden, gewinnen sie eine unmittelbar anschauliche Bedeutung in den Erscheinungen, die auf der Wechselwirkung der elastischen mit den elektrischen Kräften beruhen. Als solche kommen namentlich die *dielektrische Erregung*, die *Piezoelektrizität* und die *Elektrostriktion* in Betracht. Schon die älteren Molekulartheorien (Lord KELVIN, RIECKE, VOIGT) konnten diese Erscheinungen unter speziellen Annahmen erklären. Hier erscheinen sie als notwendige Folgerung aus der Auffassung, daß der Kristall aus mehreren Einzelgittern besteht, wenn man die Gitterteilchen selbst als Träger elektrischer Ladungen auffaßt. Wir beschränken uns also in dieser Ziffer auf die Betrachtung von *Ionengittern*. In der Tat sind diese Erscheinungen auch an Gittern, die aus elektrisch neutralen Atomen bestehen, nicht beobachtet worden.

Die elektrische Ladungsverteilung im ganzen Kristall ist bestimmt durch die der Basis. Wir ordnen jedem Basisteilchen eine *elektrische Ladung* e_k zu. Weil das Gitter als Ganzes elektrisch neutral ist, muß

$$\sum_k e_k = 0 \quad (33)$$

sein. Dennoch kann die Anordnung der Ladungen innerhalb der Zelle bedingen, daß sie ein *elektrisches Moment* besitzt. Auf die Volumeneinheit bezogen, hat es die Größe

$$p_0 = \frac{1}{A} \sum_k e_k r_k^i = \frac{1}{A} \sum_k e_k r_k. \quad (34)$$

Dieses konstante elektrische Moment ist nach außen hin nicht wahrnehmbar, weil es im Laufe der Zeit durch die Gegenwirkung einer auf dem Kristall entstehenden Oberflächenladung unwirksam gemacht wird¹.

Wenn dagegen bei Verzerrungen des Kristalls die Teilchen gegeneinander verschoben werden, entstehen elektrische Zusatzmomente, die von der Art und Stärke der Verzerrung abhängig sind und wieder verschwinden, wenn der Kristall in seine Ruhelage zurückkehrt. Man muß dazu in der letzten Gleichung r_k^i durch $r_k^i + u_k^i$ ersetzen, wo die u_k^i die in (6) definierte homogene Verrückung darstellen. Da das elektrische Moment auf die Volumeneinheit des undeformierten Kristalls bezogen werden muß, weil die Anzahl der Teilchen, nicht der von ihnen eingenommene Raum erhalten bleibt², so wird das Zusatzmoment

$$p_x = \frac{1}{A} \sum_k e_k u_{kx} + \sum_y u_{xy} p_{0y}. \quad (35)$$

Das zweite Glied fällt fort, wenn die Zelle im undeformierten Zustande kein Moment hat. Es soll im folgenden außer Betracht gelassen werden.

In einem elektrischen Felde verschieben sich die positiv geladenen Teilchen mit dem Feld, die negativ geladenen gegen das Feld, und es entsteht ein elektrisches Moment, das sich dem ursprünglichen überlagert. Die durch das Feld \mathcal{E} auf die Teilchenart k ausgeübte Kraft pro Volumeneinheit, die der Einzelkraft \mathfrak{R}_k das Gleichgewicht hält, ist

$$\frac{e_k}{A} \mathcal{E} = -\mathfrak{R}_k. \quad (36)$$

Nimmt man noch an, daß keine äußeren Spannungen wirken, und vernachlässigt man das Glied mit u_{xy} (das ist die durch das Feld bewirkte Elektrostriktion), so erhält man nach (26)

$$u_{kx} = -\frac{1}{A} \sum_{k'} e_{k'} \sum_y \begin{Bmatrix} k'k' \\ xy \end{Bmatrix} \mathcal{E}_y,$$

¹ W. VOIGT, Kristallphysik § 408, S. 815.

² W. VOIGT, Phys. ZS. Bd. 7, S. 287, 307. 1916; Bd. 18, S. 59. 1917.

und daher

$$p_x = \sum_y [|xy|] \mathfrak{E}_y \tag{37}$$

mit

$$[|xy|] = -\frac{1}{A^2} \sum_{kk'} \left\{ \begin{matrix} kk' \\ xy \end{matrix} \right\} e_k e_{k'}. \tag{38}$$

Meist schreibt man für die Konstanten der dielektrischen Erregung

$$[|xy|] = a_{ij}, \quad (i, j = 1, 2, 3); \tag{38a}$$

also

$$\left. \begin{aligned} p_x &= a_{11} \mathfrak{E}_x + a_{12} \mathfrak{E}_y + a_{13} \mathfrak{E}_z, \\ \dots & \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \dots & \dots \dots \dots \dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \tag{37a}$$

Mit den gewöhnlichen *Dielektrizitätskonstanten* ϵ_{ij} , die ja die Summe aus ursprünglichem und erregtem elektrischen Feld messen, hängen die a_{ij} durch die Beziehungen

$$a_{ii} = \frac{\epsilon_{ii} - 1}{4\pi}, \quad a_{ij} = \frac{\epsilon_{ij}}{4\pi}, \quad (i \neq j) \tag{39}$$

zusammen.

Das Schema der a_{ij} ist symmetrisch, d. h. es gilt

$$a_{ij} = a_{ji}, \tag{40}$$

ihre Zahl beträgt also im allgemeinen sechs. Bei dieser Berechnung der Dielektrizitätskonstanten ist nur die Verschiebung der Ionen gegeneinander berücksichtigt. In Wirklichkeit bestehen die Ionen wieder aus positiv geladenen Kernen und negativ geladenen Elektronen, deren gegenseitige Verschiebung im elektrischen Feld auch einen Beitrag zur Dielektrizitätskonstante liefert. Man kann dieser „Ionendehformierbarkeit“ dadurch Rechnung tragen, daß man $\epsilon - 1$ durch $\epsilon - \epsilon_0$ ersetzt; denn der Brechungsindex im Sichtbaren beruht im wesentlichen auf dem Einfluß der Elektronenschwingungen. Im nahen Ultrarot nimmt er einen nahezu konstanten Wert an, der dem Beitrag der Elektronen zur Dielektrizitätskonstante entspricht. Zieht man diesen Wert ϵ_0 von der gemessenen Dielektrizitätskonstante ϵ ab, so erhält man den Anteil des Gitters an der Dielektrizitätskonstante. Den Anteil ϵ_0 der Ionen, der für das Gitter nicht charakteristisch ist, kann man optischen Messungen entnehmen.

9. Piezoelektrizität und Elektrostriktion. Als *Piezoelektrizität* bezeichnet man das Auftreten eines elektrischen Moments bei einer Verzerrung des Kristalls. Man muß nur, um den Zusammenhang des piezoelektrischen Momentes mit den äußerlich wahrnehmbaren Verzerrungen zu erkennen, die u_{kx} aus Gleichung (26) für den Fall fehlender Einzelkräfte in (35) einsetzen und erhält

$$p_x = \sum_{yz} [|xyz|] u_{yz}. \tag{41}$$

Das elektrische Moment wird eine lineare Funktion der Verzerrungskomponenten. Dabei drücken sich die neuen Klammerzeichen $[|xyz|]$ folgendermaßen durch die alten aus:

$$[|xyz|] = \frac{1}{A} \sum_{kk'} \sum_x \left\{ \begin{matrix} kk' \\ x\bar{x} \end{matrix} \right\} \left[\begin{matrix} k \\ \bar{x}yz \end{matrix} \right] e_k. \tag{42}$$

Um in Einklang mit den Bezeichnungen der Kontinuumsphysik zu kommen, setzt man

$$[|xyz|] = e_{ij}, \quad \left(\begin{matrix} i = 1, 2, 3 \\ j = 1, 2, \dots, 6 \end{matrix} \right) \tag{42a}$$

Reguläre Kristalle sind dadurch ausgezeichnet, daß alle Achsen gleichwertig sind, und daß sie durch Spiegelung an jeder Achse in sich selbst übergehen. Das bedeutet, daß die Klammerzeichen (23) sich nicht ändern dürfen bei gleichzeitiger Umkehr des Vorzeichens zweier Raumrichtungen. Daher sind von den Zeichen (23a) für jedes Paar k, k' nur die mit $x=y$ von 0 verschieden, und diese untereinander gleich. Wegen (24) können wir die eine Abkürzung einführen¹

$$D = \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ x & x \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ x & x \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} 2 & 2 \\ x & x \end{bmatrix}. \quad (45)$$

Die Zeichen (23b) sind nur von 0 verschieden, wenn $x \neq y \neq z$ ist. Wegen (24) sind sie durch die eine Abkürzung zu beschreiben

$$C = \begin{bmatrix} 1 \\ x & y & z \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} 2 \\ x & y & z \end{bmatrix}, \quad (x \neq y \neq z). \quad (45b)$$

Die Zeichen (23c) sind immer 0, wenn nicht je zwei Indizes einander gleich sind. Wir erhalten noch zwei verschiedene Typen von Symbolen

$$A = [x \ x \ x \ x], \quad (45c)$$

und

$$B = [x \ x \ y \ y] = [x \ y \ x \ y], \quad (x \neq y). \quad (45d)$$

Die Verzerrungsenergie läßt sich dann nach (22) folgendermaßen darstellen:

$$U_2 = \frac{D}{2} \sum_x (u_{1x} - u_{2x})^2 + C \left\{ (u_{1x} - u_{2x})(u_{yz} + u_{zy}) + (u_{1y} - u_{2y})(u_{zx} + u_{xz}) + (u_{1z} - u_{2z})(u_{xy} + u_{yx}) \right\} + \frac{1}{2} A \sum_x u_{xx}^2 + \frac{B}{2} \sum_{\substack{xy \\ x \neq y}} \left\{ u_{xx} u_{yy} + \frac{1}{2} (u_{xy} + u_{yx})^2 \right\}. \quad (46)$$

Die Einzelkräfte und Spannungen, die ja die negativen Ableitungen der Energie nach den Verrückungskomponenten sind, werden dann

$$\mathfrak{R}_{1x} = -D(u_{1x} - u_{2x}) - C(u_{yz} + u_{zy}), \quad (47a)$$

$$\mathfrak{R}_{2x} = D(u_{1x} - u_{2x}) + C(u_{yz} + u_{zy}), \quad (47b)$$

$$K_{xy} = -C(u_{1z} - u_{2z}) - B(u_{xy} + u_{yx}), \quad (x \neq y), \quad (47c)$$

$$K_{xx} = -A u_{xx} - B(u_{yy} + u_{zz}). \quad (47d)$$

Zunächst im Fall fehlender Einzelkräfte lassen sich die inneren Verrückungen aus der ersten oder zweiten Gleichung eliminieren und in die dritte einsetzen. Man erhält das HOOKESCHE Gesetz in der Form

$$\left. \begin{aligned} K_{xy} &= - \left(B - \frac{C^2}{D} \right) (u_{xy} + u_{yx}), \\ K_{xx} &= -A u_{xx} - B(u_{yy} + u_{zz}). \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

Daher sind die Elastizitätskonstanten

$$\left. \begin{aligned} c_{11} = c_{22} = c_{33} &= A &= [x \ x | x \ x], \\ c_{12} = c_{13} = c_{23} &= B &= [x \ x | y \ y], \\ c_{44} = c_{55} = c_{66} &= B - \frac{C^2}{D} &= [x \ y | x \ y], \end{aligned} \right\} \quad (49)$$

alle anderen sind 0.

¹ Wir folgen in den Bezeichnungen den Arbeiten von BORN (vgl. Atomtheorie des festen Zustandes).

Die Kompressibilität kann man berechnen, indem man die u_{xy} als Funktion der K_{xy} , also die Elastizitätsmoduln s_{ij} bestimmt und in (31) einsetzt. Man erhält sie aber leichter direkt. Ist nämlich ein gleichmäßiger äußerer Druck vorhanden, $K_{xx} = K_{yy} = K_{zz} = p$, so erhält man durch Summation von (47d) über x, y, z

$$3p = -(A + 2B)(u_{xx} + u_{yy} + u_{zz}).$$

Die rechte Seite ist aber nach den Überlegungen von Ziff. 7 gerade der Änderung des Volumens bei einer homogenen Verzerrung proportional,

$$3p = -(A + 2B) \cdot \frac{A - A_0}{A_0}.$$

Daher wird die reziproke Kompressibilität

$$\frac{1}{\kappa} = -A_0 \frac{d p}{d A} = \frac{1}{3} (A + 2B) = \frac{1}{3} (c_{11} + 2c_{12}). \quad (50)$$

Die Teilchen 1 mögen die Ladung $+e$, die Teilchen 2 die Ladung $-e$ tragen. Dann wird nach (47a) bei fehlenden Kräften das piezoelektrische Moment

$$p_x = \frac{e}{A} (u_{1x} - u_{2x}) = -\frac{e}{A} \frac{C}{A} (u_{yz} + u_{zy}) = -\frac{e}{A} \frac{C}{A} y_z.$$

Von den 18 piezoelektrischen Konstanten sind daher nur drei nicht 0, und diese einander gleich, nämlich

$$e_{14} = e_{25} = e_{36} = -\frac{e}{A} \frac{C}{D} = [|x| y z], \quad (x \neq y \neq z). \quad (51)$$

Schließlich bleiben noch die Dielektrizitätskonstanten zu berechnen. Die Einzelkräfte im elektrischen Feld \mathfrak{E} sind nach (36) $\mathfrak{R}_1 = -\frac{e}{A} \mathfrak{E}$, $\mathfrak{R}_2 = \frac{e}{A} \mathfrak{E}$. Wir wollen hier nicht, wie im allgemeinen Fall, die Deformationen vernachlässigen, sondern annehmen, daß keine Spannungen vorhanden sind und daher die u_{xy} mit Hilfe von (47c) eliminieren. Dann ergibt sich

$$u_{xy} + u_{yx} = -\frac{C}{B} (u_{1z} - u_{2z})$$

und

$$\left(D - \frac{C^2}{B} \right) (u_{1x} - u_{2x}) = \frac{e}{A} \mathfrak{E}_x.$$

Das dielektrische Moment wird daher

$$p = \frac{e}{A} (u_1 - u_2) = \frac{e^2}{A} \cdot \frac{1}{D - \frac{C^2}{B}} \mathfrak{E}. \quad (52)$$

Es gibt nur eine Dielektrizitätskonstante. Bezeichnen wir den Anteil der Elektronen in den Ionen an der Dielektrizitätskonstante mit ε_0 (vgl. Ziff. 8), so wird sie

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{4\pi} = a_{11} = a_{22} = a_{33} = \frac{1}{A^2} \cdot \frac{e^2}{D - \frac{C^2}{B}}. \quad (53)$$

Das elastische und elektrische Verhalten von regulären Kristallen ist also durch fünf Konstanten bestimmt: drei Elastizitätskonstanten, eine piezoelektrische und eine dielektrische Konstante. Da aber im Ausdruck für die Energie nur vier verschiedene Gittersummen auftreten, A, B, C, D , so muß zwischen diesen fünf Konstanten noch eine Abhängigkeit bestehen. Man erhält sie durch Elimination von A, C und D aus (49), (50) und (51):

$$e_{14}^2 = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{4\pi} (c_{12} - c_{44}) \frac{c_{44}}{c_{12}}. \quad (54)$$

Ist außerdem in einem Kristall noch jedes Teilchen Symmetriezentrum, so müssen die Klammersymbole (23) sogar gegen Vertauschung des Vorzeichens jeder Achse für sich invariant sein. Das ergibt die weitere Bedingung

$$C = 0.$$

Daher wird $c_{12} = c_{44}$ (CAUCHYSche Relation) und $e_{14} = 0$, es gibt keine Piezoelektrizität.

Zur Prüfung von Beziehung (54) sind (s. Ziff. 9, Ende) Kristalle vom Zinkblendetyp geeignet. Die Formel versagt aber vollkommen¹, da der Anteil der Ionendeformation an der Piezoelektrizität vernachlässigt wurde. Später werden wir auch diese in Rechnung stellen (Ziff. 53).

II. Gitterschwingungen.

11. Das eindimensionale Gitter. Die Untersuchung der Bewegungen der Gitterteilchen innerhalb eines Kristalls führt sofort auf das Problem der Auffindung seiner *Eigenschwingungen*. Denn nach einem bekannten Satz der Mechanik kann man jeden beliebigen Bewegungszustand durch Überlagerung von Eigenschwingungen darstellen. Bei einem endlichen Gitter bestehen die Eigenschwingungen in stehenden Wellen, deren besondere Gestalt erst durch die an der Oberfläche geltenden Grenzbedingungen bestimmt werden kann. Für die Erscheinungen im Innern des Kristalls ist aber der Einfluß der Grenzschichten offenbar ohne wesentliche Bedeutung. Wir betrachten daher im folgenden allein den Schwingungszustand im Inneren des Gitters. Nur bei der Frage nach der Anzahl der möglichen Eigenschwingungen wird die Größe des Gitters eingehen.

BORN und VON KÁRMÁN² haben gezeigt, daß man an dem rechnerisch einfachen *Beispiel des eindimensionalen Gittermodells* schon alle charakteristischen Eigenschaften des allgemeinen dreidimensionalen Gitters verstehen kann. Wir schicken daher hier eine ausführliche Behandlung dieses Beispiels voran, ehe wir zu der allgemeinen Rechnung übergehen³.

Gegeben sei eine unendliche Reihe von Punkten k , die voneinander alle den gleichen Abstand a haben. Sie sollen abwechselnd die Massen m und μ tragen und um ihre Ruhelage Schwingungen mit dem Ausschlag u_k ausführen. Die Kraft, die die Teilchen in ihre Ruhelage zurücktreibt, soll nur von dem Abstand von seinen beiden Nachbarn abhängen und dessen Änderungen direkt proportional sein. Bezeichnen wir wie in Ziff. 5 das Potential zweier Nachbarpartikel mit φ und führen die Abkürzung $\varphi''(a) = \alpha$ ein, so lauten die Bewegungsgleichungen

$$\left. \begin{aligned} m \ddot{u}_{2n} &= \alpha (u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}), \\ \mu \ddot{u}_{2n+1} &= \alpha (u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}). \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Wir setzen die Lösung als zeitlich und örtlich periodische Funktion, d. h. als harmonische Welle an. Die Anzahl der Schwingungen in 2π Sekunden, die Kreisfrequenz, werde mit $\omega = 2\pi \nu$, die Wellenlänge mit λ bezeichnet, und wir setzen zur Abkürzung

$$\tau = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (2)$$

¹ Vgl. M. BORN, Atomtheorie des festen Zustandes, S. 572.

² M. BORN u. TH. v. KÁRMÁN, Phys. ZS. Bd. 13, S. 297. 1912.

³ Eine kurze Darstellung der folgenden Betrachtungen vom Standpunkt der Quantenmechanik findet sich in diesem Handbuch im Artikel von R. DE L. KRONIG, Ziff. 17; dort werden außer den Schwingungen auch Rotationen von Molekülen im Gitterverbande berücksichtigt.

τ mißt die Anzahl von Wellenlängen pro 2π cm. Der harmonischen Welle entspricht der Ansatz

$$\left. \begin{aligned} u_{2n} &= u' \cdot e^{i[-\omega t + 2n a \tau]}, \\ u_{2n+1} &= u'' \cdot e^{i[-\omega t + (2n+1) a \tau]}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Darin bedeutet t die Zeit, na mißt die Ortskoordinate. Aus dieser Formel geht schon hervor, daß es genügt, $a\tau$ auf den Bereich von $-\frac{\pi}{2}$ bis $+\frac{\pi}{2}$ einzuschränken (negative τ bedeuten negative Fortpflanzungsrichtung). Denn da nur der Wert der Welle in den Gitterpunkten n physikalische Bedeutung hat, ergibt eine Welle mit dem Argument $\tau' = \tau + \frac{\pi}{a}$ genau die gleiche Erscheinung, die sich auch durch eine Welle mit dem Argument τ darstellen läßt. Wir betrachten also nur Wellen beider Fortpflanzungsrichtungen mit Wellenlängen

$$\lambda > 4a$$

($2a$ ist die Größe der Zelle). Der Ansatz (3) liefert zur Bestimmung der Amplituden u' und u'' beider Arten von Teilchen die Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} (m\omega^2 - 2\alpha) u' + 2\alpha \cos a\tau \cdot u'' &= 0, \\ 2\alpha \cos a\tau \cdot u' + (\mu\omega^2 - 2\alpha) u'' &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Diese Gleichungen haben außer der trivialen Lösung $u' = u'' = 0$ dann und nur dann eine Lösung, wenn die Determinante der Koeffizienten verschwindet. Das gibt eine quadratische Gleichung zur Bestimmung der Abhängigkeit der Frequenz von der Wellenlänge. Ihre Wurzeln sind

$$\omega^2 = \frac{\alpha}{m\mu} \left\{ m + \mu \pm \sqrt{m^2 + \mu^2 + 2m\mu \cos 2a\tau} \right\}. \quad (5)$$

Danach ergibt sich das Amplitudenverhältnis zu

$$\frac{u'}{u''} = -\frac{2\alpha \cos a\tau}{m\omega^2 - 2\alpha} = \frac{2\mu \cos a\tau}{m - \mu \pm \sqrt{m^2 + \mu^2 + 2m\mu \cos 2a\tau}}. \quad (6)$$

Die Formel hat wesentlich anderen Charakter für gleiche als für ungleiche Massen m und μ . Zunächst sei der Fall *ungleicher Massen* $m > \mu$ behandelt. Dann gibt Abb. 6a einen Überblick über den Verlauf der Funktion ω . Es zeigt sich, daß nur Frequenzen zweier sich nicht überdeckender Bereiche auftreten; die Funktion zerfällt in zwei getrennte Zweige. Im Limes unendlich langer Wellenlänge, $\tau \rightarrow 0$, der uns im folgenden besonders interessieren wird, strebt der eine Zweig gegen einen endlichen Grenzwert $\omega^0 = 2\pi\nu^0$, der andere gegen 0. Die ersten Glieder der Potenzreihenentwicklung für kleine $a\tau$ sind

$$\omega_1^2 = (a\tau)^2 \frac{2\alpha}{m + \mu} + \dots, \quad (7a)$$

$$\omega_2^2 = 2\alpha \frac{m + \mu}{m\mu} - (a\tau)^2 \frac{2\alpha}{m + \mu} + \dots. \quad (7b)$$

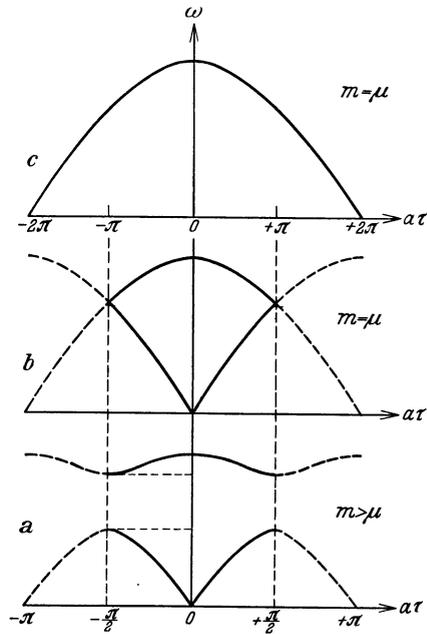


Abb. 6a-c. Eigenfrequenzen des eindimensionalen Gitters, a) mit zwei verschiedenen Massen, m, μ , b) u. c) mit gleichen Massen.

Die Schwingungsvorgänge, die den beiden Frequenzzweigen zugrunde liegen, sind wesentlich voneinander verschieden. Man nennt die Schwingungen des Zweiges mit verschwindender Grenzfrequenz gewöhnlich akustische oder *elastische Schwingungen*, die anderen *optische Schwingungen*. Den Grund für diese Bezeichnungen und die Verschiedenartigkeit des Verhaltens erkennt man durch die Betrachtung von $\frac{u_{2n}}{u_{2n+1}} = \frac{u'}{u''} e^{-ia\tau}$. Das Vorzeichen von $\frac{u'}{u''}$ in (6) ist bestimmt durch das Vorzeichen der Wurzel, es ist also negativ für den optischen,

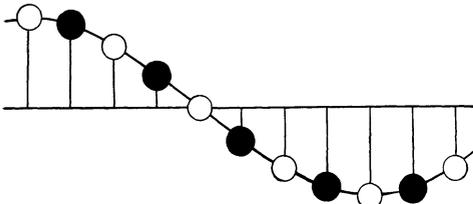


Abb. 7. Akustische Schwingung.

positiv für den akustischen Zweig. Die Phasendifferenz von Nachbarpartikeln ist daher im akustischen Zweig $a\tau$, liegt also zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ oder zwischen $-\frac{\pi}{2}$ und 0, im optischen Zweig dagegen $\pi - a\tau$, liegt also zwischen $\pi/2$ und π oder zwischen π und $3\pi/2$. Im ersten Fall werden daher Nachbarpartikel im Mittel in gleicher, im anderen Fall im Mittel in entgegengesetzter Richtung schwingen (Abb. 7 u. 8). Im Falle von Ionengittern, wo also Nachbarpartikel entgegengesetzte Ladung tragen, werden daher die Schwingungen der zweiten Art ein wesentlich größeres elektrisches Moment haben und allein das optische Verhalten des Kristalls bestimmen.

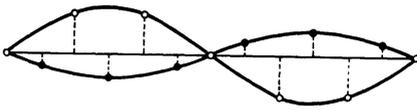


Abb. 8. Optische Schwingung.

Im Grenzfall $\tau=0$ wird für diese optischen Eigenschwingungen $\frac{u'}{u''} = -\frac{\mu}{m}$, man erhält die Schwingung der beiden einfachen Gitter als ganze gegeneinander oder eine Schwingung in der Zelle, bei der der Schwerpunkt der Zelle ruht. Diese Schwingungen sind also charakteristisch für den Gitterbau der Kristalle.

Die elastischen Schwingungen dagegen verhalten sich analog den Schwingungen eines Kontinuums, d. h. einer Saite; für lange Wellen gehen sie in diese über. Denn für kleine $a\tau$ strebt $\frac{u'}{u''}$ gegen 1, u_{2n} und u_{2n+1} unterscheiden sich nur infinitesimal voneinander, und daher geht Gleichung (1) über in die Differentialgleichung der schwingenden Saite

$$\frac{m + \mu}{2a} \ddot{u} = a \alpha \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

Dies sind also Schwingungen, bei denen sich eine Zelle als ganze bewegt. Aus dieser Gleichung sowie aus der Potenzreihenentwicklung (7a) erhält man als Grenzwert c der Schallgeschwindigkeit für lange Wellen

$$c = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} v \lambda = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\omega}{\tau} = a \sqrt{\frac{2\alpha}{m + \mu}}. \quad (8)$$

Für gleiche Massen der Gitterteilchen, $m = \mu$, wird nach (5)

$$\omega^2 = \frac{2\alpha}{m} (1 \pm \cos a\tau), \quad -\frac{\pi}{2} < a\tau < \frac{\pi}{2}. \quad (5a)$$

Sind die Gitterteilchen Ionen, so hat wieder der Zweig mit den größeren ω das größere elektrische Moment. Die Frequenzzweige sind aber hier nicht mehr getrennt, sondern gehen ineinander über. Wir hätten den gleichen Wertebereich

für ω bekommen, wenn wir die Ausgangsgleichung (3) direkt für den Fall gleicher Massen angesetzt hätten, d. h. wenn wir $u' = u''$ gesetzt und $a\tau$ auf das Gebiet $-\pi \leq a\tau \leq \pi$ beschränkt hätten. Aber die Frequenzen wären dann durch einen einzigen Zweig mit verschwindender Grenzfrequenz dargestellt worden (Abb. 6c)

$$\omega^2 = \frac{2\alpha}{m} (1 - \cos a\tau) = \frac{4\alpha}{m} \sin^2 \frac{a\tau}{2}, \quad -\pi \leq a\tau \leq \pi. \quad (5b)$$

Die kurzwelligen Schwingungen mit $2a < \lambda < 4a$ entsprechen dabei dem optischen Zweig in der anderen Darstellung. Der Unterschied in der Auffassung ist der, daß man im ersten Fall willkürlich zwei Teilchen zu einer Zelle zusammengefaßt hat.

Bei dem allgemeinen Gitter wird es sich als wichtig erweisen, die Anzahl der Eigenschwingungen zu kennen, deren Frequenz in einem Frequenzbereich ν bis $\nu + d\nu$ liegt. Für das unendliche Gitter ist diese Anzahl offenbar in allen Bereichen $d\nu$, in denen sie nicht 0 ist, unendlich, da alle Werte von $a\tau$ zwischen $-\frac{\pi}{2}$ und $\frac{\pi}{2}$ erlaubt sind. Die Randbedingungen für das endliche eindimensionale Gitter dagegen sondern endlich viele mögliche Eigenschwingungen aus. WEYL¹ hat gezeigt, daß die gesuchte Anzahl von möglichen Frequenzen bei einem großen Kristall nicht von der Art der Randbedingung abhängt.

Wir setzen unsere Randbedingung für das eindimensionale Gitter folgendermaßen an: Das Gitter möge $2n$ Teilchen jeder Art, also n Zellen enthalten. Dieses Gitter denken wir uns mit Einschluß seiner Bewegungsform periodisch nach beiden Seiten hin fortgesetzt, so daß wir einen unendlichen Kristall erhalten. Wir fordern also Periodizität der Bewegung mit der räumlichen Periode $2na$. Das ergibt die Bedingung $e^{2ina\tau} = 1$ oder

$$a\tau = \frac{p\pi}{n} \quad \text{mit} \quad -\frac{n}{2} \leq p \leq \frac{n}{2}, \quad (9)$$

wo p eine ganze Zahl ist. In λ ausgedrückt, bedeutet das

$$\lambda = \frac{2na}{p}.$$

Die erlaubten Punkte $a\tau$ bilden ein eindimensionales Gitter mit gleichen Abständen π/n . Da zu jedem $a\tau$ zwei mögliche Schwingungsformen (akustisch und optisch) gehören, ist die Anzahl der Schwingungen im Gebiet $d(a\tau)$:

$$2 \frac{n}{\pi} d(a\tau).$$

Die Gesamtzahl ergibt sich durch Integration über $a\tau$ von $-\frac{\pi}{2}$ bis $+\frac{\pi}{2}$ zu $2n$, der Anzahl der Freiheitsgrade. Die Anzahl der Eigenschwingungen jedes Schwingungstyps, deren Frequenz im Gebiet $d\nu$ liegt, erhält man daraus zu

$$dz = \frac{n}{\pi} \frac{d(a\tau)}{d\nu} d\nu = 2n \alpha \frac{d\tau}{d\omega} d\nu. \quad (10)$$

Nur im Fall gleicher Massen läßt sich das numerisch leicht auswerten. Dann ergibt sich nach (5b)

$$\frac{d\omega}{d\tau} = a \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \cos \frac{a\tau}{2} = \frac{a}{2} \sqrt{\frac{4\alpha}{m} - \omega^2} = \pi a \sqrt{\frac{\alpha}{\pi^2 m} - \nu^2}.$$

Da zu positivem und negativem τ die gleiche Frequenz gehört, erhält man

¹ H. WEYL, Math. Ann. Bd. 71, S. 441. 1911; Crelles Journ. Bd. 141, S. 163. 1912; Bd. 143, S. 177. 1914; Rend. Palermo Bd. 39, S. 1. 1915.

für die Gesamtzahl der Frequenzen im Bereich ν bis $\nu + d\nu$, wenn man noch die optische Grenzfrequenz $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{m}}$ einführt,

$$dz = \frac{4n}{\pi \sqrt{\nu_0^2 - \nu^2}} d\nu. \quad (10a)$$

Man sieht leicht, daß wir so dasselbe Resultat erhalten haben, wie wenn wir unsere Randbedingung für den endlichen Kristall so gewählt hätten, daß nur stehende Wellen mit Knoten an den Enden erlaubt sind. Denn dann hätten wir die Bewegung als Sinusschwingung ansetzen müssen und hätten einerseits gefunden, daß τ nur positive Werte annehmen kann, da negative wieder die gleiche Welle repräsentieren; aber andererseits hätte die Randbedingung $\sin 2n a \tau = 0$ ergeben $a \tau = \frac{\pi p}{2n}$, und das bedeutet außer für sehr lange Wellen nichts anderes, als daß doppelt so viele erlaubte $a \tau$ in jedem Bereich $d(a \tau)$ der positiven Hälfte des $a \tau$ -Gitters liegen.

12. Freie Schwingungen des allgemeinen Gitters. Im allgemeinen dreidimensionalen Gitter liegen die Verhältnisse ganz entsprechend¹. Die allgemeinen Bewegungsgleichungen heißen

$$m_k \ddot{u}_k^l = \mathfrak{R}_k^l, \quad (11)$$

wo für die Kraft \mathfrak{R}_k^l auf das Teilchen l, k die negative Ableitung des Potentials nach der Verschiebung u_k^l des Teilchens einzusetzen ist. Diese ergibt sich aus den Gliedern zweiter Ordnung des Potentials Φ_2 (I, 15b) zu

$$\mathfrak{R}_k^l = \sum_{l'} \sum_{k'} \sum_y (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} (u_{k'y}^{l'} - u_{k'y}^l) = \sum_{l'} \sum_{k'} \sum_y (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} u_{k'y}^{l'}, \quad (12)$$

wobei (14) benützt ist. Man geht in die allgemeinen Bewegungsgleichungen mit dem Ansatz einer ebenen Welle

$$u_k^l = \mathfrak{u}_k \cdot e^{-i\omega t} \cdot e^{i\tau(\mathfrak{s}r_k^l)} \quad (13)$$

ein, wobei \mathfrak{s} den zur Wellenfront senkrechten Einheitsvektor, das skalare Produkt $(\mathfrak{s}r_k^l)$ also den kürzesten Abstand der durch den Punkt gelegten Wellenfläche vom Koordinatenausgangspunkt bedeutet. Nun ist

$$\tau(\mathfrak{s}r_k^l) = \tau(\mathfrak{s}r_k) + \tau\{(\mathfrak{s}a_1)l_1 + (\mathfrak{s}a_2)l_2 + (\mathfrak{s}a_3)l_3\}, \quad (13a)$$

und man sieht [wie beim eindimensionalen Gitter Ziff. 11, (5b) ausgeführt wurde], daß man bereits alle möglichen Gitterwellen erhält, wenn man τ (oder λ) den Bedingungen

$$|\tau(\mathfrak{s}a_i)| \leq \pi \quad (i = 1, 2, 3) \quad (13b)$$

unterwirft.

Man erhält dann, entsprechend zu den früheren Gleichungen (4), ein System von 3s Gleichungen

$$\omega^2 m_k \mathfrak{u}_k + \sum_{k'} \sum_y \left[\begin{array}{c} k \ k' \\ x \ y \end{array} \right] \mathfrak{u}_{k'y} = 0. \quad (14)$$

Dabei ist zur Abkürzung das Klammerzeichen

$$\left[\begin{array}{c} k \ k' \\ x \ y \end{array} \right] = \sum_{l'} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} e^{-i\tau(\mathfrak{s}r_k^l)} \quad (15)$$

¹ Wir lassen hier und im folgenden ganz offen, was die Gitterbausteine physikalisch sind, und behandeln rein formal ein System von quasielastisch gebundenen Teilchen. Die Anwendung der Formeln auf Ionenschwingungen ist dann ohne weiteres erlaubt. Die Anwendung auf Elektronenschwingungen erfordert eine besondere Rechtfertigung, die am Eingang der Gitteroptik (Abschn. III) gegeben wird.

eingeführt. Das sind dreifache Fourierreihen, die außer von der zwischen den Gitterteilen wirkenden Kraft auch von den Bestimmungsstücken der Welle, ihrer Frequenz ω und ihrer Richtung \hat{s} , abhängen.

Aus den Gleichungen (14) kann man die Verhältnisse der Amplituden u_k der Schwingung bestimmen. Das System der homogenen Gleichungen (14) ist wieder nur dann lösbar, wenn die Determinante ihrer Koeffizienten verschwindet. Das gibt eine Gleichung 3sten Grades zur Bestimmung der Frequenzquadrate ω^2 in Abhängigkeit von den Bestimmungsstücken der Welle. Aus den Symmetrieeigenschaften der Klammerzeichen $\left[\begin{matrix} k k' \\ x y \end{matrix} \right]$ folgt, daß alle Wurzeln der Gleichung reell sind; sie können außerdem nicht negativ werden, weil die Gleichgewichtslage als echtes Minimum vorausgesetzt war.

Wir bezeichnen die Wurzeln der Determinantengleichung mit $\omega_j^2, j = 1 \dots 3s$. Eine explizite Angabe der Schwingungsfrequenzen und -amplituden ist im allgemeinen Falle nicht mehr möglich. In vielen Fällen genügt es aber, ihr Verhalten für lange Wellen (τ klein gegen den reziproken Gitterabstand) zu kennen; das optische Verhalten eines Kristalls im sichtbaren Licht z. B. wird im wesentlichen durch den Grenzfall kleiner τ bestimmt, da bei der Kleinheit des Gitterabstandes die Lichtwellen dieses Bereiches groß sind gegen die Dimensionen einer Zelle. Für Röntgenstrahlen dagegen ist die Näherung kleiner τ nicht mehr erlaubt. Man kann zeigen, daß keine der Eigenschwingungen ein elektrisches Moment pro Volumeneinheit liefert, ausgenommen die Grenzschwingungen $\lambda = \infty$ oder $\tau = 0$. Bilden wir nämlich das elektrische Moment mit (13)

$$p = \frac{1}{\Delta} \sum_l \sum_k e_k u_k^l = \frac{e^{-i\omega t}}{\Delta} \sum_k e_k u_k e^{i\tau(\hat{s}\tau k)} \sum_l e^{i\tau[(\hat{s}a_1)l_1 + (\hat{s}a_2)l_2 + (\hat{s}a_3)l_3]},$$

so ist die Summe über l das Produkt über drei Summen der Form

$$s = \sum_{l=0}^{L-1} e^{ial} = \frac{e^{iaL} - 1}{e^{ia} - 1},$$

wo L eine Kante des zur Zelle ähnlichen Gitterstückes vom Volumen 1 und a einer der Werte $\tau(a_i\hat{s})$ ist ($i = 1, 2, 3$). Der Betrag der Größe s ist

$$|s| = \frac{\sin^2 \frac{aL}{2}}{\sin^2 \frac{a}{2}}.$$

Wegen (13b) ist nun $-\frac{\pi}{2} \leq \frac{a}{2} \leq \frac{\pi}{2}$, also ist der Nenner von Null verschieden.

Im Limes $L \rightarrow \infty$ ist daher $|s|$ und damit p immer Null außer für $\tau = 0$.

Man kann auch so sagen: es heben sich bei allen Schwingungen außer der Grenzschwingung die Anteile des elektrischen Moments über verschiedene Teilchen durch Interferenz weg. Dieser Sachverhalt läßt sich als Spezialfall einer allgemeineren Überlegung ansehen, bei der die Schwingungen des Gitters nach seinen „Symmetrieeigenschaften“ klassifiziert werden. Eine Symmetrieeigenschaft ist gekennzeichnet durch die zugehörige „Deckoperation“, d. h. eine Bewegung (Translation, Drehung) oder Spiegelung oder eine Zusammensetzung solcher Operationen, bei der die Gleichgewichtslage in sich übergeht. Wir kommen später bei der Untersuchung der Schwingungen hinsichtlich ihrer optischen Wirksamkeit (Aktivität) darauf zurück (Ziff. 16). Hier bemerken wir nur, daß unter den Deckoperationen immer die Translationen um a_1, a_2, a_3 enthalten sind. Eine dem ruhenden Gitter überlagerte Welle wird im allgemeinen bei einer solchen

Translation nicht invariant sein, sondern ihre Phase ändern; das elektrische Moment eines größeren Zellenbereiches ist dann Null. Nur wenn die Wellenlänge $\lambda = \infty$ ist, ändert sich die Phase bei den Translationen nicht, und es tritt ein Moment auf.

Mit Hilfe eines Näherungsverfahrens kann man die u_{kj} und ω_j in der Umgebung des Punktes $\tau = 0$ berechnen¹.

Genau wie im eindimensionalen Fall gibt es auch hier zwei wesentlich verschiedene Arten von Schwingungsvorgängen. Die einen sind die *elastischen (oder akustischen) Schwingungen*, bei denen das Gitter in seiner Gesamtheit wie ein Kontinuum schwingt. Für den Grenzfall unendlich langer Wellen geht diese Art von Schwingungen in eine einfache Parallelverschiebung des ganzen Gitters über. Die Schwingungsdauer wird dabei unendlich lang, d. h. die Frequenz hat den Grenzwert $\omega = 0$, genau wie im eindimensionalen Beispiel (7a). Im zweiten Fall haben dagegen die Frequenzen endliche Grenzwerte, die den Charakter von Resonanzstellen haben. Sie beruhen auf den Schwingungen der Teilchen einer Zelle gegeneinander. In der Grenze $\tau = 0$ bleibt dabei der Zellschwerpunkt ruhen. Wir nennen sie wieder die *optischen Schwingungen*, da ihnen (wie im eindimensionalen Falle) das größere elektrische Moment entsprechen wird.

Für jedes τ und für jede vorgeschriebene Wellenrichtung β gibt es genau drei linear unabhängige akustische Schwingungen, nämlich zwei transversale und eine longitudinale, die im Grenzwert $\tau = 0$ in die Parallelverschiebungen nach den drei Koordinatenachsen übergehen. Man sieht dies leicht für den Grenzwert $\tau = 0$. Denn dann geht (14) über in

$$\omega^{(0)2} m_k u_{kx}^{(0)} + \Delta \sum_{k'} \sum_y \begin{bmatrix} k k' \\ x y \end{bmatrix} u_{k'y}^{(0)} = 0, \quad (14a)$$

wo $\begin{bmatrix} k k' \\ x y \end{bmatrix}$ das Klammersymbol (I, 23 a) bedeutet. Darin werden die Koeffizienten, also auch die $\omega_j^{(0)}$ und die $u_j^{(0)}$ von der Richtung der Welle unabhängig. Wegen der Bedingung (I, 24) für die Klammersymbole muß diese Gleichung drei linear unabhängige Lösungen $u_{kx} = a_x$ mit $\omega^{(0)2} = 0$ haben. Die anderen $3(s-1)$ Werte $\omega_j^{(0)2}$ sind von 0 verschieden, und durch Addition der Gleichungen (14a) für alle k sieht man, daß der Zellschwerpunkt ruht.

Eine Potenzreihenentwicklung der ω_j nach τ wird also die Form haben²

$$\omega_j = c_j \cdot \tau + \dots \quad (j = 1, 2, 3) \quad (16a)$$

für die *akustischen*,

$$\omega_j = \omega_j^{(0)} + \omega_j^{(1)} \tau + \dots \quad (j = 4, 5, \dots, 3s) \quad (16b)$$

für die *optischen* Schwingungen.

Die optischen Grenzfrequenzen $\omega_j^{(0)}$ brauchen nicht alle voneinander verschieden zu sein. Vielmehr wird die Anzahl verschiedener Grenzfrequenzen sich für die verschiedenen Kristallklassen von $3(s-1)$ durch Symmetriebetrachtungen auf eine kleinere Zahl einschränken lassen. Untersuchungen hierüber hat auf Grund eines Gedankens von BORN zuerst BRESTER³ angestellt; WIGNER⁴ und FOKKER⁵ haben die Ergebnisse neuerdings mit andern Methoden bestätigt (s. auch Ziff. 16, S. 653).

¹ M. BORN, ZS. f. Phys. Bd. 8, S. 390. 1922.

² Dies ist eigentlich eine Entwicklung nach der dimensionslosen Größe $\tau\sqrt{\Delta}$, die wir nur zur Abkürzung in dieser Form schreiben.

³ C. J. BRESTER, Kristallsymmetrie u. Reststrahlen. Utrecht 1923. Eine Darstellung der Symmetrieeigenschaften von Kristallgittern findet sich in dem Artikel von P. P. EWALD, ds. Handb. Bd. XXIII/2.

⁴ E. WIGNER, Göttinger Nachr. 1930, S. 133.

⁵ A. D. FOKKER, Physica Bd. 13, S. 1, 65. 1933.

Zu jeder Grenzfrequenz gehören soviel linear unabhängige Eigenvektoren erster Näherung, \mathbf{u}_{kj}^0 , als ihre Vielfachheit beträgt. Wir bezeichnen ein System linear unabhängiger Lösungen von (14a) abkürzend mit a_{kj} , wobei wir diese so normiert denken, daß

$$\sum_k m_k a_{kj}^2 = 1; \quad \sum_k m_k a_{kj} a_{kj'} = 0; \quad (j \neq j'). \quad (17)$$

Für die akustischen Schwingungen wird dabei

$$a_{kj} = \frac{i_j}{\sqrt{\sum_k m_k}}; \quad (j = 1, 2, 3),$$

wo die i_j die Einheitsvektoren in Richtung der drei Koordinatenachsen bedeuten.

Das zu diesen Eigenschwingungen mit unendlich langer Wellenlänge gehörige schwingende *elektrische Eigenmoment* ist gegeben durch

$$\mathfrak{L}_j = \frac{1}{A} \sum_k e_k a_{kj}. \quad (18)$$

Eigenschwingungen, deren Moment nicht verschwindet, nennt man gewöhnlich *aktiv* (s. Ziff. 16). Man kann nun die folgenden Glieder der Reihenentwicklung von \mathbf{u}_{kj} und ω_j nach τ nacheinander bestimmen. Bemerkenswert ist, daß dabei die mechanischen Schwingungen in der nächsten Näherung genau dasselbe Ergebnis liefern, als wenn man von der Kontinuumstheorie mit der Energiedichte (I, 22) und den Konstanten (I, 23) ausgeht. Das ist natürlich zu erwarten, denn für lange und langsam schwingende Wellen muß sich das Gitter wie ein Kontinuum verhalten. In dieser Näherung erhält man die *akustischen Schwingungsgleichungen*

$$\rho c_j^2 u_x - \sum_y u_y \sum_{x\bar{y}} [xy | \bar{x}\bar{y}] \bar{s}_x \bar{s}_y = 0 \quad (j = 1, 2, 3). \quad (19)$$

Die $[xy | \bar{x}\bar{y}]$ bedeuten darin die Elastizitätskonstanten aus (I, 27), ρ die Massendichte $\rho = \frac{1}{A} \sum_k m_k$. Die c_j sind die ersten Entwicklungskoeffizienten aus (16a). Sie haben die anschauliche Bedeutung der Grenzwerte der *Schallgeschwindigkeit für lange Wellen*

$$c_j = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\omega_j}{\tau} = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} v_j \lambda. \quad (20)$$

Die Lösbarkeitsbedingung der drei linearen homogenen Gleichungen (19) besteht wieder in dem Verschwinden ihrer Determinante. Das ergibt die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Wellenrichtung und den Konstanten, die das elastische Verhalten des Körpers bestimmen.

Für ein endliches Gitter (vgl. Ziff. 15) kann man *Normalkoordinaten* einführen¹. Sie haben die Eigenschaft, daß die kinetische und potentielle Energie, in ihnen dargestellt, in eine Summe von Quadraten zerfallen. Die verschiedenen *Normalkoordinaten* schwingen daher unabhängig voneinander wie ein System ungekoppelter harmonischer Oszillatoren. Ihre Frequenzen sind die ω_j . Es gibt soviel Normalkoordinaten, als das Gitter Freiheitsgrade besitzt, nämlich bei einem Kristall von N Zellen $3sN$ (vgl. Ziff. 15). Umgekehrt bestimmt die Angabe des Schwingungszustandes jeder Normalcoordinate vollständig den Bewegungszustand jedes Teilchens, so daß das Gitter diesem System ungekoppelter harmonischer Oszillatoren vollständig äquivalent ist.

¹ Vgl. M. BORN, Atomtheorie des festen Zustandes. Vollständige Zerlegung in unabhängige Normalkoordinaten erst von J. WALLER, Uppsala, Univ. Arsskr. 1925.

13. Schwingungen des regulären, zweiatomigen Gitters. Als Beispiel wollen wir die *Grenzfrequenzen des regulären zweiatomigen Gitters* berechnen und sie mit Hilfe der Resultate von Ziff. 10 durch andere Gittereigenschaften ausdrücken. Mit der Abkürzung (I, 45 a) ist in diesem Fall (14 a)

$$\begin{aligned}\omega^{(0)2} \frac{m_1}{\Delta} \mathfrak{U}_{1x}^{(0)} - D \mathfrak{U}_{1x}^{(0)} + D \mathfrak{U}_{2x}^{(0)} &= 0, \\ \omega^{(0)2} \frac{m_2}{\Delta} \mathfrak{U}_{2x}^{(0)} - D \mathfrak{U}_{2x}^{(0)} + D \mathfrak{U}_{1x}^{(0)} &= 0.\end{aligned}$$

Lösbarkeitsbedingung dieser Gleichungen ist das Verschwinden der Determinante der Koeffizienten. Das ergibt die Gleichung

$$m_1 m_2 \omega^{(0)4} - \Delta (m_1 + m_2) D \omega^{(0)2} = 0.$$

Wie zu erwarten, finden wir eine Lösung $\omega^{(0)} = 0$, den elastischen Eigenschwingungen entsprechend. Die andere Lösung ist

$$\omega^{(0)2} = D \left(\frac{\Delta}{m_1} + \frac{\Delta}{m_2} \right).$$

Für die zugehörigen Amplituden ergibt sich

$$\frac{\mathfrak{U}_{1x}^{(0)}}{\mathfrak{U}_{2x}^{(0)}} = - \frac{m_2}{m_1}.$$

Ebenso wie beim eindimensionalen Gitter besteht also die Grenzschiwingung in einer Schwingung der beiden einfachen Gitter gegeneinander. Die Lösung ist dreifach entartet. Als *normierte Eigenvektoren* können wir wählen

$$\alpha_{1j} = \sqrt{\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}} \cdot \frac{i_j}{m_1}, \quad \alpha_{2j} = - \sqrt{\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}} \cdot \frac{i_j}{m_2}; \quad j = 1, 2, 3, \quad (21)$$

wo die i_j Einheitsvektoren in Richtung der drei Koordinatenachsen bedeuten. Das elektrische Moment wird

$$\mathfrak{L}_j = \frac{e}{\Delta} \sqrt{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}} \cdot i_j. \quad (21a)$$

Die Größe D läßt sich mit Hilfe von (I, 49) und (I, 51) oder auch mit Benutzung von (I, 54) ausdrücken; damit wird

$$\omega^{(0)2} = \frac{e^2}{\Delta} \frac{c_{12} - c_{44}}{e_{14}^2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) = \frac{e^2}{\Delta} \frac{4\pi}{\varepsilon - \varepsilon_0} \frac{c_{12}}{c_{44}} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right). \quad (22)$$

Ist außerdem im Kristall noch jeder Gitterpunkt Symmetriezentrum, so daß $c_{12} = c_{44}$, so wird

$$\omega^{(0)2} = \frac{e^2}{\Delta} \frac{4\pi}{\varepsilon - \varepsilon_0} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right). \quad (23)$$

Diese Formel wurde zuerst an einem speziellen Gittermodell von DEHLINGER¹, später allgemein von BORN² abgeleitet. Auch für dreiatomige reguläre Gitter, in denen je zwei Atome, etwa die mit der Masse m_2 , gleich sind und die Ladungen $e_1 = 2e$, $e_2 = e_3 = -e$ betragen, ist die einzige Frequenz, die ein elektrisches Moment hat, gegeben durch

$$\omega^{(0)2} = \frac{2e^2}{\Delta} \frac{4\pi}{\varepsilon - \varepsilon_0} \left(\frac{2}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right). \quad (23a)$$

Es ist zweckmäßig, für die numerische Berechnung dieser Beziehung zu direkt beobachtbaren Größen überzugehen. Um für zwei- und dreiatomige Gitter

¹ W. DEHLINGER, Phys. ZS. Bd. 15, S. 276. 1914; Diss. München 1915.

² M. BORN, Berl. Ber. 1918, S. 604; Phys. ZS. Bd. 19, S. 539. 1918.

gleichzeitig rechnen zu können, sei die Größe p gleich 1 für zweiatomige, 2 für dreiatomige Gitter. Es ist $e = z \cdot \frac{F}{N}$, wo z die Wertigkeit des Ions, N die LOSCHMIDTSche Zahl pro Mol und F die aus der Elektrolyse bekannte Äquivalentladung des Mols bedeuten. Außerdem führen wir die Atomgewichte der Ionen $M_1 = m_1 N$, $M_2 = m_2 N$ und die Dichte $\rho = \frac{M_1 + pM_2}{N \cdot A}$ ein. Schließlich rechnen wir die Frequenz um auf die zugehörige Vakuumwellenlänge $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$ (c Lichtgeschwindigkeit). Dann ergibt sich

$$\lambda^2 = \frac{\pi c^2}{F^2 z^2} (\varepsilon - \varepsilon_0) \frac{M_1 \cdot M_2}{p \cdot \rho}. \quad (24)$$

Der Zahlenfaktor dieses Ausdrucks ist

$$\frac{\pi c^2}{F^2} = 3,38 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ g}.$$

Will man diese Beziehung am experimentellen Material prüfen, so ist die am ungenauesten bekannte Größe die Dielektrizitätskonstante ε . Daher enthält Tabelle 1 die nach (24) aus den beobachteten Eigenfrequenzen von BARNES¹ berechneten Werte von $\varepsilon - \varepsilon_0$ und ε . In Anbetracht der großen Verschiedenheit der experimentellen² ε -Werte ist die Übereinstimmung nicht schlecht.

Tabelle 1.
Berechnung der Dielektrizitätskonstanten aus den Eigenschwingungen.

Substanz	Eigenschwingungen (μ)	$\varepsilon - \varepsilon_0$	ε_0	ε ber.	ε beobachtet nach ³				
					LANDOLT-BÖRNSTEIN	KYROPOULOS	SCHUPP	ERRERA	STEULMANN
LiF . .	32,6	6,20	1,92	8,1	—	10,0	—	9,2	—
NaF . .	40,6	3,10	1,74	4,8	—	6,0	—	4,9	—
NaCl . .	61,1	2,94	2,33	5,3	5,6	6,36	5,6	5,77	—
NaBr . .	74,7	1,95	2,70	4,7	—	6,39	—	5,99	6,1
NaJ . .	85,5	2,72	2,96	5,7	—	—	—	6,60	6,15
KCl . .	70,7	2,12	2,17	4,3	4,75	4,94	4,54	4,76	4,51
KBr . .	88,3	2,03	2,35	4,4	4,61	4,87	—	4,78	4,6
KJ . . .	102,0	1,94	2,65	4,6	5,2	5,58	—	4,94	5,2
RbCl . .	84,8	1,95	2,18	4,1	4,6	4,95	4,68	5,20	—
RbBr . .	114,0	1,65	2,34	4,0	—	4,87	—	4,70	—
RbJ . .	129,5	1,62	2,59	4,2	—	5,58	—	4,81	—

Außerdem enthält Spalte 3 von Tabelle 4 (S. 657) noch einmal die aus den ε -Werten des Landolt-Börnstein berechneten Wellenlängen.

14. Erzwungene Schwingungen. Nach der Untersuchung der freien Schwingungen eines Gitters müssen wir jetzt die Bewegungen studieren, die ein Gitter unter dem Einfluß zeitlich veränderlicher Kräfte ausführt. Da sich alle Kräfte in Fourierreihen zerlegen lassen, genügt es hierfür, den Fall zu betrachten, daß die einwirkende Kraft eine ebene Welle ist. Die Kraft auf verschiedene Teilchen der Zelle wird im allgemeinen verschieden sein. Wir machen daher für die *auf das Gitterteilchen k , l einwirkende Kraft* den Ansatz

$$\mathfrak{F}_k^l = \mathfrak{R}_k e^{-i\omega t} \cdot e^{i\tau(\mathfrak{r}_k^l)}. \quad (25)$$

Die *Bewegungsgleichung* lautet³

$$m_k \ddot{u}_k^l - \mathfrak{R}_k^l = \mathfrak{F}_k^l. \quad (26)$$

¹ R. B. BARNES, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 723. 1932.

² S. KYROPOULOS, ZS. f. Phys. Bd. 63, S. 849. 1930; P. SCHUPP, ebenda Bd. 75, S. 84. 1932; J. ERRERA, ZS. f. Elektrochem. 1930, Nr. 9, S. 818; G. STEULMANN, ZS. f. Phys. Bd. 77, S. 114. 1932.

³ S. hierzu die Fußnote 1, S. 642, Ziff. 12.

\mathfrak{R}_k^i ist durch (12) gegeben. Wir machen für die u_k^i wieder den Ansatz (13) und erhalten zur Bestimmung der Schwingungsamplituden ein System von Gleichungen

$$\omega^2 m_k u_{kx} + \sum_{k'} \sum_y \left[\begin{array}{c} k k' \\ x y \end{array} \right] u_{k'y} = -\mathfrak{B}_{kx}. \quad (27)$$

Das sind die zu den homogenen Gleichungen (14) gehörigen inhomogenen.

Eine explizite Lösung dieses Gleichungssystems anzugeben, ist wieder unmöglich. Wir werden uns also auf den Fall beschränken müssen, daß $\tau = 2\pi/\lambda$ klein ist gegen den reziproken Gitterabstand, also die Wellenlänge groß gegen die Lineardimensionen einer Zelle. Für das optische Verhalten eines Kristalls im sichtbaren Licht wird diese Annäherung auch völlig genügen. Es liegt dann nahe, u_k nach Potenzen von τ zu entwickeln,

$$u_k = u_k^{(0)} + \tau u_k^{(1)} + \tau^2 u_k^{(2)} + \dots$$

Man erhält so zur Bestimmung der Schwingungsamplituden ein System von Näherungsgleichungen, die man auflösen kann, sobald man die Lösungen der entsprechenden homogenen Gleichungen (Ziff. 12) kennt. Wenn $\omega_j^{(0)}$ die ersten Glieder der Entwicklung (16) der Eigenfrequenzen nach Potenzen von τ bedeuten, a_{kj} die nach (17) normierten Eigenvektoren der ersten Näherung für die Lösung der homogenen Gleichungen, so kann man mit ihrer Hilfe die ersten Näherungen von u_k ausdrücken. Man erhält

$$u_k^{(1)} = \sum_j \frac{a_{kj}}{\omega_j^{(0)2} - \omega^2} \cdot \sum_{k'} \mathfrak{B}_{k'} a_{k'j}, \quad (28a)$$

$$u_k^{(2)} = i \sum_{jj'} \frac{a_{kj} (\mathfrak{R}_{jj'})}{(\omega_j^{(0)2} - \omega^2) \cdot (\omega_{j'}^{(0)2} - \omega^2)} \cdot \sum_{k'} \mathfrak{B}_{k'} a_{k'j}. \quad (28b)$$

Darin bedeutet $\mathfrak{R}_{jj'}$ eine gewisse Vektorfunktion der normierten Eigenschwingungen

$$\mathfrak{R}_{jj'} = - \sum_{k k'} \sum_l v_{kk'}^l \sum_{xy} (\varphi_{kk'}^l)_{xy} a_{k'jx} a_{kj'y} \quad (29)$$

mit

$$\mathfrak{R}_{jj'} = -\mathfrak{R}_{j'j}. \quad (29a)$$

Man verifiziert Gleichung (28a) leicht durch Einsetzen in (27) für $\tau = 0$, d. h. $\left[\begin{array}{c} k k' \\ x y \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} k k' \\ x y \end{array} \right]$, wenn man die Orthogonalitäts- und Normierungsrelationen (17) berücksichtigt.

In den Nennern von (28a) treten als Resonanzstellen nur die Grenzfrequenzen auf; d. h. eine Erregung von unendlich langer Wellenlänge steht unter den gemachten Voraussetzungen (rein harmonische Kopplung der Gitterteilchen) nur mit den Grenzschwingungen in Wechselwirkung. Diese Tatsache kann man auch auf Grund des auf S. 643 bewiesenen Satzes verstehen, daß das elektrische Moment der Volumeneinheit bei allen freien Schwingungen [Ziff. 12 (13)] den Wert Null hat, außer für die Grenzschwingungen $\tau = 0$.

An den Resonanzstellen selbst wird die Amplitude (28a) unendlich. Dies rührt jedoch nur von einer zu großen Idealisierung her, die darin besteht, daß die Dämpfung vernachlässigt ist; denn jede Art von Dämpfung der Schwingungen bewirkt, daß die Amplituden auch bei Resonanz endlich bleiben. Die anharmonische Kopplung der Eigenschwingungen untereinander wirkt wie eine solche Dämpfung. Die Theorie dieses Vorganges ist von PAULI¹ gegeben (Ziff. 35) und

¹ W. PAULI, Verh. d. D. Phys. Ges. (3), Bd. 6, S. 10. 1925; s. auch R. PEIERLS, Ann. d. Phys. Bd. 3, S. 1055. 1929.

von BORN und BLACKMAN¹ zur Erklärung des Auftretens von Nebenmaxima in der Umgebung der Resonanzstellen verfeinert worden (Ziff. 35). Die Amplituden zweiter Näherung (28b) haben den Faktor $i = e^{i\pi/2}$, der besagt, daß diese Glieder zweiter Ordnung gegen die erster Ordnung in τ eine Phasenverschiebung von $\pi/2$ haben. Hierauf beruht das natürliche optische Drehungsvermögen der Kristalle (Ziff. 21).

In derselben Weise kann man fortfahren und die folgenden Näherungen bestimmen. Für die Anwendung in der Optik sind sie bisher nicht in Betracht gekommen. Nur H. A. LORENTZ² hat schon 1878 darauf aufmerksam gemacht, daß die Glieder höherer Ordnung neuartige optische Erscheinungen geben müßten. Danach würde z. B. ein kubischer Kristall nicht mehr als isotrop anzusehen sein.

15. Das Verteilungsgesetz der Eigenschwingungen. Für die Lehre von der spezifischen Wärme genügt es nicht, die Eigenschwingungen für den Grenzfall unendlich langer Wellen zu kennen, sondern man muß wissen, wieviele Eigenfrequenzen in jedem beliebigen Frequenzintervall liegen; oder, anders ausgedrückt, wie viele der ungekoppelten Oszillatoren, aus denen das Gitter besteht, ihre Frequenz in einem Bereich ν bis $\nu + d\nu$ haben.

Diese Frage hat nur für den endlichen Kristall einen Sinn, denn beim unendlichen Gitter ist die Anzahl der Schwingungen jedes Bereichs, falls sie nicht 0 ist, unendlich. Beim endlichen Gitter aber ergeben sich Schwierigkeiten bei der Berücksichtigung der Randbedingungen. Für große Kristalle wird ihr Einfluß allerdings gering, und WEYL hat bewiesen, daß die asymptotische Verteilung der Eigenschwingungen für große Körper von deren Form unabhängig ist. Darauf stützen sich die folgenden Berechnungen.

Wir wählen die Randbedingung in entsprechender Weise wie beim eindimensionalen Gitter (Ziff. 11). Der Kristall möge aus $N = n^3$ Zellen bestehen und in seiner Gestalt der einzelnen Zelle ähnlich sein, so daß seine Kanten durch die Vektoren $n\alpha_1, n\alpha_2, n\alpha_3$ gegeben sind. Wiederholt man dies Gebilde mit Einschluß seiner Bewegungsformen nach allen Seiten, so erhält man ein unendliches Gitter, das infolge seiner Periodizitätseigenschaften nur die $3N$ Freiheitsgrade des endlichen Gitters hat. Die Forderung der *Periodizität* der fortschreitenden Wellen dieses Gitters mit den räumlichen Perioden $n\alpha_1, n\alpha_2, n\alpha_3$ besagt, daß

$$\varphi_i = \tau(\xi \alpha_i) = \frac{2\pi}{n} p_i \quad (i = 1, 2, 3) \quad (30)$$

ist. Die zur Abkürzung eingeführten φ_i nennt man die *Phasenkomponenten*; die drei φ_i bestimmen eindeutig die Wellenlänge und Richtung der Welle. Im eindimensionalen Gitter ist in der Bezeichnungsweise von Ziffer 11 $\varphi = 2a\tau$.

Wie beim eindimensionalen Gitter näher ausgeführt wurde, erhält man schon alle möglichen Eigenschwingungen, wenn man die φ_i einschränkt auf den Bereich (s. auch Ziff. 12, (13b))

$$-\pi \leq \varphi_i \leq \pi,$$

also die p nur alle Werte zwischen $-\frac{n}{2}$ und $\frac{n}{2}$ durchlaufen läßt. Für λ bedeutet dies und Bedingung (30)

$$\lambda = \frac{n}{p_i} (\xi \alpha_i), \quad \lambda > 2 (\xi \alpha_i).$$

Die Punkte $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$ liegen innerhalb des Würfels mit der Kantenlänge 2π überall gleich dicht, sie bilden dort ein kubisches Gitter mit dem Gitterabstand $2\pi/n$.

¹ M. BORN u. M. BLACKMAN, ZS. f. Phys. Bd. 82, S. 551. 1933.

² H. A. LORENTZ, Verh. d. Akad. van Wetensch. te Amsterdam 1878 Bd. 30, S. 362. 1921.

Entsprechend den $3s$ Eigenschwingungen einer Zelle gehören zu jedem Punkt des Phasenraumes $3s$ Frequenzen ω_j (vgl. Ziff. 12). Von jeder liegen im Volumelement des Phasenraumes $d\varphi = d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3$, unabhängig von dessen Lage, stets gleichviel Frequenzen¹

$$dz = \frac{N}{(2\pi)^3} d\varphi. \quad (31)$$

Um die Verteilung der Eigenschwingungen in der Frequenzskala zu übersehen, muß man die ω_j in ihrer Abhängigkeit von den φ_i wirklich kennen und dann die φ_i rückwärts durch die Richtung und Frequenz der Welle ausdrücken. Das gelingt in erster Näherung unter Benutzung der Potenzreihenentwicklung (16). Für die optischen Gitterschwingungen kann man, namentlich bei wesentlich verschiedenen Massen, in erster Näherung die Abhängigkeit der Frequenz von τ und ξ vernachlässigen und einsetzen $\omega_j = \omega_j^{(0)}$, $j = (4, 5, \dots, 3s)$. Auf jede dieser Frequenzen entfallen dann N Eigenschwingungen. Strenggenommen haben die $\omega_j^{(0)}$ natürlich nur die Bedeutung eines Häufungspunktes der N in gewisser Weise in der Frequenzskala verteilten Schwingungen. Bei den elastischen Schwingungen mit verschwindender Grenzfrequenz ist dies offenbar nicht mehr möglich. DEBYE² hatte aber schon vor der Ausbildung aller dieser Gedankengänge gezeigt, daß man zu guten Resultaten für die Abzählung der Eigenschwingungen kommt, wenn man den Kristall einfach als ein Kontinuum behandelt. Wir wollen hier die DEBYESchen Gedankengänge für die akustischen Schwingungen in der Sprache der Gittertheorie durchführen.

Man ersetzt die φ_i in (31) rückwärts durch τ und ξ . Das entspricht dem Übergang von rechtwinkligen zu Polarkoordinaten; man erhält

$$d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3 = \Delta \tau^2 d\tau d\Omega.$$

Darin bedeutet Δ die Determinante der a_{1x} , also das Zellenvolumen, $d\Omega$ das Oberflächenelement der Einheitskugel. Indem man über diese integriert und $N\Delta$ durch das Volumen V des Kristalls ersetzt, erhält man

$$dz = \frac{V}{(2\pi)^3} \tau^2 d\tau d\Omega \quad (31a)$$

für die Anzahl akustischer Schwingungen jeder Art, deren τ im Bereich $d\tau$ und deren Wellenrichtung im Raumwinkel $d\Omega$ liegt. Wir führen nun die Integration anstatt über den Würfel über die inhaltsgleiche Kugel aus, deren Radius $\bar{\tau}$ sich aus der Bedingung $\int dz = N$ zu

$$\bar{\tau} = 2\pi \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\Delta}} \quad (32)$$

bestimmt. Das entspricht einer Einschränkung auf Wellenlängen größer als $\lambda = \delta \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}}$, wo $\delta = \sqrt[3]{\Delta}$ die Gitterkonstante ist.

Benutzt man nun die erste Näherung der Potenzreihenentwicklung (16a) für die Abhängigkeit der ν von τ

$$\tau = \frac{\omega}{c_j} = \frac{2\pi\nu}{c_j},$$

so wird

$$dz = \frac{V}{c_j^3} \nu^2 d\nu d\Omega. \quad (33)$$

¹ Das Verteilungsgesetz ist für einfache Kristalle zuerst von BORN und v. KÁRMÁN (Phys. ZS. Bd. 14, S. 15, 65. 1913), für zweiatomige Gitter von W. DEHLINGER (ebenda Bd. 15, S. 276. 1914) aufgestellt worden. Allgemein in Borns Dynamik der Kristallgitter.

² P. P. DEBYE, Ann. d. Phys. Bd. 39, S. 789. 1912.

c_j hängt hierin noch von der Richtung ab. Die Integration über ν ist zu erstrecken bis zu einer Maximalfrequenz

$$\nu_{mj} = c_j \frac{\bar{\tau}}{2\pi} = c_j \cdot \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi A}}. \quad (32a)$$

Vernachlässigt man die Anisotropie der Schallgeschwindigkeit, so ergibt sich die *Anzahl der akustischen Schwingungen aller drei Zweige zusammen, deren Frequenz zwischen ν und $\nu + d\nu$ liegt*

$$dz = 3VF\nu^2 d\nu. \quad (34)$$

F ist folgender aus den Schallgeschwindigkeiten gebildeter Mittelwert:

$$F = \frac{1}{3} \int \left(\frac{1}{c_1^3} + \frac{1}{c_2^3} + \frac{2}{c_3^3} \right) d\Omega. \quad (35)$$

Für *isotrope Körper*, bei denen die Schallgeschwindigkeit von der Richtung unabhängig ist, wird

$$F = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right). \quad (35a)$$

c_l und c_t sind die *Geschwindigkeiten der longitudinalen und der transversalen Schallwellen*.

In (34) ist ν auf Werte beschränkt, die kleiner sind als die *Maximalfrequenz*

$$\nu_m = \sqrt[3]{\frac{3N}{VF}} = \sqrt[3]{\frac{3}{FA}}. \quad (36)$$

DEBYE erhielt Formel (34) dadurch, daß er den Kristall wie ein Kontinuum behandelte, aber die Endlichkeit der Anzahl der Freiheitsgrade dadurch berücksichtigte, daß er die Frequenzen bei der Maximalfrequenz (36) abschneidet.

16. Experimentelle Bestimmung der Grenzfrequenzen. Eine direkte Messung der Grenzschnwingungen eines Ionengitters ist durch optische Methoden möglich. Wir kommen auf die Kristalloptik in Abschnitt III zurück. Die Fortpflanzung des Lichts wird durch das Mitschwingen aller geladenen Teilchen (Elektronen und Kerne) bedingt. Bei schnell schwingendem Licht (etwa vom Sichtbaren an) kann man die Kerne als ruhend annehmen; die Einwirkung des Lichts betrifft dann nur die Elektronenhüllen der einzelnen Atome oder Ionen im Gitter. Früher hat man die klassische Mechanik auf diesen Vorgang angewandt, indem man die Elektronen als quasielastisch gebunden ansah. Man weiß heute, daß dies nicht erlaubt ist, daß vielmehr diese Vorgänge quantenmäßig behandelt werden müssen (s. auch ds. Handb., Artikel R. DE L. KRONIG, Ziff. 17). Man kann aber formal den Einfluß des Lichtfeldes \mathcal{E} auf jedes Ion beschreiben, indem man das von \mathcal{E} erzeugte Moment $\mathfrak{p} = \alpha \mathcal{E}$ setzt (bzw. eine entsprechende Verallgemeinerung für anisotrope Teilchen vornimmt, ausführlich in Abschnitt VI, Ziff. 47 behandelt), wo α die *Polarisierbarkeit* (allgemein: Polarisierbarkeits-tensor) heißt. Bei langsamen Schwingungen im Ultraroten kann man annehmen, daß die Veränderung der Deformierbarkeit der Gitterzelle als Ganzes der Kernbewegungen instantan folgt und in erster Näherung linear von den Kernverrückungen abhängt. Handelt es sich insbesondere um einen polaren Kristall, der aus Ionen aufgebaut ist, so kommt es also für die Lichtfortpflanzung auf die Schwingungen der Ionen als Ganze an, die man in grober Näherung als starr betrachten kann. In diesem Bereich werden daher nach (28a) die Grenzfrequenzen der Ionenschwingungen Resonanzstellen sein. Dort wird das Licht in besonders hohem Maße absorbiert, und der Brechungsindex verhält sich anomal. Daher kann man durch Messung des *Absorptions- oder Reflexionsvermögens* eines Kristalls im Ultraroten die Lage seiner Grenzfrequenzen feststellen. Ein zweites Verfahren hierzu beruht auf dem *Ramaneffekt*, von dem wir später sprechen werden.

Wir behandeln jetzt die Hauptzüge der Ultrarotspektren hinsichtlich der spektralen Lage und Intensität der Absorptionsstellen.

Man kann bei den ultraroten Spektren der Kristalle deutlich zwei Gruppen unterscheiden. Eine kurzwellige Gruppe ($\lambda = 3 \mu$ bis 15μ) ist namentlich von SCHÄFER und SCHUBERT¹ genauer untersucht worden. Sie ist nicht für das Gitter charakteristisch, sondern beruht auf Schwingungen der einzelnen Atome innerhalb der Radikationen, etwa der CO_3^- - oder der SO_4^- -Gruppe. Denn die Bindung innerhalb dieser Radikationen ist, wie ja eben die Lage der Frequenzen zeigt, so viel stärker als die im Gitter, daß die Eigenschwingungen der Gruppe durch den Einbau in das Gitter praktisch nicht verändert werden. Diese Frequenzen sind also eine Eigenschaft des betreffenden Ions und werden auch beim Übergang in ein anderes Salz nicht wesentlich geändert; sie bleiben häufig sogar in der Lösung erhalten. Wir geben hier (Abb. 9) als Beispiel die Absorption des CO_3^- -Ions (im Verbands FeCO_3), und zwar nicht nur im natürlichen, sondern auch im polarisierten Licht. Die dabei in Erscheinung tretenden Intensitätsverhältnisse besprechen wir weiter unten.

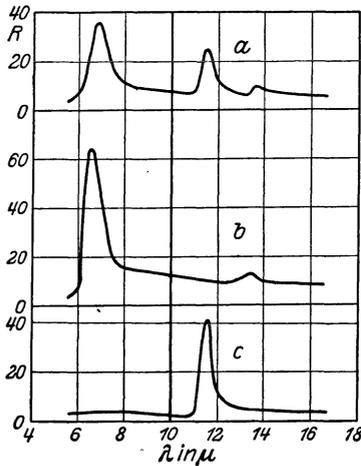


Abb. 9. Ultrarote Absorption des CO_3^- -Ions in FeCO_3 von natürlichem (a) und polarisiertem Licht (b: \perp Achse, ordentlicher Strahl; c: \parallel Achse, außerordentlicher Strahl).

Die zweite Gruppe von Eigenfrequenzen beruht auf den Schwingungen der ganzen Ionen gegeneinander. Diese Absorptionen gehen in der Lösung des Salzes verloren. In reinen Koordinationsgittern von Atomionen können offenbar nur diese Frequenzen auftreten.

Die Frequenzen dieser eigentlichen Gitterschwingungen liegen im äußersten Ultrarot ($\lambda = 20$ bis 150μ). Lange Zeit konnten sie nur durch die sog. Reststrahlmethode von RUBENS erreicht werden, d. h. durch die Methode wiederholter Reflexion ultraroten Lichts an Kristallobertflächen, bei der wegen der selektiven Reflexion der Eigenfrequenzen schließlich nur

Licht der Eigenfrequenz übrigbleibt. Dieses Gebiet ist namentlich von RUBENS² und seinen Mitarbeitern erforscht worden.

Die Optik lehrt aber, daß die maximal reflektierte Frequenz nicht genau identisch ist mit der maximal absorbierten, also der Eigenfrequenz. Vielmehr tritt eine kleine Verschiebung auf, die von der Intensität der Absorption der Linie abhängt. FÖRSTERLING³ hat diesen Unterschied für reguläre Gitter, die zwei Atome oder drei Atome, von denen zwei identisch sind, in einer Zelle enthalten, berechnet. Bezeichnet man mit λ_0 bzw. λ_R die zur Eigenfrequenz $\omega^{(0)}$ bzw. zur Reststrahlfrequenz zugehörige Wellenlänge, so lautet die FÖRSTERLING'sche Formel

$$\frac{1}{\lambda_0^2} = \frac{1}{\lambda_R^2} - \frac{F^2}{2\pi c^2} \cdot \frac{\rho Z^2 \epsilon_0}{M_1 M_2 \epsilon_0} \quad (37)$$

¹ Für Literatur siehe C. SCHÄFER u. F. MATOSI, Das ultrarote Spektrum. Berlin: Julius Springer 1930.

² Die wichtigsten Abhandlungen sind: H. RUBENS u. E. F. NICHOLS, Wied. Ann. Bd. 60, S. 45. 1897; H. RUBENS u. E. ASCHINKINASS, ebenda Bd. 65, S. 253. 1899; Bd. 67, S. 459. 1899; H. RUBENS u. H. HOLLNAGEL, Phil. Mag. Bd. 19, S. 761. 1910; H. RUBENS, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 13, S. 102. 1911; H. RUBENS u. G. HERTZ, Berl. Ber. 1912, S. 256; H. RUBENS, ebenda 1913, S. 513; H. RUBENS u. H. V. WARTENBERG, ebenda 1914, S. 169; H. RUBENS, ebenda 1915, S. 4; 1916, S. 1280; TH. LIEBISCH u. H. RUBENS, ebenda 1919, S. 198 u. 876.

³ K. FÖRSTERLING, Ann. d. Phys. Bd. 61, S. 577. 1920.

Die Bezeichnungen sind die gleichen wie in Ziff. 13. Spalte 4 von Tabelle 4 (S. 657) enthält die von RUBENS gemessenen Reststrahlwellenlängen, Spalte 5 die daraus nach FÖRSTERLING berechneten λ_0 . Abb. 10 gibt eine der typischen Kurven von LIEBISCH und RUBENS¹ wieder. Aufgetragen ist das Reflexionsvermögen gegen die Wellenlänge, und zwar bezieht sich die Kurve *b* auf den außerordentlichen, *a* auf den ordentlichen Strahl. Die Intensitätsverhältnisse werden sogleich besprochen.

Neuerdings ist es auch gelungen, so dünne Schichten von Kristallen herzustellen, daß man die eigentlichen Absorptionsmaxima beobachten kann². Wir haben die so direkt bestimmten Eigenfrequenzen, umgerechnet auf Vakuumwellenlängen, in Spalte 1 von Tabelle 1, S. 647, wiedergegeben.

Wir kommen nun zur Besprechung der Intensitäts- und der damit verknüpften Polarisationsverhältnisse; es ist anschaulich klar und wird durch die Rechnungen von Ziff. 18 belegt, daß die Intensität einer Absorptionslinie dem Quadrat der Komponente des elektrischen Moments in der Schwingungsrichtung proportional ist. Es werden also nur solche Schwingungen in Absorption auftreten, bei denen das zugehörige Moment nicht verschwindet; diese werden gewöhnlich ultrarotaktiv oder kurz *aktiv* genannt (s. Ziff. 12; eine bedenkliche Bezeichnung, da das Wort optische Aktivität von je her auch für das natürliche Drehungsvermögen von Kristallen gebraucht wird.) Um zu entscheiden, ob eine bestimmte Eigenschwingung ein von Null verschiedenes Moment hat oder nicht, ist es vielfach

nicht nötig, die Mechanik des Systems vollständig zu übersehen; es folgt vielmehr bereits aus den Symmetrieeigenschaften, und zwar aus denen des Molekül- oder Radikations für die kurzwellige und denen des ganzen Kristalls für die langwellige Absorption. Die systematische Untersuchung dieser Zusammenhänge ist nach einem Gedanken von BORN zuerst von BRESTER³ ausgeführt, später von WIGNER⁴ durch gruppentheoretische Methoden vereinfacht worden (s. hierzu auch die Artikel: R. DE L. KRONIG, Ziff. 17; K. F. HERZFELD, Ziff. 58). Wir haben bereits oben darauf hingewiesen, daß man das Verschwinden des Moments für alle Kristallschwingungen endlicher Wellenlänge (ausgenommen die Röntgenstrahlen) auffassen kann als Folge der Symmetrieeigenschaft: „Invarianz des Gitters bei Translation“.

Außer dieser Invarianz besitzen die Gitter im allgemeinen noch andere Deckoperationen; dasselbe gilt für die einzelnen Molekülonen im Gitterverbande. Es handelt sich dabei, wie schon gesagt, um Drehungen, Spiegelungen und ihre Zusammensetzungen. Durch ihre Untersuchung kann man ohne genaue Kenntnis

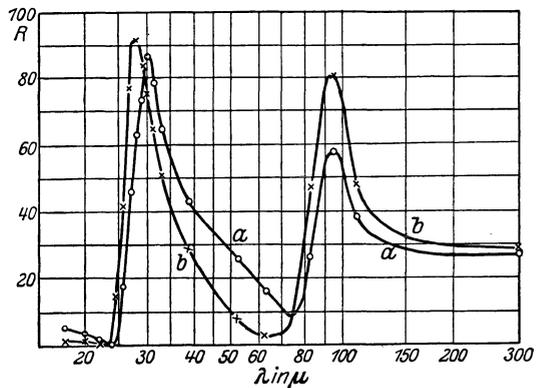


Abb. 10. Reststrahlen von CaCO_3 , *a* ordentlicher, *b* außerordentlicher Strahl.

Außer dieser Invarianz besitzen die Gitter im allgemeinen noch andere Deckoperationen; dasselbe gilt für die einzelnen Molekülonen im Gitterverbande. Es handelt sich dabei, wie schon gesagt, um Drehungen, Spiegelungen und ihre Zusammensetzungen. Durch ihre Untersuchung kann man ohne genaue Kenntnis

¹ TH. LIEBISCH u. H. RUBENS, Berl. Ber. 1919, S. 198.

² O. REINKOBER, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 437. 1926; M. CZERNY, ebenda Bd. 65, S. 600. 1930; R. B. BARNES, ebenda Bd. 75, S. 723. 1932.

³ C. J. BRESTER, in Göttingen ausgeführte Utrechter Dissertation, Kristallsymmetrie und Reststrahlen, 1923.

⁴ E. WIGNER, Göttinger Nachr. 1930, S. 133. Eine anschauliche Ableitung gibt A. D. FOKKER, Physica Bd. 13, S. 1, 65. 1933.

der Einzelheiten der Kräfte im Modell entscheiden, wann zu einer Verrückung der Teilchen des Molekülions bzw. der Elementarzelle des Gitters ein elektrisches Moment gehört. Für mehratomige Moleküle sind solche Untersuchungen von DENNISON¹ und PLACZEK² durchgeführt worden (mit Anwendung nicht nur auf das Ultrarotspektrum, sondern hauptsächlich auf den Ramaneffekt, s. unten). Bei Gittern sind die betreffenden Überlegungen ähnlich und nur dadurch etwas verwickelter, weil mehr Symmetrieelemente auftreten können als bei den endlichen Punktsystemen (z. B. zueinander parallele Spiegelebenen oder Symmetrieachsen).

Die experimentelle Untersuchung der Absorption von Molekülionen im gelösten Zustand liefert nur solche Eigenschaften ihres Baues, die sich bei Mittelung über alle Raumrichtungen nicht aufheben. Schärfere Kriterien aber ergibt die Untersuchung der Molekülionen in einem Kristallverbande, wo sie in bestimmten Orientierungen gegen die Kristallachsen eingebaut sind. Die Untersuchung mit polarisiertem Licht erlaubt hier eine Zuordnung der Reflexionsmaxima zu den Eigenschwingungen; denn wenn der elektrische Lichtvektor senkrecht auf den Schwingungsvektor einer Eigenfrequenz steht, so wird diese im Spektrum der betr. Polarisationsrichtung ausfallen.

Als Beispiel hierfür besprechen wir kurz das CO_3 -Radikal im Kristallverbande des FeCO_3 (s. Abb. 9), bzw. im CaCO_3 (s. Abb. 10). Die einfachste Annahme ist, daß die drei O-Atome ein gleichseitiges Dreieck um das C-Atom als Zentrum bilden. Die Ebene dieses Dreiecks muß dann senkrecht zur Kristallachse stehen (s. Abb. 16, S. 714). Die BRESTERsche Theorie liefert für das CO_3 -Molekülion zwei ultrarote aktive Schwingungen mit dem Moment in der Dreiecksebene und eine mit dem Moment senkrecht zu dieser Ebene in genauer Übereinstimmung mit Abb. 9b und c (hierzu kommen noch andere ultrarotinactive Schwingungen, die beim Ramaneffekt auftreten, s. unten). Für einen Kristall wie CaCO_3 kommen hierzu noch zwei Schwingungen parallel zur Achse (außerordentlicher Strahl) und drei senkrecht zur Achse (ordentlicher Strahl). Abb. 10 zeigt für jeden Strahl zwei deutlich ausgeprägte Maxima; jedoch scheint beim ordentlichen Strahl ein drittes in der Gegend von 50μ angedeutet zu sein.

Neuerdings ist als Methode zur Analyse von Molekülionen und heteropolaren Gittern der *Ramaneffekt*³ mit großem Erfolg angewandt worden (s. hierzu den Artikel: K. F. HERZFELD, Ziff. 59). Übrigens ist die Entdeckung dieses Effekts gleichzeitig und unabhängig von LANDSBERG und MANDELSTAM⁴ gerade an Kristallen erfolgt. Wir gehen ganz kurz auf den Grundgedanken ein. Es handelt sich dabei um das Streulicht, das bei seitlicher Beobachtung eines durch ein Medium hindurchtretenden monochromatischen Strahles beobachtet wird. Dieses besteht außer dem Tyndall- oder Rayleighstreulicht, das mit dem primären gleiche Frequenz hat, in Strahlen von abweichender Frequenz. Die meisten dieser Frequenzen sind langwelliger als das Primärlicht; doch treten ganz schwach auch kurzwelligere, sog. *Anti-STOKESsche Linien* auf. Vom Standpunkt der extremen Quantentheorie ist der Prozeß nach SMEKAL⁵ so zu beschreiben: Ein Lichtquant $h\nu$ wird am unangeregten Atom reflektiert, gibt dabei die Anregungsenergie $h\nu_0$ an das Atom ab und fliegt daher mit der kleineren Energie $h(\nu - \nu_0)$ weiter. In

¹ D. M. DENNISON, Rev. of Mod. Phys. Bd. 3, S. 280. 1931.

² G. PLACZEK, ZS. f. Phys. Bd. 70, S. 84. 1931; Leipziger Vortr. 1931, S. 71. 1931 (dort auch ausführliche Literaturzusammenstellung); s. auch G. PLACZEK u. E. TELLER, ZS. f. Phys. Bd. 81, S. 209. 1933.

³ C. V. RAMAN u. K. S. KRISHNAN, Nature Bd. 121, S. 501. 1928. Zusammenfassende Darstellung s. K. W. F. KOHLRAUSCH, Der Smekal-Ramaneffekt. Berlin 1931.

⁴ G. LANDSBERG u. E. MANDELSTAM, Nature Bd. 16, S. 557, 772. 1928.

⁵ A. SMEKAL, Naturwissensch. Bd. 11, S. 873. 1923.

selteneren Fällen trifft das Lichtquant aber auch auf ein angeregtes Atom und entzieht ihm beim Zusammenstoß die Energie $h\nu_0$, so daß es mit der größeren Energie $h(\nu + \nu_0)$ weiterfliegt. Hier interessiert uns der Fall, wo es sich bei der Anregungsenergie $h\nu_0$ um die Schwingungsenergie von Ionen handelt. Liegt das primäre Licht im Sichtbaren, so ist $h\nu_0$ außerordentlich klein gegen $h\nu$. Man kann dann den Vorgang nach CABANNES und ROCARD¹ auch rein klassisch beschreiben, und zwar folgendermaßen: Wegen der Langsamkeit der Ionenbewegung gegen die Elektronenbewegung kann man die Geschwindigkeit der Ionen außer acht lassen. Dann ist die Polarisierbarkeit des Atomsystems als Funktion der Lagen (nicht der Geschwindigkeiten) der Kerne anzusehen. Da die einzelnen Kernschwingungen willkürliche Phasen haben, d. h. inkohärent sind, kann man jede für sich betrachten. Sei ω_0 eine Eigenschwingung der Kerne, so kann man also näherungsweise für die Polarisierbarkeit ansetzen²

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos(\omega_0 t + \varphi).$$

Führt man dies in den Ausdruck für das Moment $p = \alpha \mathcal{E} = \alpha \mathcal{E}_0 \cos(\omega t + \varphi)$ ein, so erhält man

$$p = \alpha_0 \mathcal{E}_0 \cos \omega t + \frac{\alpha_1}{2} \mathcal{E}_0 [\cos\{(\omega + \omega_0)t + \varphi\} + \cos\{(\omega - \omega_0)t - \varphi\}].$$

Es treten also im Streulicht neben der Primärfrequenz ω die Kombinationsfrequenzen $\omega \pm \omega_0$ auf in Übereinstimmung mit der Theorie von SMEKAL und der Entdeckung von RAMAN. Man kann daher durch Beobachtung des Streulichts ebenfalls ultrarote Eigenschwingungen bestimmen. (Übrigens auch ultrarote Rotationsfrequenzen; über das Auftreten von Molekülrotationen im Gitterverband s. die Artikel von R. DE L. KRONIG, Ziff. 17 und K. F. HERZFELD, Ziff. 35). Auch hier ist zur Entwirrung des empirischen Beobachtungsmaterials, das sich in kurzer Zeit ungeheuer angehäuft hat³, die Betrachtung der Symmetrieeigenschaften von größtem Nutzen. Dabei ist der wichtigste Punkt der, daß beim Ramaneffekt oft gerade solche Frequenzen auftreten, die im Ultrarotspektrum fehlen und umgekehrt. Als Beispiel betrachten wir wieder das CO_3 -Radikal im CaCO_3 -Gitter. Dieses hat außer den oben angeführten ultrarotaktiven Schwingungen noch andere, vor allem die sog. „totalsymmetrische Pulsation“, bei der die Konfiguration sich selbst ähnlich bleibt, so daß keine Verringerung der Symmetrie eintritt. Gerade bei dieser Schwingung wird eine starke Änderung der Polarisierbarkeit zu erwarten sein; und in der Tat tritt diese Frequenz im Ramanspektrum auf. Außerdem hat das CO_3 -Molekülion noch entartete Schwingungen, die ebenfalls mit einer Änderung der Polarisierbarkeit verknüpft sind und im Ramanspektrum erscheinen.

Es gibt aber umgekehrt auch ultrarote Schwingungen, die im Ramanspektrum nicht auftreten, z. B. alle solchen, bei denen die Schwingung zu irgendeinem Symmetrieelement antisymmetrisch ist. (Der Grund ist kurz der, daß bei diesen Schwingungen das Polarisierbarkeitsellipsoid schon nach einer halben Periode in seine ursprüngliche Lage wiederkehrt; es kann also nicht der Grundton, sondern höchstens nur der erste Oberton im Ramanspektrum erscheinen.) Es sei noch erwähnt, daß bei einem Ionengitter von NaCl- oder CsCl-Typus keine Gitterschwingung mit einer linearen Polarisierbarkeitsänderung verknüpft ist und folglich bei diesen kein Ramaneffekt zu erwarten ist. In der Tat wird das ver-

¹ J. CABANNES, C. R. Bd. 186, S. 1714. 1928; J. CABANNES u. Y. ROCARD, Journ. de Phys. Bd. 10, S. 52. 1929.

² Siehe auch M. BORN, Optik S. 392. Berlin 1933.

³ Zusammenstellung des empirischen Materials bei K. M. F. KOHLRAUSCH, Der Smekal-Ramaneffekt.

schobene Streulicht außerordentlich schwach und entspricht der doppelten Grenzfrequenz, d. h. einem Oberton¹ (herrührend von quadratischen Gliedern in der Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von den Kernkoordinaten).

17. Zusammenhang der Eigenschwingungen mit anderen Kristalleigenschaften. Außer der in Ziff. 13 aus der exakten Gittertheorie für reguläre Kristalle abgeleiteten Beziehung zwischen Eigenfrequenz und Dielektrizitätskonstante gibt es noch einige Dimensionsformeln, die die Eigenfrequenzen mit anderen Kristalleigenschaften verknüpfen. Als erster hat MADELUNG² einen Zusammenhang der Reststrahlfrequenz mit den elastischen Eigenschaften der Kristalle erkannt. Er ersetzte ursprünglich den Kristall durch ein elastisches Kontinuum und trug seinem atomaren Bau nur dadurch Rechnung, daß er von allen möglichen (elastischen) Schwingungen diejenige als die kürzeste annahm, deren halbe Wellenlänge gleich dem Abstand zweier Atome ist. Die so berechnete Maximalfrequenz hielt er für die Reststrahlfrequenz. MADELUNG leitete aber bald dieselben Beziehungen auch aus rein gittertheoretischen Vorstellungen ab. Schon 1910, vor der Ausbildung einer Atomtheorie der Kristalle, schloß er aus der Natur der Reststrahlen, daß nicht die Moleküle, sondern die elektrisch geladenen Atome, d. h. die Ionen als die eigentlichen Bausteine der Kristalle aufzufassen seien, und gab schon damals für das Steinsalz den Gitterbau an, wie er später durch die Röntgenmessungen bestätigt wurde, indem er die Ecken eines kubischen Gitters abwechselnd mit positiven und negativen Ionen besetzte. Die zwischenatomaren Kräfte stellte er sich als elastische Stäbchen vor. MADELUNG berechnete die Frequenz der Schwingung aller positiven Ionen gegen alle negativen und erhielt für die entsprechende Vakuumwellenlänge

$$\lambda = C \cdot \kappa^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{2}} \rho^{\frac{1}{3}}. \quad (38)$$

Darin bedeutet ρ die Dichte, M setzt sich aus den Atomgewichten M_1 und M_2 der beiden Ionenarten folgendermaßen zusammen

$$M = \frac{(M_1 M_2)^{\frac{2}{3}}}{(M_1 + M_2)^{\frac{1}{3}}}. \quad (38a)$$

C bedeutet eine Konstante, κ eine gewisse lineare Verbindung der Elastizitätskonstanten; C und κ fallen verschieden aus je nach der Modellvorstellung, die man sich von elastischen Kräften macht. Darum verzichtet MADELUNG auf eine exakte Begründung und betrachtet seine Beziehung nur als Dimensionsformel. Wenn man annimmt, daß in Gittern derselben Art die entsprechenden Elastizitätskonstanten ähnlich sind,

Tabelle 2. Prüfung der MADELUNGschen Formel.

Substanz	Kompressibilität $\kappa \cdot 10^{12}$ CGS	Dichte	$C \cdot 10^{-3}$ cm sec ⁻¹
NaCl	4,16	2,17	1,38
KCl	5,64	1,98	1,26
RbCl	7,40	2,76	1,18
KBr	6,60	2,76	1,25
KJ	8,54	3,11	1,30

kann man jede lineare Verbindung aus ihnen durch jede andere und einen konstanten Faktor ausdrücken. Man setzt darum für κ zweckmäßig die am genauesten gemessene Kompressibilität ein³. MADELUNG bestimmte die Kon-

stante C aus der Reststrahlfrequenz des Steinsalzes. Wir haben zur Prüfung der Beziehung in Tabelle 2 die Konstante C für einige Kristalle aus den Messungen von BARNES zusammengestellt. Ihr Mittelwert \bar{C} beträgt $1,27 \cdot 10^3$ cm sec⁻¹.

¹ E. FERMI u. F. RASETTI, ZS. f. Phys. Bd. 71, S. 689. 1931.

² E. MADELUNG, Göttinger Nachr. 1909, S. 100; 1910, S. 43; Phys. ZS. Bd. 11, S. 898. 1910.

³ Die Kompressibilitäten sind der Arbeit von M. BORN und J. E. MAYER (ZS. f. Phys. Bd. 71, S. 1. 1932) entnommen.

Die mit diesem Wert \bar{C} berechneten Wellenlängen befinden sich in Spalte 1 von Tabelle 4. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Die MADELUNGSche Formel folgt auch aus der strengen Gittertheorie, wenn man nur spezielle Annahmen über die Konstante D aus Ziff. 10 macht.

Unabhängig von MADELUNG hat auch EINSTEIN¹, angeregt durch ähnliche Überlegungen SUTHERLANDS², dieselbe Gleichung für einatomige Stoffe abgeleitet. M bedeutet dann einfach das Molekulargewicht des betreffenden Stoffes.

Einen anderen Zusammenhang zwischen der Reststrahlfrequenz und der Schmelztemperatur T stellte LINDEMANN³ fest (vgl. Beitrag von HERZFELD, Ziff. 115). Er nahm an, daß ein Körper schmilzt, wenn benachbarte Atome bei der Wärmebewegung zusammenstoßen. Daraus erhielt er

$$\lambda = CM^{\frac{1}{2}}V^{\frac{1}{3}}T_s^{-\frac{1}{2}}. \quad (39)$$

Darin bedeutet M das Molekulargewicht, V das Molekularvolumen. Auch unabhängig von LINDEMANNs spezieller Vorstellung ist diese Formel nach EINSTEIN und GRÜNEISEN⁴ als Dimensionsformel richtig.

In Tabelle 3 ist aus den bekannten Eigenschwingungen und der Schmelztemperatur (nach LANDOLT-BÖRNSTEIN) die Konstante C nach (36) berechnet. Ihr Mittelwert beträgt

$$\bar{C} = 0,84 \cdot 10^{-2} \text{ grad}^{\frac{1}{2}} \text{ g}^{\frac{1}{2}}.$$

Die mit diesem Werte \bar{C} berechneten Eigenschwingungen befinden sich in Spalte 2 von Tabelle 4, wo auch noch einmal alle berechneten Wellenlängen zusammen-

Tabelle 3.
Prüfung der Lindemannformel.

Substanz	T_s (absolut)	$C \cdot 10^2 \text{ grad}^{\frac{1}{2}} \text{ g}^{\frac{1}{2}}$
NaCl	1073	1,29
KCl	1041	0,79
RbCl	990	0,69
KBr	1001	0,78
KJ	953	0,65

Tabelle 4. Zusammenstellung der berechneten Eigenschwingungen.

Substanz	1	2	3	4	5	6	7
	MADELUNG	LINDEMANN	aus $\epsilon - \epsilon_0$	Reststrahlen	FÖRSTERLING	BORN, BRODY	beob. Eigenschwingung
NaCl	67	59	72	52,0	56	61,6	61,1
KCl	71	76	88	63,4	70	74,5	70,7
RbCl	91	100	98	73,8	80	—	84,8
NaBr	75	84	72	∞ 53	—	71,4	74,4
KBr	89	100	98	81,5	89	88	88,3
NaJ	85	117	98	—	—	84,6	85,5
KJ	100	130	122	94,0	103	108,3	102

gestellt sind. Spalte 6 von Tabelle 4 enthält zum Vergleich die nach der strengen Gittertheorie von BORN und BRODY⁵ gefundenen Werte.

III. Optik.

18. Lichtwellen. In diesem Kapitel soll das Verhalten eines Gitters untersucht werden, auf das eine ebene elektromagnetische Lichtwelle einwirkt. Eine strenge Behandlung dieser Vorgänge erfordert die Anwendung der modernen

¹ A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. Bd. 34, S. 170. 1911; Bd. 35, S. 679. 1911.

² W. SUTHERLAND, Phil. Mag. Bd. 20, S. 657. 1910.

³ F. A. LINDEMANN, Phys. ZS. Bd. 11, S. 609. 1910.

⁴ E. GRÜNEISEN, Ann. d. Phys. Bd. 39, S. 257. 1912.

⁵ M. BORN u. E. BRODY, ZS. f. Phys. Bd. 11, S. 327. 1922.

Quantenmechanik. Man findet eine solche in dem Beitrag von KRONIG¹ kurz ausgeführt; und zwar unter Berücksichtigung des Vorhandenseins freier Elektronen, wie sie in Metallen anzunehmen sind. Hier soll die *Optik nichtleitender Kristalle* auf klassischer Grundlage behandelt werden. Daß dies bis zu gewissen Grenzen erlaubt ist, läßt sich natürlich nur aus der allgemeinen quantenmechanischen Theorie rechtfertigen, die von WENTZEL² auf das Problem der Kristalloptik angewandt worden ist. Sie liefert ganz allgemein das Ergebnis, daß sich beliebige Systeme von Elektronen und Kernen gegenüber schwachen elektromagnetischen Wechselfeldern so verhalten, wie Systeme harmonischer Oszillatoren oder quasielastisch gebundener Teilchen, nur mit einer Modifikation: Die Ladung e und die Masse m des „virtuellen“ Oszillators treten in den Formeln immer in der Verbindung e^2/m auf; man hat dann jedesmal statt dessen $f e^2/m$ zu schreiben, wo f der *Stärkefaktor* des Resonators heißt und ebenso wie die Frequenz eine charakteristische Konstante des Oszillators ist³. Mit dieser Modifikation läßt sich dann die Optik mit den klassischen Methoden durchführen, wenn man die virtuellen Oszillatoren als gegeben ansieht. WENTZEL hat in der genannten Arbeit im einzelnen gezeigt, daß dies auch bei Berücksichtigung der elektrostatischen und elektromagnetischen Koppelungen zwischen den in den Gitterpunkten sitzenden Teilchen zutrifft, solange man sich auf die niedrigste Näherung der Störungsrechnung (Dipolwirkungen) beschränkt; erst wenn man höhere Näherungen (Austausch-, Quadrupolwirkungen) berücksichtigt, könnten Abweichungen vom klassischen Modell entstehen⁴. Allerdings ist die Menge der virtuellen Oszillatoren außerordentlich groß; jedem Quantensprung des Systems mit nichtverschwindender Übergangswahrscheinlichkeit (Stärkefaktor $f \neq 0$) entspricht ein Oszillator. Die Frage, wie die Eigenschaften (Frequenz ν und Stärkefaktor f) aus der Atom- oder Ionenstruktur (Kernladung, Elektronenzahl) zu berechnen sind, soll hier außer Betracht bleiben; wir nehmen sie einfach als gegeben an. Wichtig ist aber die Bemerkung, daß die den Kernschwingungen entsprechenden virtuellen Oszillatoren nach dem BOHRschen Korrespondenzprinzip sich mit dem klassischen Modell der Kernschwingung in großer Näherung decken. Insbesondere ist für die einzelnen linear unabhängigen Schwingungen im Ultraroten der Stärkefaktor $f = 1$ zu setzen, oder wenn mehrere solche gekoppelt sind, so sind die Stärkefaktoren nach der klassischen Mechanik berechenbar. Man kann ferner, wie wir es in den vorangehenden Ziffern getan haben, die Beziehungen der ultraroten Schwingungen zu anderen Kristalleigenschaften nach der klassischen Mechanik behandeln.

Das Modell, das wir hier der Kristalloptik zugrunde legen, ist also folgendes: Die Gitterbausteine sind harmonisch gebundene elektrische Oszillatoren. Für die Darstellung der sichtbaren und ultravioletten Schwingungen hat man diese als virtuell anzusehen, d. h. die wahre Elektronenladung mit dem Faktor \sqrt{f} zu versehen; für die Darstellung der ultraroten Schwingungen hat man die wahren Ionenladungen zu nehmen (starre Ionen mit effektiver Ladung).

Unter diesen Annahmen, die später (Abschn. VIII) noch etwas verallgemeinert werden sollen, ergeben sich dann ohne Zusatzhypothesen alle optischen Eigenschaften von Kristallen, insbesondere die Doppelbrechung und die natürliche Aktivität (Drehung der Polarisationssebene, Gyration)⁵.

¹ R. DE L. KRONIG, vgl. d. Handb. Kap. 2.

² G. WENTZEL, Helv. Phys. Acta Bd. 6, S. 89. 1933.

³ Näheres s. M. BORN, Optik, Kap. VIII. Berlin 1933. f kann positiv und negativ sein; im letzteren Falle spricht man von „negativer Dispersion“. Diese ist experimentell von H. KOPFERMANN und R. LADENBURG (ZS. f. Phys. Bd. 65, S. 167. 1930) nachgewiesen worden.

⁴ Daher sind die auf klassischer Grundlage entwickelten Theorien der optischen Aktivität (s. Ziff. 21) nicht ganz befriedigend.

⁵ S. hierzu die in Anm. 1, S. 665, gemachte Einschränkung.

Die einfachste Art, diese Aufgabe anzufassen, besteht darin, daß man in der gewöhnlichen elektromagnetischen Lichttheorie MAXWELLS, die mit stetig zusammenhängenden Stoffen rechnet, diejenigen Größen, die von den besonderen Eigenschaften der Körper abhängen, im wesentlichen also den elektrischen Verschiebungsvektor, mit Hilfe der Gittertheorie bestimmt. Der Weg besteht also in einer Vermengung von Molekular- und Kontinuumsphysik: Man berechnet die stofflichen Eigenschaften aus der Annahme eines atomaren Baus der Kristalle, vernachlässigt dann aber gerade diesen atomaren Bau und entnimmt den Zusammenhang der elektrischen und magnetischen Bestimmungsstücke mit den optischen Eigenschaften der Kristalle der MAXWELLSchen Kontinuumstheorie. Eine strenge, rein gittertheoretische Methode ist von EWALD¹ entwickelt worden. Dabei treten neuartige mathematische Schwierigkeiten auf (elektromagnetische Gitterpotentiale), die eine besondere Behandlung erfordern. Da außerdem die elementare Methode durch die strengere bestätigt und nur quantitativ ergänzt wird, soll diese im letzten Abschnitt (Ziff. 58) nachgeholt werden.

Die MAXWELLSchen Feldgleichungen lauten für einen Isolator

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{rot} \mathfrak{H} &= \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{D}}, \\ \operatorname{rot} \mathfrak{E} &= -\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{B}}, \end{aligned} \right\} \quad (1a)$$

und beim Fehlen von Raumdichten gelten die skalaren Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{div} \mathfrak{D} &= 0, \\ \operatorname{div} \mathfrak{B} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (1b)$$

Dabei bedeuten, wie üblich, \mathfrak{E} die elektrische, \mathfrak{H} die magnetische Feldstärke, \mathfrak{D} die elektrische, \mathfrak{B} die magnetische Verschiebung, c die Lichtgeschwindigkeit.

Für einen nicht merklich magnetisierbaren Körper ist

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{D} &= \mathfrak{E} + 4\pi \mathfrak{P}, \\ \mathfrak{B} &= \mathfrak{H} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

zu setzen, wobei \mathfrak{P} das elektrische Moment der Volumeneinheit ist. Wenn man aus den vier Gleichungen (1a) und (1b) \mathfrak{D} , \mathfrak{H} und \mathfrak{B} eliminiert, so erhält man eine Beziehung zwischen \mathfrak{E} und \mathfrak{P}

$$\frac{1}{c^2} \ddot{\mathfrak{P}} - \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathfrak{P} = \frac{1}{4\pi} \left(\Delta \mathfrak{E} - \frac{1}{c^2} \ddot{\mathfrak{E}} \right). \quad (3)$$

Für ebene Wellen, in denen alle Vektoren proportional $e^{-i\omega t} e^{i\tau(\hat{s}r)}$ sind, geht (3) über in

$$\mathfrak{P} - n^2 \hat{s}(\hat{s} \mathfrak{P}) = \frac{1}{4\pi} \mathfrak{E} (n^2 - 1), \quad (4)$$

wo

$$n = \frac{\tau c}{\omega} = \frac{c}{\nu \lambda} \quad (5)$$

den Brechungsindex bedeutet. Wenn das elektrische Wechselfeld und das dadurch erzeugte elektrische Moment bekannt sind, kann man aus Gleichung (4) den Brechungsindex in seiner Abhängigkeit von Bestimmungsstücken des Gitters und der auffallenden Welle bestimmen und beherrscht damit das optische Verhalten des Kristalls.

Es kommt also darauf an, das elektrische Moment \mathfrak{P} aus den Amplituden der Gitterteilchen in der erzwungenen Schwingung zu berechnen, die das elektrische Wechselfeld erzeugt. Nach unseren Annahmen, daß der Kristall optisch

¹ P. P. EWALD, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 1, 117. 1916.

wie ein Gitter aus elektrischen Resonatoren verschiedener effektiver Ladung e_k besteht, können wir die Formeln aus Ziff. 14 für die durch das Lichtfeld erzeugten Verrückungen benutzen. Versteht man unter \mathfrak{E} die Amplitude der elektrischen Welle, so ist die im Gitterpunkt wirkende Kraft durch Gleichung (II, 25) gegeben, wenn man darin

$$\mathfrak{R}_k = e_k \mathfrak{E} \quad (6)$$

setzt. Sie erzeugt die durch Gleichung (II, 28) bestimmten Verrückungen. Aus ihnen läßt sich die Amplitude des Momentes pro Volumeneinheit zu

$$\mathfrak{P} = \frac{1}{\Delta} \sum_k e_k \mathfrak{U}_k$$

berechnen. Die Ausschläge \mathfrak{U}_k sind lineare Funktionen des Feldes \mathfrak{E} .

Durch Gleichung (II, 18) ist jeder optischen Eigenschwingung ein elektrisches Eigenmoment \mathfrak{L}_j zugeordnet worden. Mit ihrer Hilfe kann man das vom Lichtfeld erregte elektrische Moment ausdrücken. Man erhält bis auf Glieder zweiter und höherer Ordnung in τ

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}^{(0)} + \mathfrak{P}^{(1)}, \quad (7)$$

$$\mathfrak{P}^{(0)} = \Delta \sum_j \frac{\mathfrak{L}_j (\mathfrak{E} \mathfrak{L}_j)}{\omega_j^{(0)2} - \omega^2}, \quad (7a)$$

$$\mathfrak{P}^{(1)} = i\tau \Delta \sum_{jj'} \frac{(\mathfrak{R}_{jj'}) \mathfrak{L}_j (\mathfrak{E} \mathfrak{L}_{j'})}{(\omega_j^{(0)2} - \omega^2) \cdot (\omega_{j'}^{(0)2} - \omega^2)}. \quad (7b)$$

Dabei sind die $\omega_j^{(0)}$ die Grenzfrequenzen für $\tau = 0$ ($\lambda = \infty$) aller virtuellen Resonatoren und \mathfrak{L}_j die zugehörigen Eigenmomente, gebildet mit den effektiven Ladungen; sie enthalten also die Resonatorenstärken f . Diejenigen, bei denen $\mathfrak{L}_j \neq 0$ ist, sind allein optisch wirksam oder, wie wir in Ziff. 17 gesagt haben, aktiv.

Damit ist der gittertheoretische Teil der Aufgabe gelöst. Indem man die Ausdrücke (7) in Gleichung (2) einsetzt, erhält man den elektrischen Verschiebungsvektor. Die Glieder erster Ordnung ergeben

$$\mathfrak{D}_x^{(0)} = \mathfrak{E}_x + 4\pi \mathfrak{P}_x^{(0)} = \varepsilon_{11} \mathfrak{E}_x + \varepsilon_{12} \mathfrak{E}_y + \varepsilon_{13} \mathfrak{E}_z. \quad (8)$$

Die darin eingeführten sechs Größen

$$\varepsilon_{11} = 1 + 4\pi \Delta \sum_j \frac{\mathfrak{L}_{jx}^2}{\omega_j^{(0)2} - \omega^2}, \quad \dots, \quad \varepsilon_{23} = 4\pi \Delta \sum_j \frac{\mathfrak{L}_{jy} \mathfrak{L}_{jz}}{\omega_j^{(0)2} - \omega^2}, \quad \dots \quad (9)$$

sind die Komponenten eines Tensors und heißen die *optischen Dielektrizitätskonstanten*. Sie gehen für unendlich lange Schwingungszeiten in die gewöhnlichen elektrostatischen Dielektrizitätskonstanten über (I, 39). Sie unterscheiden sich von ihnen infolge der Resonanzerscheinungen in der Umgebung der Eigenschwingungen.

Indem man das durch $\mathfrak{D}_x^{(0)}$, $\mathfrak{D}_y^{(0)}$ und $\mathfrak{D}_z^{(0)}$ bestimmte Ellipsoid auf die Hauptachsen transformiert, kann man es stets erreichen, daß die ε_{ik} für $i \neq k$ verschwinden und erhält statt (8)

$$\mathfrak{D}_x^{(0)} = \varepsilon_1 \mathfrak{E}_x, \quad \mathfrak{D}_y^{(0)} = \varepsilon_2 \mathfrak{E}_y, \quad \mathfrak{D}_z^{(0)} = \varepsilon_3 \mathfrak{E}_z, \quad (8a)$$

wo

$$\varepsilon_1 = 1 + 4\pi \Delta \sum_j \frac{\mathfrak{L}_{jx}^2}{\omega_j^{(0)2} - \omega^2} \quad (9a)$$

ist. Die Konstanten des so transformierten Koordinatensystems heißen die *Hauptdielektrizitätskonstanten*. Bei Kristallen mit geringer Symmetrie (ohne drei

aufeinander senkrechte Symmetrieachsen) hängt die Lage der Hauptachsen noch von der Frequenz ω ab. Man bezeichnet diese Erscheinung als *Dispersion der Achsen*.

Der Ausdruck (7b) für $\mathfrak{P}^{(1)}$ läßt sich leicht umformen in

$$\mathfrak{P}^{(1)} = i(\mathfrak{E} \times \mathfrak{G}). \quad (7b')$$

Dabei bedeutet \mathfrak{G} den Vektor

$$\mathfrak{G} = 2\pi\tau\Delta \sum_{jj'} \frac{(\mathfrak{s}\mathfrak{R}_{jj'}) \cdot (\mathfrak{Q}_j \times \mathfrak{Q}_{j'})}{(\omega_j^{(0)2} - \omega^2) \cdot (\omega_{j'}^{(0)2} - \omega^2)}. \quad (10)$$

Man nennt \mathfrak{G} die *Gyration*. Somit wird die gesamte dielektrische Erregung, bezogen auf elektrische Hauptachsen,

$$\mathfrak{D}_x = \varepsilon_1 \mathfrak{E}_x + i(\mathfrak{E} \times \mathfrak{G})_x. \quad (8b)$$

Der erste Bestandteil ergibt die *gewöhnliche Doppelbrechung*, der zweite die *optische Aktivität*.

19. Doppelbrechung. Wegen einer vollständigen Entwicklung des optischen Verhaltens der Kristalle muß auf die ausführlichen Darstellungen der beschreibenden Kristallphysik¹ verwiesen werden. Hier soll auf diese Erscheinungen nur so weit eingegangen werden, wie nötig ist, zu erkennen, daß die gesamte formale Kristalloptik sich aus den Formeln (8b), (9a), (10) ergibt.

Wir gehen aus von der ersten Näherung, den Gliedern nullter Ordnung in τ ,

$$\mathfrak{D}_x = \varepsilon_1 \mathfrak{E}_x. \quad (8a)$$

Der Vektor \mathfrak{D} , gewöhnlich als *Lichtvektor* bezeichnet, steht senkrecht auf der Fortpflanzungsrichtung der Welle; denn aus $\text{div}\mathfrak{D} = 0$ folgt für eine ebene Welle

$$(\mathfrak{D}\mathfrak{s}) = (\mathfrak{E} + 4\pi\mathfrak{P})\mathfrak{s}. \quad (11)$$

Man kann nun eine Beziehung zwischen dem Brechungsindex n , den ε_k und der Wellenrichtung \mathfrak{s} allein aufstellen. Denn wegen der letzten Gleichung läßt sich (4) umformen in

$$\mathfrak{D} = n^2(\mathfrak{E} - \mathfrak{s}(\mathfrak{s}\mathfrak{E})), \quad (12)$$

und dies ist wegen (8a) äquivalent mit

$$\mathfrak{D}_x \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon_1} \right) = -\mathfrak{s}_x(\mathfrak{s}\mathfrak{E}). \quad (12a)$$

Daraus erhält man, unter nochmaliger Benutzung von (11), das *FRESNELSche Gesetz*

$$\frac{\mathfrak{s}_x^2}{n^2 - \frac{1}{\varepsilon_1}} + \frac{\mathfrak{s}_y^2}{n^2 - \frac{1}{\varepsilon_2}} + \frac{\mathfrak{s}_z^2}{n^2 - \frac{1}{\varepsilon_3}} = 0. \quad (13)$$

Das ist eine quadratische Bestimmungsgleichung für n^2 , und damit für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in einer bestimmten Richtung $c_n = c/n$.

$$\left. \begin{aligned} n^4(\varepsilon_1 \mathfrak{s}_x^2 + \varepsilon_2 \mathfrak{s}_y^2 + \varepsilon_3 \mathfrak{s}_z^2) - n^2[\varepsilon_2 \varepsilon_3 (\mathfrak{s}_y^2 + \mathfrak{s}_z^2) + \varepsilon_3 \varepsilon_1 (\mathfrak{s}_z^2 + \mathfrak{s}_x^2)] \\ + \varepsilon_1 \varepsilon_2 (\mathfrak{s}_x^2 + \mathfrak{s}_y^2) + \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3 = 0. \end{aligned} \right\} \quad (13a)$$

Im allgemeinen hat diese Gleichung zwei Wurzeln n' und n'' ; in einer beliebigen Richtung pflanzen sich also zwei Wellen mit verschiedener Geschwindigkeit fort; man hat *Doppelbrechung*.

¹ Namentlich F. PÖCKELS, Lehrbuch der Kristalloptik. Berlin u. Leipzig 1906. Ferner M. BORN, Optik, Berlin 1933.

Die zu verschiedenen Werten n' und n'' gehörigen Lichtvektoren \mathfrak{D}' und \mathfrak{D}'' sind aufeinander senkrecht. Man sieht dies, wenn man Gleichung (12a) für \mathfrak{D}'_x und für \mathfrak{D}''_x aufschreibt, mit \mathfrak{D}''_x bzw. \mathfrak{D}'_x multipliziert,

$$\mathfrak{D}''_x \mathfrak{D}'_x \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{\varepsilon_1} \right) = -\mathfrak{D}'_x \hat{s}_x (\hat{s} \mathfrak{E}), \quad \mathfrak{D}'_x \mathfrak{D}''_x \left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{\varepsilon_1} \right) = -\mathfrak{D}'_x \hat{s}_x (\hat{s} \mathfrak{E}),$$

dann beide Gleichungen voneinander abzieht und über die Komponenten summiert. Wegen (11) erhält man

$$\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right) (\mathfrak{D}' \mathfrak{D}'') = 0 \quad (14)$$

und daraus folgt für $n' \neq n''$ die Orthogonalität von \mathfrak{D}' und \mathfrak{D}'' .

Sind alle drei ε voneinander verschieden, so gibt es zwei Richtungen, für die n' gleich n'' wird. Man nennt sie die *optischen Achsen* und den Kristall *optisch zweiachsig*. Sind zwei der ε einander gleich, so bezeichnet man die Achse, der das dritte, verschiedene ε entspricht, als optische Achse und nennt den Kristall *optisch einachsig*.

Nur dann kann in keiner Richtung eine Doppelbrechung auftreten, wenn alle ε einander gleich sind. Dies ist für *reguläre Kristalle* der Fall; man erhält dann nur *eine optische Dielektrizitätskonstante*

$$n^2 = \varepsilon = 1 + \frac{4\pi}{3} \Delta \sum_j \frac{\mathfrak{Q}_j^2}{\omega_j^{(0)2} - \omega^2}. \quad (15)$$

Da die im vorigen Kapitel berechneten Eigenfrequenzen der Kristalle weit im Ultraroten liegen, wird sich auch ihr Einfluß auf die Doppelbrechung wesentlich erst dort bemerkbar machen. Die Doppelbrechung im Sichtbaren beruht auf Schwingungen innerhalb der Atome, oder auch auf Schwingungen, die zwar für das Gitter charakteristisch sind, aber doch auf dem Aufbau der Gitterteilchen aus Elektronen beruhen (vgl. die nächste Ziffer).

20. Dispersion. Die Gleichung (15) läßt die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Frequenz des auffallenden Lichtes, die *Dispersion*, erkennen. Wenn die auftreffende Welle mit einer Eigenschwingung zusammenfällt, tritt Resonanz ein. Der Brechungsindex zeigt an dieser Stelle ein scharfes Maximum. Hierauf beruhen die in Ziff. 16 angegebenen Methoden zur Bestimmung der Grenzfrequenzen im Ultraroten. Der Theorie nach müßte n sogar von $+\infty$ nach $-\infty$ springen. Man sieht ja schon an (II, 28), daß bei Übereinstimmung der Frequenz der auffallenden Welle mit einer Eigenfrequenz die Amplituden im Gitter unendlich groß werden. Dieses physikalisch unmögliche Verhalten beruht auf Vernachlässigung der Dämpfung; in Wirklichkeit tritt an den Stellen nur Absorption auf, d. h. Umwandlung der Lichtenergie in Schwingungsenergie des Kristalls (s. die Bemerkung am Ende von Ziff. 15). Wir wollen im folgenden stets den Streifen in unmittelbarer Nachbarschaft einer Eigenfrequenz von der Betrachtung ausschließen. Zwischen zwei Eigenfrequenzen wächst n^2 monoton mit ω , man hat also *normale Dispersion*.

Für anisotrope Körper ist die Dispersion zwar verwickelter, aber in ihrem wesentlichen Verlauf ganz entsprechend. Für *reguläre zweiatomige Gitter* bei Vernachlässigung des Aufbaus der Ionen aus Elektronen und Kernen ergibt sich aus (15) durch Einsetzen von (21a) eine Dispersionskurve der Form

$$n^2 - 1 = 4\pi \frac{e^2}{\Delta} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \cdot \frac{1}{\omega^{(0)2} - \omega^2}. \quad (16)$$

Dieser Ausdruck stimmt genau mit der elementaren Dispersionsformel von DRUDE¹ überein, die dieser auf Grund der Annahme unabhängiger Resonatoren

¹ P. DRUDE, Ann. d. Phys. Bd. 14, S. 677. 1904.

entwickelt hat. DRUDES Überlegungen boten die erste Handhabe zur Untersuchung der Frage nach der Natur der Elementarteilchen in festen Körpern und der Art der zwischen ihnen wirksamen Kräfte; sie sind vom Standpunkt der strengen Gittertheorie nur Näherungen, doch führen die Ergebnisse der exakten Theorie nicht wesentlich über sie hinaus.

DRUDE nahm an, daß der feste Körper aus elastisch an eine Gleichgewichtslage gebundenen Teilchen besteht, die ohne Wechselwirkung schwingen können. Dann werden die Eigenmomente

$$\Omega_k^{(i)} = \frac{1}{A} \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} i_i, \quad (i = 1, 2, 3)$$

wo i_i die Einheitsvektoren nach den Koordinatenachsen bedeuten. Man erhält

$$n^2 = \varepsilon = 1 + \frac{4\pi}{A} \sum_k \frac{e_k^2}{\omega_k^{(0)2} - \omega^2}.$$

Bei diesem allgemeinen Ansatz konnte DRUDE auch die Eigenschwingungen innerhalb der einzelnen Ionen mit umfassen, die in (16) nicht enthalten sind. Bei durchsichtigen Körpern zerfallen nun die Eigenfrequenzen deutlich in zwei Gruppen, von denen die eine im Ultrarot, die andere im Ultraviolett liegt. DRUDE nahm an, daß es je eine ultrarote und eine ultraviolette Frequenz, ω_r und ω_v , gäbe, und schrieb die Dispersionsformel

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi \frac{N_r e_r^2}{m_r}}{\omega_r^2 - \omega^2} + \frac{4\pi \frac{N_v e_v^2}{m_v}}{\omega_v^2 - \omega^2}. \quad (17)$$

Darin bedeuten N_r und N_v die Anzahl der schwingungsfähigen Teilchen pro Volumeneinheit. Der erste Term entspricht dabei genau Formel (16), mit $\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$. Führt man die Vakuumwellenlänge $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$ ein, so wird

$$n^2 = \varepsilon_0 + \frac{A_r}{\lambda^2 - \lambda_r^2} + \frac{A_v}{\lambda^2 - \lambda_v^2}. \quad (17a)$$

Darin bedeutet

$$\varepsilon_0 = 1 + \frac{N_r e_r^2 \lambda_r^2}{\pi c^2 m_r} + \frac{N_v e_v^2 \lambda_v^2}{\pi c^2 m_v}$$

die statische Dielektrizitätskonstante und

$$A_r = \frac{N_r e_r^2 \lambda_r^4}{\pi c^2 m_r}, \quad A_v = \frac{N_v e_v^2 \lambda_v^4}{\pi c^2 m_v}.$$

Die Neutralität des gesamten Stoffes verlangt, daß $N_r e_r + N_v e_v = 0$ wird oder daß

$$\frac{A_r}{\lambda_v^4} \cdot \frac{m_r}{e_r} + \frac{A_v}{\lambda_r^4} \cdot \frac{m_v}{e_v} = 0.$$

A_r , A_v , λ_r und λ_v lassen sich durch Dispersionsmessungen bestimmen. Es ergab sich nun das Verhältnis $\frac{A_v}{\lambda_v^4} : \frac{A_r}{\lambda_r^4}$ von der Größenordnung 10^5 ; demnach müßte das Verhältnis $\left| \frac{m_r}{e_r} \right| : \left| \frac{m_v}{e_v} \right|$ von derselben Größenordnung sein. DRUDE schloß daraus, daß die ultraroten Eigenschwingungen auf den Bewegungen der Ionen, die ultravioletten auf denen der Elektronen beruhen. In der Tat hat das Verhältnis von Ionenmasse zu Elektronenmasse gerade die gewünschte Größenordnung.

Auf einen anderen einfachen Zusammenhang hat HABER¹ aufmerksam gemacht. Nimmt man an, daß die quasielastische Kraft für Ionen und Elektronen gleich ist, d. h. $m_r \omega_r = m_v \omega_v$, so ergibt sich

$$\frac{\lambda_r}{\lambda_v} = \sqrt{\frac{m_r}{m_v}} = 42,8 \sqrt{M},$$

wo M das Molekulargewicht bedeutet. Diese Beziehung ist von der Erfahrung gut bestätigt worden. Man erhält z. B. bei Sylvin aus $M = 74,6$ und $\lambda_r = 70,7 \mu$

berechnet $\lambda_v = 191 \text{ m}\mu$ gegen den aus der Dispersion nach kurzen Wellen extrapolierten Wert $\lambda_v = 162,5 \text{ m}\mu$. Die Gültigkeit der HABERSchen Beziehung besagt, daß in Ionengittern die Kräfte, die den Kristall zusammenhalten, wesensgleich sind mit denen, die das Elektron an den Kern binden, nämlich elektrischer Natur.

Die genaue Bestimmung der für die Dispersion im Sichtbaren maßgebenden Ultraviolett frequencies durch direkte Beobachtung der Stellen selektiver Absorption ist äußerst schwierig, da die Gesamtabsorption bereits lange vor dem Maximum so stark ist, daß mechanisch hergestellte Schichten kein Licht mehr durchlassen. Erst in neuester Zeit ist es POHL² und Mitarbeitern gelungen, für die wichtige Kristallklasse der Alkalihalogenide und einige andere Gruppen hinreichend dünne Schichten durch Aufdampfen im Vakuum herzustellen. Abb. 11 zeigt den Absorptionsverlauf für KJ; man erkennt deutlich ein oder mehrere

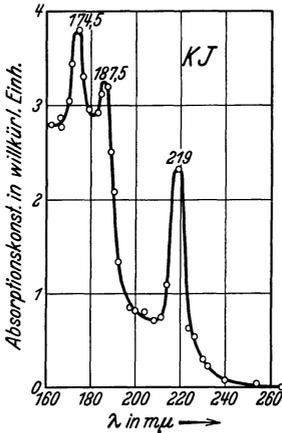


Abb. 11. Ultraviolette Absorption von KJ.

Maxima der Absorption. Diese sind für den Kristall charakteristisch, denn weder die positiven noch die negativen Ionen im freien Zustand zeigen in der Nähe

irgendwelche optische Absorption. Tabelle 5 gibt die wichtigsten dieser Eigenfrequenzen wieder. Diese Eigenerschwingungen sind sehr wahrscheinlich quantentheoretisch zu deuten durch den Energiesprung, der mit der Neutralisation eines Ionenpaares zu einem Atompaar verknüpft ist³.

Tabelle 5. Ultraviolette Eigenschwingungen der Alkalihalogenide in $\text{m}\mu$.

	Cl	Br	J
Na	155	190	229,5
K	162,5	187,5	219
Rb	167	192	222,5
Cs	163	186,5	219
Li	—	185	221

21. Optische Aktivität. Die älteren Theorien der *optischen Aktivität*⁴ waren hauptsächlich phänomenologischer Art; sie führten in die Beziehung $\mathfrak{D} = \epsilon \mathfrak{E}$ Zusatzglieder ein, durch die das rotatorische Verhalten berücksichtigt wurde. Versuche zur anschaulichen Deutung dieser Glieder operierten mit Modellen, bei denen sich die Elektronen zwangsläufig auf Schraubenlinien bewegen sollten oder dergleichen. OSEEN⁵ und BORN⁶ erkannten fast gleichzeitig und unabhängig voneinander, daß man keinen speziellen Mechanismus annehmen muß, sondern

¹ F. HABER, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 13, S. 1117. 1911.

² R. POHL u. R. HILSCH, ZS. f. Phys. Bd. 59, S. 812. 1930; A. H. PFUND, Phys. Rev. Bd. 31, S. 315. 1928.

³ Diese Deutung bot zunächst Schwierigkeiten (s. K. L. WOLF und K. F. HERZFELD, dies. Handb. XX, S. 632, und M. BORN, ZS. f. Phys. Bd. 79, S. 62. 1932). Doch sind diese von W. KLEMM (ZS. f. Phys. Bd. 81, S. 529. 1933) überwunden worden.

⁴ W. GIBBS, Sill. Journ. (3) Bd. 23, S. 460. 1882; P. DRUDE, Göttinger Nachr. 1892, S. 366; 1904, S. 1; Lehrbuch der Optik, Kap. VI. Leipzig 1900.

⁵ C. W. OSEEN, Ann. d. Phys. Bd. 48, S. 1. 1915.

⁶ M. BORN, Dynamik der Kristallgitter. Leipzig u. Berlin 1915.

daß es genügt, vorauszusetzen, daß das System hinreichend geringe Spiegelsymmetrie hat. Die beiden Theorien unterscheiden sich in zwei Grundannahmen von der DRUDESchen Dispersionstheorie. Man muß nämlich erstens die Endlichkeit der Wellenlänge berücksichtigen, was zur Folge hat, daß das Lichtfeld an zwei gleichgeladenen Teilchen mit verschiedenen Kräften angreift. Ferner muß man die Koppelung der Schwingungen der einzelnen Gitterteilchen berücksichtigen¹. Hat das Gitter eine Schraubendrehachse, die z -Achse, so werden zwei Teilchen, die in Richtung dieser Achsen gegeneinander verschoben sind, so gekoppelt sein, daß der Ausschlag des einen in der x -Richtung notwendig den Ausschlag des anderen Teilchens in der y -Richtung zur Folge hat. Dies überträgt sich auf die Lichtschwingungen und bewirkt, daß eine rechtszirkulare Welle, bei der die x -Komponente der y -Komponente in Phase voreilt, eine andere Geschwindigkeit hat als die linkszirkulare, wo sich x - und y -Komponente bezüglich der Phase umgekehrt verhalten.

Abb. 12 soll am Beispiel des Natriumchlorat zeigen, wie in einem Gitter eine schraubenförmige Anordnung seiner Bestandteile möglich ist. Betrachtet man die ClO_3 -Gruppe als einfaches Ion, so kann man sich das Natriumchloratgitter dadurch aus dem Steinsalzgitter entstanden denken, daß man die beiden Ionenarten paarweise durch die in Abb. 12 eingezeichneten Würfeldiagonalen verbindet und dann die Ionen sich um ein Sechstel ihres ursprünglichen Abstands nähern läßt. Blickt man in der Abbildung etwa in der Richtung AB , so sieht man, wie die Verbindungslinien der anderen Ionen schraubenförmig um diese Richtung liegen. Entsprechendes gilt natürlich für jede der vier Diagonalrichtungen. Man sieht also, daß die

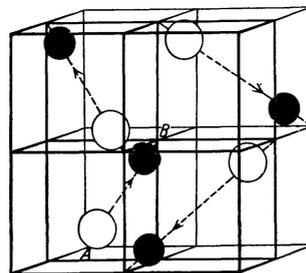


Abb. 12. Natriumchlorattypus.

optische Aktivität auf einer gewissen Unsymmetrie des Gitters beruht. VOIGT², der sich von rein phänomenologischen Gesichtspunkten aus mit dieser Erscheinung beschäftigte, erkannte als notwendige Bedingung das Fehlen eines Symmetriezentrums; Symmetrieebenen können dagegen vorkommen.

Außerdem kann, namentlich bei organischen Verbindungen, der Grund für die Drehung der Polarisationssebene schon in einer Unsymmetrie des Moleküls liegen. Solche Substanzen (wie etwa Traubenzucker) behalten diese Eigenschaft natürlich auch in ihrer Lösung. Der Anteil der optischen Aktivität, der von der Unsymmetrie des Gitters herrührt, verschwindet in der Lösung des Kristalls. Es gibt tatsächlich reguläre aktive Kristalle, die in gelöstem Zustand kein Drehungsvermögen haben (NaClO_3 , NaBrO_3), bei denen also die Aktivität eine reine Struktureigenschaft ist.

In der systematischen Gittertheorie ergibt sich die optische Aktivität ganz formal aus den in τ linearen Gliedern der erzwungenen Schwingungen des Kristalls. Daher sind die entsprechenden Rechnungen wie in Ziff. 19 mit Berücksichtigung der zweiten Näherung durchzuführen.

Allerdings ist dieser Ansatz nicht vollständig. Denn man kann zeigen, daß auch für unmagnetische Substanzen in der hier angestrebten Näherung Schwan-

¹ Vom Standpunkt der Quantenmechanik ist nach WENTZEL (s. die in Ziff. 18, S. 658, Anm. 2, zitierte Arbeit) die Benutzung eines klassischen Modells zur Darstellung der optischen Aktivität nicht ohne weiteres zulässig, da es sich dabei um „Quadrupol-Wechselwirkungen“ handelt. Die klassische Theorie kann nur ein qualitatives Bild der Erscheinungen geben.

² W. VOIGT, Drudes Ann. Bd. 69, S. 307. 1899; Göttinger Nachr. 1903, S. 155; Ann. d. Phys. Bd. 18, S. 646. 1905.

kungen des magnetischen Moments auftreten, die die Fortpflanzung des Lichtes beeinflussen. An Stelle der Gleichung $\mathfrak{B} = \mathfrak{H}$ tritt $\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + 4\pi \mathfrak{M}$, wo \mathfrak{M} das vom Lichtfeld in zweiter Näherung induzierte magnetische Moment ist. (Man kann zeigen, daß dieses von demselben Tensor g_{ik} [erklärt durch (20), s. u.] abhängt, der die zweite Näherung des elektrischen Momentes bestimmt.] Jedoch werden die Verhältnisse geometrisch sehr verwickelt. Wir werden daher hier die magnetischen Zusatzterme zur optischen Aktivität unberücksichtigt lassen, obwohl dies sicher streng nicht erlaubt ist; denn bei Gasen, wo die Rechnung infolge der Mittelbildung viel einfacher wird, läßt sich zeigen, daß durch Berücksichtigung der magnetischen Wirkungen der Drehungsparameter gerade verdoppelt wird. Die folgenden Betrachtungen sind daher mehr formaler Natur¹.

Wir gehen aus von der Gleichung

$$\mathfrak{D}_x = \varepsilon_1 \mathfrak{E}_x + i (\mathfrak{E} \times \mathfrak{G})_x \tag{8b}$$

und setzen aus ihr \mathfrak{D} in die MAXWELLSche Gleichung

$$\mathfrak{D} = n^2 \{ \mathfrak{E} - \mathfrak{s} (\mathfrak{s} \cdot \mathfrak{E}) \} \tag{12}$$

ein. Man erhält so drei lineare Gleichungen für die Komponenten von \mathfrak{E} . Das Verschwinden ihrer Determinante ergibt eine Gleichung (13 a) entsprechende quadratische Gleichung zur Bestimmung von n^2 , das jetzt außer von der Dielektrizitätskonstante noch von dem Gyrationvektor \mathfrak{G} abhängt. Sind nun n' und n'' die Lösung der ersten Näherungsgleichung (13 a), so läßt sich die neue Beziehung schreiben

$$(n^2 - n'^2)(n^2 - n''^2) = g^2. \tag{18}$$

Darin ist g , der *skalare Parameter der Gyration*, ein Korrektionsglied von der Größenordnung τ , das die Abhängigkeit der optischen Aktivität von den Bestimmungsstücken des Gitters und der Wellenrichtung zum Ausdruck bringt, nämlich

$$g = \frac{\varepsilon_1 \mathfrak{G}_x^2 + \varepsilon_2 \mathfrak{G}_y^2 + \varepsilon_3 \mathfrak{G}_z^2 - n^2 (\mathfrak{s} \times \mathfrak{G})^2}{\varepsilon_1 \mathfrak{s}_x^2 + \varepsilon_2 \mathfrak{s}_y^2 + \varepsilon_3 \mathfrak{s}_z^2}. \tag{19}$$

Man pflegt diesen Ausdruck nach VOIGT dadurch zu vereinfachen, daß man in g die Doppelbrechung vernachlässigt, also $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon = n^2$ setzt. Obwohl diese Annahme nicht dem systematischen Approximationsverfahren entspricht, genügt sie für unsere Zwecke vollkommen. Man erhält dann

$$g = (\mathfrak{s} \cdot \mathfrak{G}). \tag{19a}$$

Setzt man hier den Ausdruck (10) für \mathfrak{G} ein, so wird

$$g = g_{11} \mathfrak{s}_x^2 + g_{22} \mathfrak{s}_y^2 + g_{33} \mathfrak{s}_z^2 + 2g_{23} \mathfrak{s}_y \mathfrak{s}_z + 2g_{31} \mathfrak{s}_z \mathfrak{s}_x + 2g_{12} \mathfrak{s}_x \mathfrak{s}_y \tag{20}$$

mit

$$\left. \begin{aligned} g_{11} &= 2\pi\tau \Delta \sum_{jj'} \frac{\Re_{jj'x} (\mathfrak{L}_j \times \mathfrak{L}_{j'})_x}{(\omega_j^{(0)2} - \omega^2) \cdot (\omega_{j'}^{(0)2} - \omega^2)}, \\ g_{23} &= \pi\tau \Delta \sum_{jj'} \frac{\Re_{jj'y} (\mathfrak{L}_j \times \mathfrak{L}_{j'})_z + \Re_{jj'z} (\mathfrak{L}_j \times \mathfrak{L}_{j'})_y}{(\omega_j^{(0)2} - \omega^2) \cdot (\omega_{j'}^{(0)2} - \omega^2)}, \end{aligned} \right\} \tag{20a}$$

mit $g_{23} = g_{32}$ usw.

Für reguläre Kristalle wird $g_{11} = g_{22} = g_{33}$, $g_{23} = g_{31} = g_{12} = 0$, und g von der Wellenrichtung unabhängig,

$$g = \frac{2\pi\tau}{3} \Delta \sum_{jj'} \frac{\Re_{jj'} (\mathfrak{L}_j \times \mathfrak{L}_{j'})}{(\omega_j^{(0)2} - \omega^2) \cdot (\omega_{j'}^{(0)2} - \omega^2)}. \tag{21}$$

¹ S. hierzu die oben (S. 658, Anm. 4) gemachte Bemerkung; die Anwendung eines klassischen Modells auf die optische Aktivität ist nach WENTZEL überhaupt nicht streng zu rechtfertigen, daher lohnt es nicht, die klassische Theorie in voller Allgemeinheit durchzuführen.

Da die Kristalle dieser Klasse nicht doppelbrechend sind, würde bei fehlender Aktivität die MAXWELLSche Beziehung wie für isotrope Körper $n^2 = \varepsilon$ gelten. Bei vorhandener Aktivität tritt an ihre Stelle

$$n^2 = \varepsilon \pm g. \quad (22)$$

Das eine Vorzeichen gilt für eine rechtszirkular, das andere für eine linkszirkular polarisierte Welle. Man sieht das am einfachsten, wenn man die z -Achse in die Fortpflanzungsrichtung legt; dann wird nach (12)

$$\mathfrak{D}_x = n^2 \mathfrak{E}_x, \quad \mathfrak{D}_y = n^2 \mathfrak{E}_y, \quad \mathfrak{D}_z = 0.$$

Setzt man hiernach $\mathfrak{E}_x, \mathfrak{E}_y$ in die mit n^2 multiplizierte Gleichung (8b) ein, so wird

$$\begin{aligned} \mathfrak{D}_x (n^2 - \varepsilon) &= i (\mathfrak{D}_y \mathfrak{G}_z - n^2 \mathfrak{E}_z \mathfrak{G}_y), \\ \mathfrak{D}_y (n^2 - \varepsilon) &= i (-\mathfrak{D}_x \mathfrak{G}_z + n^2 \mathfrak{E}_z \mathfrak{G}_x). \end{aligned}$$

Daraus kann man \mathfrak{E}_z eliminieren und erhält

$$(\mathfrak{D}_x \mathfrak{G}_x + \mathfrak{D}_y \mathfrak{G}_y) (n^2 - \varepsilon) = i \mathfrak{G}_z (\mathfrak{D}_y \mathfrak{G}_x - \mathfrak{D}_x \mathfrak{G}_y).$$

Nach (22) und (19a) ist aber $n^2 - \varepsilon = \pm g = \pm (\mathfrak{E} \mathfrak{G}) = \pm \mathfrak{G}_z$, daher lautet die obige Beziehung

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{D}_x (\pm \mathfrak{G}_x + i \mathfrak{G}_y) &= \mathfrak{D}_y (i \mathfrak{G}_x \mp \mathfrak{G}_y) = \pm i \mathfrak{D}_y (\pm \mathfrak{G}_x + i \mathfrak{G}_y), \\ \mathfrak{D}_x &= \pm i \mathfrak{D}_y. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Dabei entspricht das obere Vorzeichen in (23), also die linkszirkulare Welle¹, dem oberen Vorzeichen in (22), die rechtszirkulare Welle dem unteren Vorzeichen in (22). Diese beiden Wellen pflanzen sich also mit verschiedenen Geschwindigkeiten fort, und zwar sind ihre Brechungsindizes bei kleinem g , wenn man mit \bar{n} den mittleren Brechungsindex ohne Berücksichtigung der Aktivität, $\bar{n} = \sqrt{\varepsilon}$, bezeichnet

$$n_l = \bar{n} + \frac{g}{2\bar{n}}, \quad n_r = \bar{n} - \frac{g}{2\bar{n}}.$$

Nach den bekannten FRESNELSchen Vorstellungen resultiert aus beiden zirkular polarisierten eine linear polarisierte Welle, deren Schwingungsebene sich dreht. Das spezifische Drehvermögen, d. h. die Drehung der Polarisationsebene, die eine Platte von 1 cm Dicke hervorbringt, wird

$$\varrho = \frac{\omega}{2c} (n_l - n_r) = \frac{\omega g}{2c\bar{n}} = \frac{\pi g}{\lambda \bar{n}^2}. \quad (24)$$

Für die anderen (nicht regulären, also doppelbrechenden) Kristallklassen ergibt sich, daß in der Richtung jeder optischen Achse lineares Licht eine Drehung der Polarisationsebene erfährt, die genau wieder der Formel (24) folgt, wobei jetzt aber g keine Konstante, sondern die durch (20) gegebene Richtungsfunktion ist. Für Richtungen, die nicht mit einer optischen Achse übereinstimmen, pflanzen sich zwei elliptische Schwingungen mit aufeinander senkrechten großen Achsen fort, und zwar folgen die Lagen der großen Achsen denselben Gesetzen wie die linearen Schwingungsrichtungen nichtaktiver doppelbrechender Kristalle. Die Elliptizitäten sind schon bei geringer Abweichung von der optischen Achse sehr klein.

Da g bei Vertauschung von \mathfrak{E} mit $-\mathfrak{E}$ ungeändert bleibt, ist die Erscheinung der optischen Aktivität für zwei in entgegengesetzter Richtung fortschreitende Wellen dieselbe. Die optische Aktivität verschwindet nur dann für alle Richtungen, wenn der Tensor g_{ik} Null ist.

¹ Bekanntlich nennt man Licht, bei dem der Lichtvektor eine Rechtsschraube um die Fortpflanzungsrichtung beschreibt, linkszirkular.

Die Formel (20) für den Gyrationsskalar g läßt sich durch Symmetriebetrachtungen für die verschiedenen Kristallklassen wesentlich vereinfachen. Als Beispiel wählen wir die Existenz eines Symmetriezentrums und einer Spiegelebene. Das Vorhandensein eines Symmetriezentrums bedeutet, daß bei einer Vertauschung von \tilde{s} mit $-\tilde{s}$ (d. h. entgegengesetzte Fortpflanzungsrichtung) der absolute Betrag der Drehung erhalten, jedoch sein Vorzeichen umgekehrt wird. Bei Ersetzung von \tilde{s} durch $-\tilde{s}$ ändert sich aber an der quadratischen Form von g in (20) nichts; d. h. alle g_{ik} müssen Null sein. Danach verschwindet aber die Drehung der Polarisationssebene bei Kristallen mit Symmetriezentrum. Existiert eine Symmetrieebene (z. B. yz -Ebene), so muß die Drehung in zwei zu dieser Ebene symmetrisch liegenden Punkten den gleichen Betrag, aber entgegengesetzten Sinn in bezug auf die Fortpflanzungsrichtung haben; d. h. bei Vertauschung von \tilde{s}_x mit $-\tilde{s}_x$ unter Erhaltung der beiden anderen Richtungen \tilde{s}_y und \tilde{s}_z soll sich das Vorzeichen von g ändern. Das ist der Fall, wenn außer g_{12} und g_{31} alle g_{ik} verschwinden. Es bleibt:

$$g = 2\tilde{s}_x(g_{31}\tilde{s}_z + g_{12}\tilde{s}_y).$$

Ähnliche Überlegungen lassen sich für andere Symmetriearten machen; stets reduziert sich g auf wenige Glieder.

Die Dispersion der optischen Aktivität ist in den Gleichungen (20a) für die g_{ik} mit enthalten. Die Verhältnisse sind im allgemeinen denen bei der gewöhnlichen Dispersion analog. Wesentlich ist nur, daß in den Nennern Produkte aus Ausdrücken von der Form $\omega_j^{(0)2} - \omega^2$ vorkommen. Die Glieder mit verschiedenen j und j' kann man in Partialbrüche zerlegen, also in lineare Ausdrücke in $\frac{1}{\omega_j^{(0)2} - \omega^2}$.

Außerdem kommen aber auch wegen der Glieder mit $j = j'$ quadratische Ausdrücke in $\frac{1}{\omega_j^{(0)2} - \omega^2}$ vor. Es kann also vorkommen, daß g beim Durchgang durch einen Absorptionsstreifen symmetrisch zu diesem verläuft.

Wenn man wieder zwischen ultraroten und ultravioletten Eigenschwingungen unterscheidet und statt der Frequenz die Wellenlänge im Vakuum $\lambda = 2\pi c/\omega$ einführt, erhält man eine den Formeln der gewöhnlichen Dispersionstheorie entsprechende Darstellung für das Drehvermögen

$$\varrho = \sum_r \frac{P_r \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_r^2)^2} + \frac{Q_r}{\lambda^2 - \lambda_r^2} + \sum_v \frac{P_v \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_v^2)^2} + \frac{Q_v}{\lambda^2 - \lambda_v^2}.$$

Im sichtbaren Gebiet haben erfahrungsgemäß die ultraroten Schwingungen keinen nennenswerten Einfluß. Für die Darstellung des Beobachtungsmaterials sind verschiedene Reihenentwicklungen angegeben worden. Diesbezüglich muß auf die betreffenden Darstellungen der beschreibenden Kristallphysik¹ verwiesen werden. Gesetzmäßige Beziehungen der optischen Aktivität zur chemischen Konstitution, die über die klassischen Sätze von LE BEL und VAN'T HOFF hinausgehen, sind neuerdings besonders von W. KUHN entwickelt worden (s. hierüber den Artikel von K. F. HERZFELD, Ziff. 43).

IV. Thermodynamik.

22. Klassische Theorie der Atomwärme. Im folgenden Teil soll auf die thermischen Eigenschaften der festen Körper nur insoweit eingegangen werden, als für sie der atomare Aufbau charakteristisch ist. Vom Standpunkt der Wärmelehre beschäftigen sich namentlich die Artikel von E. GRÜNEISEN, Zustand des

¹ F. POCKELS, Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig 1906.

festen Körpers, Bd. X, Kapitel 1 und E. SCHRÖDINGER, Spezifische Wärme, Bd. X, Kapitel 5, mit demselben Gegenstand. In allen Einzelheiten, auch wegen ausführlicherer Literaturangaben, muß auf diese Artikel verwiesen werden. Wir können uns darum kurz fassen.

Die kinetische Theorie der Materie führt die Wärme auf die ungeordnete Bewegung der Atome und Moleküle zurück. Die klassische Theorie gründet sich auf den *Satz von der Gleichverteilung der Energie*; nach diesem Satz hat die Energie eines Systems, wenn sie rein quadratisch von zusammen n Koordinaten und Impulsen abhängt, bei der Temperatur T im Mittel den Wert

$$n \frac{kT}{2}. \quad (1)$$

Darin bedeutet, wie üblich, T die absolute Temperatur, k die BOLTZMANNsche Konstante, die Gaskonstante bezogen auf ein Atom,

$$k = \frac{R}{N} = 1,371 \cdot 10^{-16} \text{ erg grad}^{-1},$$

wobei R die gewöhnliche Gaskonstante bezogen auf ein Mol ist, N die Anzahl der darin enthaltenen Moleküle, die LOSCHMIDT'sche Zahl.

In einem einatomigen Gas hängt die kinetische Energie jedes Atoms homogen quadratisch von seinen drei Impulsen ab. Infolgedessen ist sein gesamter Energieinhalt für ein Grammatom

$$\frac{3}{2} N k T = \frac{3}{2} R T.$$

Die *spezifische Wärme*, d. h. die Wärme, die nötig ist, das Gas um ein Grad zu erwärmen, wird

$$C_v = \frac{3}{2} R.$$

Bei festen Körpern sind die Atome nicht mehr frei, es tritt zu der kinetischen noch eine potentielle Energie, die in der bisher betrachteten Näherung eine rein quadratische Funktion der Verrückungskomponenten ist; somit hängt die Energie quadratisch von doppelt soviel Koordinaten und Impulsen zusammen ab, als die Anzahl der Freiheitsgrade beträgt. Die spezifische Wärme eines festen Körpers ist daher doppelt so groß wie die eines Gases mit der gleichen Anzahl von Atomen, nämlich

$$C_v = 3 R = 5,957 \text{ cal grad}^{-1}. \quad (2)$$

Der Index v deutet an, daß es sich um die spezifische Wärme bei konstantem Volumen handelt, die sich von der gewöhnlich gemessenen spezifischen Wärme beim konstanten Druck C_p um den Betrag¹

$$C_p - C_v = \frac{9\alpha^2 V T}{\kappa}$$

unterscheidet, wobei V das Atomvolumen, α den linearen Ausdehnungskoeffizienten und κ die Kompressibilität bedeuten. Nach der klassischen Rechnung hat also die Atomwärme (spezifische Wärme, bezogen auf ein Grammatom) für alle festen Körper denselben Wert $3R$, ein Zusammenhang, der als DULONG-PETIT'sches Gesetz bekannt ist.

Man weiß aber auch schon seit langem, daß dieses Gesetz durchaus nicht ausnahmslos gültig ist. Namentlich Kohlenstoff, Bor und Silizium ergeben bedeutend geringere Werte. Später ist, namentlich von NERNST und seiner Schule, gezeigt worden, daß bei allen Körpern die spezifische Wärme für hin-

¹ Vgl. ds. Handb. Bd. X.

reichend tiefe Temperaturen unter den theoretisch zu erwartenden Wert herabsinkt, ja bei sinkender Temperatur schließlich ganz verschwindet¹.

Zur Erklärung dieses Verhaltens blieb der klassischen Theorie kein anderer Weg, als anzunehmen, daß bei sinkender Temperatur die Anzahl der Freiheitsgrade abnimmt, indem an Stelle elastischer Kräfte starre Bindungen treten. Diese Annahme würde aber eine Abnahme der Kompressibilität bei sinkender Temperatur verlangen; das widerspricht der Erfahrung.

Eine Beseitigung dieser Schwierigkeit gelang erst EINSTEIN², indem er die inzwischen von PLANCK auf dem Gebiet der Wärmestrahlung entwickelte Quantentheorie heranzog.

23. Quantentheorie der Atomwärme von Oszillatoren. Nach PLANCK erhält man das Gesetz der Energieverteilung der schwarzen Strahlung dadurch, daß man den Gleichverteilungssatz aufgibt und einem eindimensionalen Oszillator der Frequenz ν bei der Temperatur T die mittlere Energie

$$\varepsilon = kTP \left(\frac{h\nu}{kT} \right) = kTP \left(\frac{\Theta}{T} \right) \quad (3)$$

zuteilt, wobei P die PLANCKSche transzendente Funktion

$$P(x) = \frac{x}{e^x - 1} \quad (4)$$

und $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ erg sec das PLANCKSche Wirkungsquantum sind; an Stelle der charakteristischen Frequenz ν gebraucht man auch die charakteristische Temperatur

$$\Theta = \frac{h\nu}{k} = 4,775 \cdot 10^{-11} \cdot \nu = 1,433 \cdot \frac{1}{\lambda} \quad (5)$$

(wobei der Wert von λ in cm eingesetzt werden muß).

Man kann

$$C = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = kS \left(\frac{\Theta}{T} \right), \quad (6)$$

mit der Abkürzung

$$S(x) = P(x) - xP'(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (7)$$

als *spezifische Wärme des Resonators* bezeichnen. Die ausgezogenen Kurven in Abb. 13a geben einen Überblick über den Verlauf von P und S als Funktion T/Θ . Verschiedene Lage der Eigenfrequenz des Resonators bedingt nur eine Maßstabänderung der Kurven, der Gesamtverlauf bleibt immer derselbe (Gesetz der *korrespondierenden Zustände*). Für hohe Temperaturen, d. h. $T \gg \Theta$, streben sowohl P als auch S gegen 1, die spezifische Wärme also gegen den klassischen Wert k , die mittlere Energie gegen kT . Für große Werte des Arguments $T \ll \Theta$ nehmen P und S exponentiell bis zu Null ab; das entspricht dem „allmählichen Steifwerden“ der Freiheitsgrade.

Bei fester Temperatur werden also Oszillatoren, deren Eigenfrequenz oberhalb einer bestimmten Grenzfrequenz liegen, keine merkliche spezifische Wärme

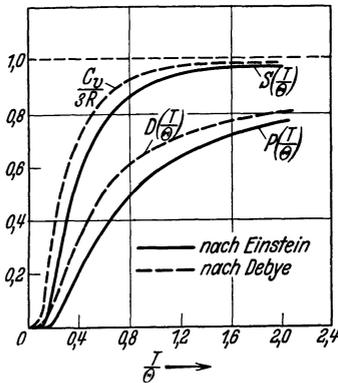


Abb. 13 a. Verlauf der mittleren Energie und der spezifischen Wärme (gestrichelt nach DEBYE, ausgezogen nach EINSTEIN).

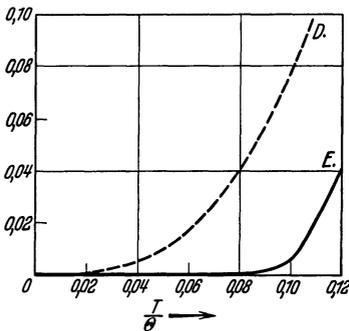


Abb. 13 b. Anfang der Kurven von Abb. 13 a in vergrößertem Maßstab.

¹ Vgl. etwa W. NERNST, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Leipzig 1918.

² A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. Bd. 22, S. 180, 800. 1907; Bd. 34, S. 170, 590. 1911.

zeigen, und Oszillatoren, deren Eigenfrequenz unterhalb einer anderen Grenze liegt, den vollen klassischen Wert der spezifischen Wärme haben. Bei Zimmertemperatur entsprechen diese Grenzen, in Vakuumwellenlängen ausgedrückt, etwa $\lambda \leq 5\mu$ und $\lambda \geq 95\mu$.

EINSTEINS Annahme bestand nun darin, den Kristall als ein System gleicher Oszillatoren der Frequenz ν anzusehen. Dann erhält man seine spezifische Wärme pro Mol aus (6) durch Multiplikation mit der Anzahl der Oszillatoren

$$C_v = 3R \mathbf{S}\left(\frac{\Theta}{T}\right). \quad (8)$$

Sie hat also den eben geschilderten Verlauf der Funktion $\mathbf{S}(x)$ in qualitativer Übereinstimmung mit den Beobachtungen. In der Tat sind Abweichungen vom DULONG-PETITSchen Gesetz (bei Zimmertemperatur) zuerst bei leichten Elementen, vor allem beim Kohlenstoff (Diamant, Graphit), beobachtet worden, bei denen man wegen der großen ν also auch große Θ zu erwarten hat.

Dieser einfache Ansatz ist dadurch verfeinert worden, daß man die Gleichheit der Oszillatoren aufgab. So stellten NERNST und LINDEMANN¹ eine empirische Formel auf, die zwei Frequenzen ν und $\nu/2$ berücksichtigt:

$$C_v = 2R \cdot \frac{1}{2} \left[\mathbf{S}\left(\frac{\Theta}{T}\right) + \mathbf{S}\left(\frac{\Theta}{2T}\right) \right],$$

und die sich den Beobachtungen etwas besser anschloß.

Der allgemeinste Ansatz stammt von BORN und KÁRMÁN², die den in Ziff. 12 abgeleiteten Satz benutzen, daß man den Kristall als ein System ungekoppelter harmonischer Oszillatoren auffassen kann, deren Frequenzen den Eigenfrequenzen des Kristalls entsprechen. Dann ist die spezifische Wärme des Kristalls durch die Summe der spezifischen Wärmen aller Oszillatoren gegeben

$$C_v = k \sum_{\nu} \mathbf{S}\left(\frac{h\nu}{kT}\right). \quad (9)$$

In Ziff. 20 war diskutiert worden, daß die Eigenfrequenzen eines Kristalls, die auf den Bewegungen der Elektronen beruhen, Wellenlängen der Größenordnung $0,2\mu$ haben; das ihnen zugeordnete Θ ist daher etwa 10^5 grad. Daher werden diese Eigenschwingungen keinen Beitrag zur spezifischen Wärme geben, so daß die Summe in (8) nur zu erstrecken ist über solche Frequenzen, die den Bewegungen der Atome oder Ionen als Kristallbausteine zugeordnet sind. Handelt es sich um Moleküle oder um komplexe (Molekül-) Ionen, so werden die inneren Schwingungen dieser Gruppen sich erst oberhalb von Zimmertemperatur bemerkbar machen, besonders bei kleiner Masse und wenn die Bindung innerhalb des Ions stark ist (so daß die Eigenschwingungen wirklich durch den Einbau ins Gitter nicht verändert werden). Die eigentlichen Gitterschwingungen sind bei schweren Atomen langsam genug, so daß sie schon bei Zimmertemperatur den klassischen Betrag an Energie haben.

24. DEBYES Theorie der Atomwärme. Die allgemeine Formel (9) ist schwierig auszuwerten. Wir haben aber gesehen, daß bei langen Wellen ein Teil der Gitterschwingungen, die wir akustisch nannten, sich mit großer Näherung so verhalten, wie bei einem kontinuierlichen elastischen Körper; und wenn das Gitter einfach ist, so treten keine anderen Schwingungen (mit Grenzfrequenz) auf. Hierauf beruht eine praktisch wichtige Darstellung der spezifischen Wärme, die DEBYE³ angegeben hat. Er behandelte das Gitter als elastisches Kontinuum, berücksichtigte

¹ W. NERNST u. T. LINDEMANN, Berl. Ber. 1911, S. 494.

² M. BORN u. TH. v. KÁRMÁN, Phys. ZS. Bd. 14, S. 15, 65. 1913.

³ P. DEBYE, Ann. d. Phys. Bd. 39, S. 789. 1912.

aber an Stelle der unendlich vielen Eigenschwingungen nur so viele der niedrigsten Eigenfrequenzen, als die Anzahl der Freiheitsgrade des Gitters beträgt. Wir erhalten hier die DEBYESchen Resultate, wenn wir für die Energie jeder der akustischen Schwingungen eine PLANCKSche Funktion einsetzen, für die Anzahl der Eigenschwingungen in einem Frequenzintervall ν bis $\nu + d\nu$ die Approximationsformel (II, 33) benutzen und über alle Richtungen der Wellen integrieren. Dann wird die mittlere Wärmeenergie jedes der drei akustischen Zweige

$$kT \int_0^{4\pi} d\Omega \int_0^{\nu_{mj}} \mathbf{P}\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \frac{V}{c_j^3} \nu^2 d\nu = RT \int_0^{4\pi} \mathbf{D}\left(\frac{\Theta_j}{T}\right) \frac{d\Omega}{4\pi}. \quad (10)$$

c_j ist die im allgemeinen richtungsabhängige Schallgeschwindigkeit. Die Maximalfrequenz, bis zu der (in jedem Raumwinkel $d\Omega$) integriert werden muß, ist nach (II, 32a)

$$\nu_{mj} = c_j \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\Delta}};$$

daher ist die charakteristische Temperatur

$$\Theta_j = \frac{c_j h}{k} \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\Delta}}. \quad (11)$$

\mathbf{D} ist eine Abkürzung für die DEBYESche Funktion

$$\mathbf{D}(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \mathbf{P}(\xi) \xi^2 d\xi = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3}{e^\xi - 1} d\xi. \quad (12)$$

Vernachlässigt man schließlich noch die Anisotropie des Kristalls, also die Richtungsabhängigkeit der c_j , d. h. ersetzt man den Mittelwert der Debyefunktion durch die Funktion des Mittelwerts des Arguments, also durch ein richtungsunabhängiges und für alle Zweige gleiches Θ , so erhält man den ursprünglichen DEBYESchen Ausdruck für die mittlere Wärmeenergie aller drei akustischen Zweige zusammen

$$E = 3RT \mathbf{D}\left(\frac{\Theta}{T}\right). \quad (13)$$

Die charakteristische Temperatur hat dann den Wert

$$\Theta = \frac{h\nu_m}{k} = \frac{h}{k} \sqrt[3]{\frac{3}{F\Delta}}, \quad (11a)$$

und F ist nach (II, 35) der Mittelwert der Schallgeschwindigkeiten. Für einatomige Gitter existieren nur die akustischen Schwingungszweige, dann ist also (10) und angenähert (13) die gesamte mittlere Wärmeenergie. Die Atomwärme wird nach (13)

$$C_v = 3R \left\{ 4 \mathbf{D}\left(\frac{\Theta}{T}\right) - 3 \mathbf{P}\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right\}. \quad (14)$$

Auch hier kann man durch Änderung der Temperaturskala die Kurven für alle Substanzen zur Deckung bringen, d. h. es gilt dasselbe Gesetz der korrespondierenden Zustände wie in der einfachen EINSTEINSchen Theorie. Die gestrichelten Kurven von Abb. 13a zeigen den Verlauf von $\mathbf{D}(x)$ und $C_v/3R$. Für hohe Temperaturen gehen sowohl die spezifische Wärme als auch die mittlere Energie in die klassischen Ausdrücke über. Für kleine Temperaturen aber geht die mittlere Energie nur mit der vierten Potenz von T gegen Null, und die spezifische Wärme wird näherungsweise

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} \cdot \frac{R}{\Theta^3} \cdot T^3. \quad (15)$$

Abb. 13 b gibt den Verlauf von $C_v/3R$ nach EINSTEIN und DEBYE in vergrößertem Maßstab bei $T = 0$ wieder.

Die DEBYESche Formel ist von der Erfahrung in weitgehendem Maße bestätigt worden. Auch für die Näherungsformel (15) erhielt man gute Übereinstimmung.

Für isotrope Körper ist die Mittelung über die Richtungen wirklich berechtigt, dann bestimmt sich F nach (II, 35 a) aus den Geschwindigkeiten der longitudinalen und transversalen Schallwelle. Das elastische Verhalten isotroper Körper ist aber nur durch zwei Konstanten charakterisiert (vgl. Ziff. 10), aus denen sich nach Gesetzen der Elastizitätslehre die c_j berechnen lassen. Das gibt eine Möglichkeit zur genaueren Prüfung der Theorie.

In Tabelle 6 sind für einige Metalle die aus der Atomwärme und aus dem elastischen Verhalten berechneten Θ -Werte verglichen. Da diese Elemente meist nicht Kristalle, sondern mikrokristalline Gemenge sind, so sind sie quasiisotrop.

Tabelle 6. Vergleich der aus der Atomwärme und der Elastizität berechneten Θ -Werte.

Substanz	Θ aus Atomwärme	Θ aus Elastizität
Al	396	402
Cu	309	332
Ag	215	214
Pb	95	72

Tabelle 7. Vergleich der aus der Atomwärme und den Eigenschwingungen berechneten Θ -Werte.

Substanz	Atomwärme	Eigenschwingungen
NaCl	284	235
KCl	232	203
KBr	179	163
CaF ₂	479	320

Wendet man die DEBYESche Darstellung der Atomwärme auch auf einfache mehratomige Kristalle an, so wird man eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung der aus der Atomwärme bestimmten Debyefrequenz mit der Reststrahlfrequenz erwarten. Tabelle 7 gibt den Vergleich der aus der Atomwärme und aus den Reststrahlfrequenzen berechneten Temperaturen.

Bei allen komplizierten Gittern dagegen versagt die DEBYESche Formel (13).

25. Gittertheorie der Atomwärme. Man gelangt zu einem strengen Ausdruck für die Wärmeenergie, wenn man für jede Eigenfrequenz des Gitters den PLANCKSchen Wert der mittleren Energie einsetzt und über alle Eigenfrequenzen summiert oder mit Hilfe des Verteilungsgesetzes (II, 31) nach den φ_i über den Würfel $-\pi \leq \varphi_i \leq \pi$ des Phasenraumes integriert

$$E = \frac{Nk}{(2\pi)^3} \cdot T \sum_j \int \mathbf{P} \left(\frac{h\nu_j}{kT} \right) d\varphi. \quad (16)$$

Dabei sind die Zweige der Frequenz ν_j Funktionen der φ_i . Eine direkte Methode zur Auswertung dieser Formel ist von THIRRING¹ für hohe Temperaturen gegeben worden (T groß gegen alle vorkommenden $h\nu_j/kT$). THIRRING entwickelt (16) nach Potenzen von $1/T$. Die Koeffizienten sind dann die Potenzsummen der ν_j , die elementarsymmetrischen Funktionen, die als Koeffizienten in der algebraischen Gleichung zur Bestimmung der Frequenzen auftreten und sich daher aus den Atomkräften berechnen lassen. An einigen einfachen Gittern hat THIRRING seine Betrachtungen durchgeführt und eine befriedigende Übereinstimmung erhalten.

Allgemein ist man aber auf angenäherte Darstellungen angewiesen. Man ersetzt die ultraroten Schwingungen durch ihre Grenzfrequenzen $\omega_j^{(0)} = 2\pi\nu_j^{(0)}$ und erhält von ihnen einen Beitrag zur spezifischen Wärme, der aus Gliedern

¹ H. THIRRING, Phys. ZS. Bd. 14, S. 867. 1913; Bd. 15, S. 127, 180. 1914.

von der EINSTEINSCHEN Form besteht. Auf die akustischen Schwingungen wendet man die in der vorigen Ziffer besprochene Näherung

$$\omega_j = 2\pi \nu_j = c_j \tau$$

an. Dann wird die mittlere Energie des Kristalls pro N Zellen (also gewöhnlich pro Mol)

$$E = RT \left\{ \sum_{j=1}^3 \int \mathbf{D} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right) \frac{d\Omega}{4\pi} + \sum_{j=4}^{3s} \mathbf{P} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right) \right\}. \tag{17}$$

Darin ist

$$\Theta_j = \frac{h c_j}{k} \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\Delta}}, \quad (j = 1, 2, 3) \tag{18a}$$

$$\Theta_j = \frac{h \nu_j^{(0)}}{k}. \quad (j = 4, \dots, 3s) \tag{18b}$$

Das Hinzufügen der EINSTEINSCHEN Glieder hat natürlich nur so lange einen Sinn, als die zu den optischen Eigenschwingungen gehörigen Zweige der Frequenzfunktion wirklich einigermaßen monochromatisch sind und durch die Grenzfrequenzen $\nu_j^{(0)}$ angenähert ersetzt werden können. Wenn z. B. bei einem zweiatomigen Gitter die Atome gleich gelagert sind und nahezu gleiche Masse haben (wie bei KCl), so wird man sinngemäß die EINSTEINSCHEN Glieder besser fortlassen und den Körper als „einatomig“ auffassen; d. h. man wird nur die Glieder vom Debyetyp bei Verdoppelung des Phasenraumes berücksichtigen.

Gleichung (17) kann zur exakten Prüfung der Theorie dienen. Doch stößt die numerische Berechnung wegen der verwickelten Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Wellenrichtung auf erhebliche Schwierigkeiten.

Wenn man den Mittelwert der Funktion \mathbf{D} durch den über ihr Argument ersetzt, so kommt man wieder zur DEBYESCHEN Darstellung (13). Für reguläre

Tabelle 8.
Spezifische Wärme von NaCl
nach BORN und KÁRMÁN.

T	C_v ber.	C_v beob.
25	0,28	0,29
28	0,39	0,40

Kristalle mit geringer Anisotropie ihrer elastischen Konstanten haben BORN und VON KÁRMÁN¹ den Mittelwert der Funktion \mathbf{D} wirklich berechnet. Sie erhielten für Steinsalz vorzügliche Übereinstimmung mit den von NERNST gemessenen Werten (Tab. 8).

Tabelle 9. Thermisch berechnete Eigenschwingungen nach FÖRSTERLING.

Substanz	λ opt.	λ therm.
Steinsalz	61,1	65,5
Sylvin	70,7	77,0
Flußspat	53,1	51,0

HOFF und LECHNER² haben für den Fall beliebiger Anisotropie ein Interpolationsverfahren angegeben. Sie erhielten recht gute Übereinstimmung, doch zeigt die kleine Abweichung systematischen Gang.

FÖRSTERLING³ wertete Formel (17) durch ein Verfahren aus, das sich an die THIRRINGSche Methode anschließt. Er berechnete die Debyefunktionen in (17), wählte dann die Grenzfrequenzen in der von der Gitterstruktur vorgegebenen Anzahl so, daß der Verlauf der Atomwärme möglichst gut dargestellt wird und verglich diese Grenzfrequenzen mit den optisch gemessenen (Tab. 9). Für reguläre Kristalle fand FÖRSTERLING später⁴ eine Darstellung der Atomwärme in Abhängigkeit von der Kompressibilität, die sich ebenfalls sehr gut bestätigte. Außerdem stammt von

durch ein Verfahren aus, das sich an die THIRRINGSche Methode anschließt. Er berechnete die Debyefunktionen in (17), wählte dann die Grenzfrequenzen in der von der Gitterstruktur vorgegebenen Anzahl so, daß der Verlauf der Atomwärme möglichst gut dargestellt wird und verglich diese Grenzfrequenzen mit den optisch gemessenen (Tab. 9). Für reguläre Kristalle fand FÖRSTERLING später⁴ eine Darstellung der Atomwärme in Abhängigkeit von der Kompressibilität, die sich ebenfalls sehr gut bestätigte. Außerdem stammt von

¹ M. BORN u. TH. V. KÁRMÁN, Phys. ZS. Bd. 14, S. 15. 1913.
² L. HOFF u. G. LECHNER, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 643. 1914.
³ K. FÖRSTERLING, Ann. d. Phys. Bd. 61, S. 549. 1920.
⁴ K. FÖRSTERLING, ZS. f. Phys. Bd. 8, S. 251. 1922.

FÖRSTERLING noch ein Verfahren sukzessiver, den numerischen Verhältnissen angepaßter Näherungen¹.

Es hat sich allerdings gezeigt, daß schon Gleichung (17) nicht in allen Fällen exakt genug ist. GRÜNEISEN und GOENS² beobachteten bei den stark anisotropen Kristallen Zink und Kadmium einen Verlauf der spezifischen Wärme, der weit über den nach (17) berechneten Werten lag. Sie sahen den Grund dafür darin, daß die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Wellenlänge vernachlässigt worden war. Eine allgemeine Theorie für diese „Dispersion der Schallgeschwindigkeit“ besteht nicht, außer für eine eindimensionale Punktreihe mit gleichen Massenpunkten. Für diese ergab sich (II, 5b)

$$v = v_m \cdot \sin \frac{\pi a}{\lambda} = v_m \cdot \sin \frac{\pi}{2} \frac{\lambda_m}{\lambda},$$

wobei v_m die höchste Frequenz ist, die zur kürzesten Wellenlänge $\lambda_m = 2a$ gehört. Daher besteht zwischen der Schallgeschwindigkeit für die kürzeste Welle c_m und dem Grenzwert der Schallgeschwindigkeit für unendlich lange Wellen die Beziehung

$$c_\infty = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} v \lambda = v_m \lambda_m \frac{\pi}{2} = \frac{\pi}{2} c_m.$$

Diese beiden Schallgeschwindigkeiten unterscheiden sich also um einen Faktor $\pi/2$. Dieselbe Beziehung gilt auch für Wellen, die sich in einem kubischen Kristall in Richtung einer Würfelkante bewegen. GRÜNEISEN und GOENS benutzten nun in Gleichung (18a) zur Bestimmung der DEBYESCHEN Temperatur an Stelle der Schallgeschwindigkeit für unendlich lange Wellen die Schallgeschwindigkeit der kürzesten Welle, die sie als $2c_\infty/\pi$ annahmen. Trotz dieser rohen Annahme kommen sie zu guter Übereinstimmung.

26. Überschreiten des klassischen Wertes der Atomwärme. Für hohe Temperaturen gehen alle angegebenen Formeln (9), (14) und (17) in den klassischen Wert $C_v = 3R$ über. In Wirklichkeit zeigt sich bei hohen Temperaturen ein neuer Anstieg der spezifischen Wärme über den DULONG-PETITSCHEN Wert hinaus. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, daß die Wärmeschwingungen zu groß sind, um als rein harmonisch angesehen zu werden. Man darf sich in der Potenzreihenentwicklung der Energie nicht mehr auf die rein quadratischen Glieder beschränken, sondern muß auch die Beiträge dritter und vierter Ordnung berücksichtigen. BORN und BRODY³ haben zuerst auf quantentheoretischem Wege diesen Einfluß berechnet. Später ist SCHRÖDINGER⁴ von der klassischen Theorie aus zu demselben Ergebnis gekommen. Sie erhielten eine Abweichung von dem DULONG-PETITSCHEN Wert, die der absoluten Temperatur proportional ist

$$C_v = 3R(1 + CT). \quad (19)$$

Diese Rechnung besteht darin, daß man die potentielle Energie des Gitters als Funktion der Normalkoordinaten schreibt. Die Anharmonizität drückt sich dann darin aus, daß die Energie nicht mehr eine rein quadratische Form der Normalkoordinaten und ihrer Impulse ist, sondern daß noch Polynome höheren Grades auftreten, von denen man nur die dritter und vierter Ordnung berücksichtigt. Man untersucht dann die Statistik dieses Systems.

Die qualitativen Verhältnisse kann man aber schon am Beispiel eines Oszillators erkennen. Für diesen ist die potentielle Energie bei Berücksichtigung von Gliedern bis zu vierter Ordnung

$$\varphi(x) = \frac{m}{2} \omega^2 x^2 + g x^3 + f x^4.$$

¹ K. FÖRSTERLING, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 9. 1920.

² E. GRÜNEISEN u. F. GOENS, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 250. 1924.

³ M. BORN u. F. BRODY, ZS. f. Phys. Bd. 6, S. 132. 1921.

⁴ E. SCHRÖDINGER, ZS. f. Phys. Bd. 11, S. 170. 1922.

Nach den Methoden der klassischen Statistik bildet man zur Berechnung der freien Energie zunächst das *Zustandsintegral*

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{kT} \left(\frac{p^2}{2m} + \varphi(x) \right)} d p d x,$$

wo der Impuls $m\dot{x}$ mit p bezeichnet worden ist.

Da die Glieder dritter und vierter Ordnung klein sein sollen gegen das quadratische Glied, kann man nach ihnen entwickeln und erhält

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2kT} \left(\frac{p^2}{m} + m \omega^2 x^2 \right)} \left\{ 1 - \frac{g x^3}{kT} - \frac{f x^4}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{g x^3 + f x^4}{kT} \right)^2 - \dots \right\} d p d x.$$

Man sieht zunächst, daß bei der Integration alle Glieder mit ungeraden Potenzen von x fortfallen müssen. Insbesondere tragen die kubischen Glieder in erster Näherung nichts zum Zustandsintegral und damit zur freien Energie bei. Dieses Resultat werden wir später (Ziff. 30) benutzen.

Unter Benutzung der Beziehung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} t^{2n} e^{-\beta t^2} dt = \frac{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n-1)}{2^n \beta^n} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$$

geht das Zustandsintegral, wenn man nur bis auf quadratische Glieder in T , also Glieder sechster Ordnung in x rechnet, über in

$$Z = \frac{kT}{\nu} \left\{ 1 + \frac{C}{2} T \right\},$$

wo

$$C = k \left(\frac{15g^2}{m^3 \omega^6} - \frac{6f}{m^2 \omega^4} \right). \quad (19a)$$

Hieraus ergibt sich die freie Energie zu

$$F = -kT \ln Z = kT \ln \frac{\nu}{kT} - \frac{C}{2} kT^2,$$

und daraus erhält man die Energie

$$U = F - T \frac{dF}{dT} = kT + \frac{C}{2} kT^2,$$

und schließlich die spezifische Wärme

$$C_v = \frac{dU}{dT} = k(1 + CT) = k \left\{ 1 + \left(\frac{15g^2}{m^3 \omega^6} - \frac{6f}{m^2 \omega^4} \right) kT \right\}.$$

Man erhält also den linearen Anstieg in T . Auch im allgemeinen Fall eines Oszillatorensystems ist die Konstante C (19a) *positiv, wenn der Einfluß der Glieder dritten Grades, negativ, wenn der der Glieder vierten Grades überwiegt*. Die Beobachtungen an Kristallen sprechen für den ersten Fall.

In einem Temperaturbereich, in dem alle Oszillatoren voll angeregt sind, liegen die Werte von C_v auf einer geraden Linie, die, auf den absoluten Nullpunkt extrapoliert, genau den DULONG-PETITSchen Wert ergibt. Schon lange vorher hatten MAGNUS und LINDEMANN¹ aus den damals vorliegenden Beobachtungen bemerkt, daß der Verlauf der spezifischen Wärme bei hohen Temperaturen, geradlinig auf den Nullpunkt verlängert, einen gemeinsamen Wert ergibt. Später ist von MAGNUS² am Platin die Temperaturabhängigkeit sehr

¹ A. MAGNUS u. F. A. LINDEMANN, ZS. f. Elektrochem. Bd. 16, S. 269. 1910.

² A. MAGNUS, Ann. d. Phys. Bd. 48, S. 983. 1915; ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 141. 1931.

genau gemessen worden. Er stellte einen streng linearen Anstieg fest. Nach Umrechnung von C_p auf C_v erhält man durch Extrapolation auf den absoluten Nullpunkt $C_v = 5,957$ cal in ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem DULONG-PETITSchen Wert $3R = 5,956$ cal. Wesentlich ungenauere Messungen von RICHARDS und FRANZIER¹ am Kupfer ergaben $C_v = 5,93$ cal.

27. MIESCHE Zustandsgleichung. Solange man, wie bisher geschehen, die Bewegungen der Kristallteilchen als Überlagerung von harmonischen Schwingungen auffaßt, kann man eine wichtige Eigenschaft der festen Körper nicht erklären, nämlich den Einfluß der Temperatur auf das Volumen oder genauer gesagt auf die Dimensionen des Gitters, und damit indirekt auch auf seine elektrischen und magnetischen und sonstigen Eigenschaften (ebenso die hierzu gehörigen Umkehrerffekte: Beeinflussung der Temperatur durch Änderung geometrischer Verhältnisse oder durch äußere Felder). Bei Gasen nennt man die Relation, die Volumen durch Druck und Temperatur ausdrückt, die *Zustandsgleichung*. Bei festen Körpern tritt an Stelle des Volumens der Deformationstensor, dessen Komponenten Funktionen des Spannungstensors und der Temperatur werden. Eng verbunden damit sind Beziehungen, die die elektrischen, magnetischen Momente des Kristalls und dergleichen durch den Spannungstensor und die Temperatur ausdrücken. Diese Formeln enthalten die Gesetze der *Wärmeausdehnung*, der *Pyroelektrizität* und ihre Umkehrerscheinungen, die *Deformationswärme* und den *elektrokalorischen Effekt*.

Die erste *Zustandsgleichung fester Körper* auf Grund klassischer statistischer Mechanik stammt von MIE². MIE geht von der VAN DER WAALSchen Methode zur Ableitung der Zustandsgleichung von Flüssigkeiten aus und betrachtet nur einatomige isotrope Körper unter gleichförmigem äußerem Druck p . Er stellt den CLAUSIUSschen Virialsatz an die Spitze

$$3pV = 2L + \sum r f(r). \quad (20)$$

Darin bedeutet V das Volumen, L die kinetische Energie des Körpers, r die Entfernung zweier Atome und $f(r)$ die zwischen ihnen wirkende Kraft. Die Summe ist über alle Paare von Atomen zu erstrecken, und die Striche bedeuten Mittelwerte im Sinne der statistischen Mechanik.

Für die Kräfte $f(r)$ oder das Potential $\varphi(r)$ zweier Gitterteilchen aufeinander müssen nun spezielle Ansätze gemacht werden. MIE dachte sich die Kraft zusammengesetzt aus einer VAN DER WAALSSchen *Kohäsionskraft*, die den Zusammenhalt des ganzen Körpers bedingt und einer mit einer höheren Potenz der Entfernung abnehmenden *Abstoßungskraft*, die verhindert, daß sich benachbarte Atome zu weit nähern und schließlich ganz ineinander stürzen. Wir schreiben daher für das Potential

$$\varphi(r) = \varphi^{(1)}(r) + \varphi^{(2)}(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}. \quad n > m \quad (21)$$

MIE nahm $m = 3$ an, da er glaubte, dies sei zur Deutung der Anziehungskräfte als VAN DER WAALSSche Kräfte nötig; das ist aber gar nicht der Fall.³ Wir lassen m mit GRÜNEISEN⁴ beliebig fallen. (21) ist das einfachste Gesetz, das die Wirkung zweier Atome aufeinander wiedergeben kann. Auf große Entfernungen wirkt fast allein die mit einer niederen Potenz abnehmende Anziehung, während für

¹ J. H. RICHARDS u. C. W. FRANZIER, Chem. News Bd. 68. 1893.

² G. MIE, Ann. d. Phys. Bd. 11, S. 657. 1903.

³ F. LONDON [ZS. f. phys. Chem. (B.) Bd. 11, S. 222. 1930] hat die VAN DER WAALSSchen Kräfte quantenmechanisch abgeleitet und gezeigt, daß sie mit r^{-6} gehen; s. auch Ziff. 51.

⁴ E. GRÜNEISEN, Ann. d. Phys. Bd. 26, S. 393. 1908.

kleine Entfernungen die mit einer höheren Potenz abnehmende Abstoßungskraft den Ausschlag gibt (s. Abb. 14).

Wir beschränken uns auf die Betrachtung einatomiger regulärer Gitter. Der Abstand zweier Nachbaratome, also die Gitterkonstante, bei irgendeinem Druck und irgendeiner Temperatur (also bei einer nach allen drei Achsen gleichmäßigen Dehnung aus der Gleichgewichtslage, die bei $p = 0$, $T = 0$ angenommen wird) sei δ .

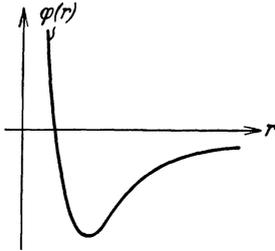


Abb. 14. Potentialkurve.

Die potentielle Energie eines Gramatoms in diesem Ruhezustand läßt sich dann schreiben:

$$\Phi_0 = \Phi_0^{(1)} + \Phi_0^{(2)} = -\frac{N}{2} \frac{a s_m}{\delta^m} + \frac{N}{2} \frac{b s_n}{\delta^n}. \quad (22)$$

s_m, s_n sind Abkürzungen für Gittersummen; wenn N_p die Anzahl der im Abstand r_p von einem bestimmten Gitterpunkt befindlichen Atome ist, so ist die über alle Atomdistanzen zu erstreckende Summe

$$s_m = \sum_p \left(\frac{\delta}{r_p}\right)^m N_p \quad (22a)$$

eine Funktion von m und der Gitterstruktur allein, unabhängig von einer homogenen Verzerrung. Führt man das Atomvolumen

$$V = N \delta^3$$

ein und setzt zur Abkürzung

$$\frac{a}{2} s_m N^{1+\frac{m}{3}} = A, \quad \frac{b}{2} s_n N^{1+\frac{n}{3}} = B,$$

so wird

$$\Phi_0 = -\frac{A}{V^{m/3}} + \frac{B}{V^{n/3}}. \quad (23)$$

Führen die Gitterteilchen Schwingungen um ihre Ruhelagen aus, so muß man nun Φ nach Potenzen der Verrückungen der einzelnen Gitterteilchen entwickeln. Die Glieder erster Ordnung sind Null, da jedes Teilchen von seinen Nachbarn symmetrisch umgeben ist und sich die Kräfte daher gegenseitig aufheben. Wir wollen nur die Glieder zweiter Ordnung berücksichtigen; diese stellen die potentielle Schwingungsenergie dar. Der Mittelwert dieser Glieder ist nach dem Gleichgewichtssatz der Mechanik gleich dem Mittelwert der kinetischen Energie, so daß

$$\overline{\Phi^{(1)}} + \overline{\Phi^{(2)}} = \Phi_0^{(1)} + \Phi_0^{(2)} + \bar{L}$$

ist. Diese Energie wird sich auf das Anziehungs- und das Abstoßungspotential irgendwie verteilen; wir schreiben

$$\overline{\Phi^{(1)}} = \Phi_0^{(1)} + \eta \bar{L},$$

$$\overline{\Phi^{(2)}} = \Phi_0^{(2)} + (1 - \eta) \bar{L},$$

wo η ein echter Bruch ist.

Die Kraft $f(r)$ zwischen zwei Partikeln ist die negative Ableitung von $\varphi(r)$, daher ist

$$r f(r) = -m \frac{a}{r^m} + n \frac{b}{r^n} = m \varphi^{(1)} + n \varphi^{(2)}.$$

Summiert man das über alle Paare von Atomen, so wird im Mittel

$$\overline{\sum r f(r)} = m \overline{\sum \varphi^{(1)}} + n \overline{\sum \varphi^{(2)}} = m \overline{\Phi^{(1)}} + n \overline{\Phi^{(2)}} = m \Phi_0^{(1)} + n \Phi_0^{(2)} + (m\eta + n(1-\eta)) \bar{L}.$$

Setzt man dies schließlich in (20) ein, so erhält man

$$3pV = m \Phi_0^{(1)} + n \Phi_0^{(2)} + (2 + m\eta + n(1-\eta)) \bar{L}.$$

Daraus ergibt sich die Zustandsgleichung

$$pV + G(V) = \gamma 2\bar{L}, \quad (24)$$

wo

$$G(V) = \frac{m}{3} \frac{A}{V^{m/3}} - \frac{n}{3} \frac{B}{V^{n/3}} = V \frac{\partial \Phi_0(V)}{\partial V}, \quad (25 a)$$

$$\gamma = \frac{1}{3} \left\{ 1 + \frac{m}{2} \eta + \frac{n}{2} (1 - \eta) \right\} \quad (25 b)$$

bedeutet. Man erhält hieraus den MIESCHEN Ausdruck durch die spezielle Annahme $m = 3$ und durch Vernachlässigung des Beitrags der Anziehungskräfte zur Schwingungsenergie, d. h. $\eta = 0$. Die letztere Annahme hat ihren Grund in der Steilheit des Anstiegs der Kurve $\varphi^{(2)}$ gegenüber $\varphi^{(1)}$. Setzt man noch für die kinetische Energie \bar{L} den klassischen Wert $\frac{3}{2} RT$ ein, so erhält man die MIESCHE Zustandsgleichung

$$pV + \frac{A}{V} - \frac{n}{3} \frac{B}{V^{n/3}} = RT \left(\frac{n+2}{2} \right). \quad (26)$$

28. GRÜNEISENSche Theorie. GRÜNEISEN, der in der schon zitierten Arbeit eine etwas andere Ableitung der MIESCHEN Zustandsgleichung gab, ließ die Abhängigkeit der Schwingungsenergie $2\bar{L}$ von der Temperatur offen und prüfte einige Folgerungen der Theorie experimentell. Man kann aus (24) den Spannungskoeffizienten $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ berechnen zu

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\gamma}{V} \frac{\partial}{\partial T} (2\bar{L}) = \frac{\gamma}{V} C_v.$$

Dieser hängt mit dem *linearen Ausdehnungskoeffizienten* α und der Kompressibilität κ so zusammen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{3\alpha}{\kappa}.$$

Daher ergibt sich die Beziehung

$$\frac{3\alpha V}{\kappa C_v} = \gamma, \quad (27)$$

aus der sich γ und, wenn man nach MIE $\eta = 0$ setzt, der Abstoßungsexponent berechnen läßt. Für alle Metalle, ausgenommen Antimon und Wismut (die bei den meisten Regelmäßigkeiten der Metalle herausfallen), hat γ nahezu denselben Wert 2,3. Der Abstoßungsexponent wird danach ungefähr

$$n = 12.$$

Besonders bei Elementen mit kleinem Atomgewicht erhält man verschiedentlich allerdings sehr große Abweichungen, so daß die Annahme eines universellen Abstoßungsexponenten nur eine sehr rohe Annäherung an die Wirklichkeit sein kann.

Bei niedriger Temperatur gehen V und κ in einen endlichen Grenzwert über, α und C_v dagegen gegen 0. V und κ sind also für tiefe Temperaturen nicht stark temperaturabhängig, und man erhält daher in erster Näherung für kleine T das GRÜNEISENSche Gesetz: Der Quotient aus dem Ausdehnungskoeffizienten und der spezifischen Wärme eines Metalls ist von der Temperatur nahezu unabhängig.

Ferner läßt sich eine Abhängigkeit der Eigenfrequenz des verzerrten Kristalls vom Volumen ableiten. GRÜNEISEN dachte sich alle Atome außer einem festgehalten. Dieses wird dann unter dem Einfluß der übrigen monochromatische Schwingungen der Frequenz ν um seine Ruhelage ausführen. Die potentielle Energie bei einer Amplitude ξ ist $\frac{1}{2} D\xi^2$; sie wird in zwei Teile zerfallen, her-

rührend von den anziehenden und den abstoßenden Kräften $\frac{1}{2}D_m\xi^2 + \frac{1}{2}D_n\xi^2$. Durch D_m und D_n wird dann das Teilverhältnis η bestimmt zu

$$\eta = \frac{D_m}{D}, \quad 1 - \eta = \frac{D_n}{D}.$$

Daher wird nach (25 b)

$$\gamma = \frac{(m+2)D_m + (n+2)D_n}{6D}. \quad (28)$$

Die Größen D_m und D_n kann man berechnen, indem man die zweite Ableitung von $\varphi^{(1)}$ bzw. $\varphi^{(2)}$ [Gleichung (21)] nach der Verrückung des betrachteten Teilchens bildet und über das Gitter summiert. Dann wird

$$D_m = -\frac{m(m+1)}{\delta^{m+2}} a \sigma_{m+2}; \quad D_n = \frac{n(n+1)}{\delta^{n+2}} b \sigma_{n+2}. \quad (29)$$

σ_{m+2} und σ_{n+2} bedeuten darin die über den ganzen Raum zu erstreckenden Gittersummen

$$\sigma_{m+2} = \sum_p \left(\frac{\delta}{r_p}\right)^{m+2} \cdot \frac{1}{m+1} (-1 + (m+2)\cos^2\varphi_p) = \sum_p \left(\frac{\delta}{r_p}\right)^{m+2} \left(1 - \frac{m+2}{m+1}\sin^2\varphi_p\right).$$

r_p ist der Abstand jedes Gitterteilchens von dem betrachteten, φ_p der Winkel, den dieser Abstand mit der Amplitude ξ bildet. σ_{m+2} hängt nur von m und der Gitterstruktur, aber nicht mehr von δ ab.

Bildet man die Ableitung von D nach δ , so wird nach (28)

$$\frac{\delta}{D} \cdot \frac{dD}{d\delta} = -\frac{(m+2)D_m + (n+2)D_n}{D} = -6\gamma. \quad (30)$$

Nun hängt aber D mit der monochromatischen Frequenz des Gitters durch die Beziehung zusammen

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{\mu}}, \quad (\mu = \text{Atommasse}). \quad (31)$$

Berücksichtigt man noch, daß $V = N\delta^3$ ist, so geht (30) über in

$$\frac{V}{v} \frac{dv}{dV} = -\gamma. \quad (32)$$

Da γ positiv ist, drückt (32) den einleuchtenden Satz aus, daß die Schwingungszahl bei Kompression zunimmt, bei Dilatation abnimmt.

Mit Hilfe von (32) und einiger thermodynamischer Gesetze kann man aus der MIESCHEN Zustandsgleichung die mittlere Energie bestimmen und findet, daß sie eine Funktion des Volumens und von v/T allein ist

$$E = \Phi_0 + v f\left(\frac{v}{T}\right).$$

Das gibt den Anschluß an die monochromatische Quantentheorie der spezifischen Wärme.

Für die Frequenz am absoluten Nullpunkt und $p = 0$ erhält man eine Formel, die der Dimensionsformel von MADELUNG und EINSTEIN (II, 38) entspricht. Die Gitterkonstante und das Atomvolumen für $T = 0$, $p = 0$ seien mit δ_0 , V_0 bezeichnet. Φ_0 muß wegen der Gleichgewichtsbedingung für δ_0 sein Minimum haben, daher wird $G(V) = 0$, also

$$\frac{mas_m}{\delta_0^m} = \frac{nbs_n}{\delta_0^n}.$$

Die Kompressibilität beim absoluten Nullpunkt bestimmt sich nach (24) und (25) zu

$$\frac{1}{\kappa_0} = -V_0 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T=0} = \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_0 = \frac{m(n-m)}{9} \frac{A}{V_0^{m/3+1}} = \frac{m(n-m)}{18} \frac{a s_m}{\delta_0^{m+3}}. \quad (33)$$

Schließlich wird das Quadrat der Schwingungsfrequenz beim absoluten Nullpunkt wegen (31)

$$\begin{aligned} \nu_0^2 &= \frac{1}{4\pi^2\mu} \left(\frac{n(n+1)}{\delta_0^{n+2}} b \sigma_{n+2} - \frac{m(n+1)}{\delta_0^{m+2}} a \sigma_{m+2} \right) \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \left((n+1) \frac{\sigma_{n+2}}{s_n} - (m+1) \frac{\sigma_{m+2}}{s_m} \right) \frac{m a s_m}{\delta_0^{m+2}} \cdot \frac{1}{\mu}. \end{aligned}$$

Führt man die Kompressibilität (33) ein, so geht das über in

$$\nu_0^2 = \frac{9}{2\pi^2} \cdot \frac{1}{n-m} \left((n+1) \frac{\sigma_{n+2}}{s_n} - (m+1) \frac{\sigma_{m+2}}{s_m} \right) \frac{\delta_0}{\kappa_0 \mu};$$

oder, wenn man noch das Atomgewicht $M = N\mu$ und an Stelle von $V_0 = N\delta_0^3$ die Dichte $\varrho_0 = \frac{M}{V_0}$ einführt,

$$\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0} = C \kappa_0^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{3}} \varrho_0^{\frac{1}{6}} \quad (34)$$

in Übereinstimmung mit (II, 38). Die Konstante C ist von der richtigen Größenordnung.

GRÜNEISEN leitet für seine Frequenz ν auch noch die LINDEMANNSCHE Beziehung ab unter Zuhilfenahme der Tatsache, daß das Verhältnis $(\nu - \nu_0)/\nu$ beim Schmelzpunkt für alle Metalle nahezu konstant ist.

Außerdem läßt sich die mittlere Schwingungsamplitude beim Schmelzpunkt aus der Beziehung schätzen

$$3RT_s = 4\pi^2 M \nu^2 \bar{\xi}^2.$$

Es ergibt sich, daß das Verhältnis $\left(\frac{\bar{\xi}}{\delta} \right)_{T_s}$ ziemlich unabhängig von der Substanz den kleinen Wert 0,085 hat.

Schließlich berechnet GRÜNEISEN noch die *Sublimationswärme* des Kristalls beim absoluten Nullpunkt,

$$-\Phi_0(V_0) = \frac{A}{V_0^{m/3}} - \frac{B}{V_0^{n/3}} = \frac{n-m}{n} \frac{A}{V_0^{m/3}}.$$

Wegen (33) und wegen (27) geht dieser Ausdruck über in

$$-\Phi_0(V_0) = \frac{9}{m n} \cdot \frac{V_0}{\kappa_0} = \frac{9\gamma}{m n} \frac{C_v}{3\alpha}.$$

Nach GRÜNEISEN ist diese Beziehung annähernd erfüllt, wenn man mit MIE $m = 3$ und $n = 12$ setzt.

Alle diese von GRÜNEISEN aufgestellten Zusammenhänge sind später von der elektrostatischen Gittertheorie wieder aufgenommen worden.

29. Quantentheorie der Zustandsgleichung. Man könnte die MIE-GRÜNEISENSCHE Zustandsgleichung einfach dadurch auch auf tiefe Temperaturen ausdehnen, daß man für die Schwingungsenergie in (24) den quantentheoretischen Wert einsetzt. Es ist aber zweckmäßiger, von der Betrachtung der freien Energie auszugehen, weil man aus ihr durch Differentiations- und Eliminationsprozesse sämtliche thermodynamischen Größen erhalten kann.

In Formel (3) haben wir bereits den quantentheoretischen Ausdruck für die mittlere Energie ε eines Oszillators bei der Temperatur T gegeben. Die freie Energie f hängt mit ε zusammen durch die Formel

$$\varepsilon = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v; \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{f}{T} \right) = - \frac{\varepsilon}{T^2}.$$

Da nach dem NERNSTschen Hauptsatz der Thermodynamik die freie Energie für $T = 0$ in die Energie übergeht, bestimmt sich die freie Energie eines Oszillators zu

$$f = kT \mathbf{F}\left(\frac{h\nu}{kT}\right), \quad (35)$$

wobei

$$\mathbf{F}(x) = \ln(1 - e^{-x}) \quad (35a)$$

bedeutet. Die gesamte freie Energie eines Gitters ist danach

$$F = \Phi_0 + kT \sum_{\nu} \mathbf{F}\left(\frac{h\nu}{kT}\right),$$

wobei Φ_0 wie vorher die Ruhenergie des durch Temperatur und Druck verzerren Kristalls darstellt und die Summe über alle Eigenfrequenzen ν des verzerren Gitters zu erstrecken ist, die ihrerseits Funktionen des Volumens sind. Nimmt man an, daß der Körper aus unabhängig monochromatisch schwingenden Teilchen gleicher Frequenz ν besteht, entsprechend der EINSTEINSchen Ableitung der spezifischen Wärme¹, so erhält man

$$F = \Phi_0 + 3RT \mathbf{F}\left(\frac{h\nu}{kT}\right). \quad (36)$$

Aus der negativen freien Energie erhält man durch Differentiation nach V den Druck und damit die Zustandsgleichung

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{d\Phi_0}{dV} - 3RT \cdot \frac{1}{\nu} \frac{d\nu}{dV} \mathbf{F}\left(\frac{h\nu}{kT}\right). \quad (36a)$$

Behandelt man dagegen den Körper nach DEBYE² (vgl. Ziff. 24) wie ein elastisches Kontinuum, so wird die freie Energie

$$F = \Phi_0 + 3RT \cdot 3 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \mathbf{F}(x) x^2 dx.$$

Θ ist durch die Maximalfrequenz ν_m (11 a) bestimmt, $\Theta = h\nu_m/k$. Durch eine partielle Integration wird

$$F = \Phi_0 + 3RT \left\{ \mathbf{F}\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{1}{3} \mathbf{D}\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right\}, \quad (37)$$

und daraus ergibt sich die Zustandsgleichung

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{d\Phi_0}{dV} - 3RT \cdot \mathbf{D}\left(\frac{\Theta}{T}\right) \cdot \frac{1}{\Theta} \frac{d\Theta}{dV}. \quad (37a)$$

Setzt man analog zu (32)

$$\frac{V}{\Theta} \cdot \frac{d\Theta}{dV} = \frac{V}{\nu_m} \cdot \frac{d\nu_m}{dV} = -\gamma,$$

so hat die so gewonnene Zustandsgleichung die MIE-GRÜNEISENSche Form, wobei nur für die Schwingungsenergie³ die DEBYESche Formel (13) eingesetzt ist. Man sieht aus (37a) oder (36a), daß die Abhängigkeit der Frequenzen vom Volumen für die ganze Theorie maßgebend ist. Verschwindet sie, so erhält man keine thermische Ausdehnung.

30. Die freie Energie des Gitters. Die Übertragung der MIE-GRÜNEISENSchen Zustandsgleichung von isotropen Körpern auf Kristalle wurde nach DEBYES

¹ S. RATNOWSKY, Ann. d. Phys. Bd. 38, S. 637. 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 75. 1913; L. S. ORNSTEIN, Proc. Amsterdam 1912, S. 983.

² P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 14, S. 259. 1913; Wolfskehl-Kongreß Göttingen 1913.

³ Man beachte, daß für den harmonischen Oszillator das Mittel der potentiellen Energie gleich dem der kinetischen \bar{L} , die Gesamtenergie also gleich $2\bar{L}$ ist.

Gedanken von ORTVAY¹ durch formale Einführung des Deformationstensors an Stelle des Volumens vorgenommen und von anderen Forschern² ausgestaltet. Wir gehen darauf nicht ein, sondern besprechen eine Betrachtung von DEBYE, die den Vorgang der thermischen Ausdehnung sehr anschaulich macht. Er sah die Ursache der Wärmeausdehnung in der Anharmonizität der Schwingungen. Offenbar genügt es nicht mehr, die potentielle Energie bis zu zweiten Potenzen der Verrückungen aus der Gleichgewichtslage zu entwickeln. Denn da dann die Amplituden jeder Schwingung nach beiden Seiten symmetrisch sind, lehrt die Anschauung, daß keine makroskopische Ausdehnung auftritt. Die Wärmeausdehnung beruht vielmehr darauf, daß die Atomkräfte sich einer Annäherung zweier Atome stärker widersetzen als einer Entfernung, also auf der Abweichung des elastischen Verhaltens vom HOOKESchen Gesetz.

Um dies klarzumachen, behandelt DEBYE zunächst den anharmonischen Oszillator, bei dem er die Änderung der Schwingungsweite mit der Energie in Analogie zu der thermischen Ausdehnung mit der Temperatur setzte. Damit konnte er das von GRÜNEISEN empirisch gefundene Gesetz verständlich machen, wonach der Ausdehnungskoeffizient der spezifischen Wärme proportional geht [Ziff. 28 (27)].

Die Bewegungsgleichung eines anharmonischen Oszillators, dessen potentielle Energie aus Gliedern zweiter und dritter Ordnung besteht, lautet

$$m(\ddot{x} + \omega^2 x) + 3g x^2 = 0. \quad (38)$$

Vernachlässigt man zunächst die Glieder von höherem als ersten Grade, so ist die Lösung

$$x = A \cos(\omega t - \alpha),$$

wo A und α Integrationskonstanten sind. Für die zweite Näherung von x erhält man eine inhomogene Bestimmungsgleichung dadurch, daß man im quadratischen Glied von (38) nur die erste Näherung von x berücksichtigt. Ihre Lösung ist

$$x = A \cos(\omega t - \alpha) - \frac{3gA^2}{2m\omega^2} + \frac{gA^2}{2m\omega^2} \cos 2(\omega t - \alpha).$$

Der zeitliche Mittelwert der Amplitude ist daher

$$\bar{x} = -\frac{3gA^2}{2m\omega^2}.$$

Andererseits ist die Gesamtenergie des Oszillators bei der Schwingung in erster Näherung

$$u = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \omega^2 x^2) = \frac{A^2}{2} m \omega^2,$$

also wird

$$\bar{x} = -\frac{3g}{m^2 \omega^4} u. \quad (39)$$

Die Verlagerung des Schwingungsmittelpunktes ist also in erster Näherung der Energie proportional.

Der Übergang vom einzelnen Oszillator zum Gitter ist aber nicht ganz einfach, weil beim Gitter ja nicht die einzelnen Atome unabhängig schwingen, sondern die abstrakten Normalkoordinaten, die sich durch das ganze Gitter erstrecken. DEBYE hat diese formale Schwierigkeit durch einen Kunstgriff überwunden (Einführung einer Hilfskraft), der aber nicht ganz einwandfrei ist.

¹ R. ORTVAY, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 773. 1913.

² M. J. M. VON EVERDINGEN, De toestandvergelijking van het isotrope, vaste lichaam. Proefschrift Utrecht 1914; H. A. LORENTZ, Versl. Kon. Akad. van Wetensch. te Amsterdam (Nov.) Bd. 24, S. 671. 1915; L. S. ORNSTEIN u. F. ZERNIKE, ebenda I, II, III Bd. 24, S. 1689, 1561. 1916; Bd. 25, S. 396. 1916; J. TRESLING, Deformaties en trillingen in het vaste lichaam by afwijkingen van de wet van Hooke, ook in verband met de toestandsvergelijking. Proefschrift Leiden 1919.

Tatsächlich kommt es nicht so sehr auf die Anharmonizität der ungeordneten Wärmeschwingungen an, sondern darauf, daß die Schwingungsfrequenzen Funktionen der Absolutdimensionen des Gitters sind, so wie sie bei MIE-GRÜNEISEN vom Volumen abhängen; allerdings wird es sich zeigen, daß diese Abhängigkeit gerade durch die dritten Ableitungen der potentiellen Energie nach den Verrückungen aus der Gleichgewichtslage beim absoluten Nullpunkt bestimmt ist.

Um das thermische Verhalten eines Gitters zu untersuchen, kehren wir daher zum Ausgangspunkt unserer ganzen Gitterdynamik zurück und verstehen unter

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_k^l &= \mathbf{r}^l + \mathbf{r}_k, \\ \mathbf{r}^l &= l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \end{aligned}$$

die Koordinaten der Gitterpunkte eines Gitters vom betrachteten Typus, aber von ganz beliebigen Dimensionen (das also aus dem Gitter beim absoluten Nullpunkt durch irgendeine homogene Verzerrung hervorgeht).

Die Gitterteilchen mögen beliebige Schwingungen \mathbf{v}_k^l (harmonisch oder anharmonisch) um die Lage \mathbf{r}_k^l ausführen können. Wir nennen diese Schwingungen thermisch (makroskopisch unsichtbar), wenn die über ein endliches Stück des Gitters aufsummierten Verrückungen keinen systematischen Gang mit der Größe des Gitterstückes geben; d. h. wir unterwerfen die \mathbf{v}_k^l den $3s$ Nebenbedingungen

$$\sum_l \mathbf{v}_k^l = 0. \quad (40)$$

Nun entwickeln wir die potentielle Energie aller Gitterpunkte aufeinander, die wir jetzt Ψ nennen, nach den Differenzen der thermischen Verrückungen $\mathbf{v}_k^l - \mathbf{v}_{k'}^{l'}$:

$$\Psi = \Psi_0 + \Psi_1 + \Psi_2 + \dots$$

Dann erhalten wir für Ψ_1, Ψ_2, \dots die Formeln I, Ziff. 5, (15 a), in denen \mathbf{u}_k^l durch \mathbf{v}_k^l zu ersetzen ist. Nun ist die Summe

$$\sum_{l'} \sum_{k'} (\varphi_{kk'}^{-l'})_x = \sum_l \sum_k (\varphi_{kk'}^{-l'})_x$$

von l unabhängig, wenn man die Randpartien vernachlässigt. Damit wird

$$\Psi_1 = \sum_x \sum_{l'} \sum_{k'} (\varphi_{kk'}^{-l'})_x \sum_l \mathbf{v}_{kx}^l.$$

Man sieht, daß Ψ_1 auf Grund der Nebenbedingungen (40) fortfällt.

Jetzt führen wir die Statistik für die gesamte Gitterenergie, kinetische plus potentielle, $L + \Psi$, bezüglich der thermischen Variablen \mathbf{v}_k^l durch. Dabei ist folgendes zu beachten. Die Glieder Ψ_2 stellen zusammen mit der kinetischen Energie

$$L = \frac{1}{2} \sum_l \sum_k m_k \dot{\mathbf{v}}_k^{l2}$$

ein System gekoppelter Oszillatoren dar. Dabei sind aber nicht mehr alle \mathbf{v}_k^l voneinander unabhängig, sondern es bestehen zwischen ihnen die linearen Nebenbedingungen (40), deren Zahl gleich $3s$ (s Anzahl der Basisteilchen) ist. Bei endlichem Gitter, also endlicher Zahl N von Teilchen, wären die Schwingungszahlen und Schwingungsvektoren etwas anders als bei fehlenden Nebenbedingungen (statt der Hauptachsen des $3N$ dimensionalen Ellipsoids hat man die Hauptachsen des $3(N-s)$ dimensionalen Querschnitts zu bestimmen). Aber es ist anschaulich klar und läßt sich beweisen, daß mit $N \rightarrow \infty$ dieser Unterschied fortfällt¹. Die Glieder dritter Ordnung in \mathbf{v}_k^l wollen wir vernach-

¹ Daß das Hinzufügen einer endlichen Anzahl linearer Nebenbedingungen im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ an den Eigenschwingungen und der Statistik nichts ändert, hat H. A. LORENTZ bei einer Darstellung der EINSTEINSCHEN Theorie der Schwankungserscheinungen benutzt; man findet diese in seinem Buche: Les théories statistiques en thermodynamique, Note V, S. 86. Leipzig 1916.

lässigen, da ja schon in Ziff. 26 gezeigt worden war, daß sie in erster Näherung nicht zum statistischen Mittelwert beitragen. Die Berechnung der statistischen Mittelwerte geschieht dann genau so wie oben bei der Berechnung der spezifischen Wärme (Ziff. 25), nur daß jetzt alle Bestimmungsstücke, also vor allem die Eigenfrequenzen, von dem angenommenen Grundgitter r_k^l abhängen; wir bezeichnen daher die Frequenzen dieses Gitters zur Unterscheidung mit ν^* und erhalten für die freie Energie des ganzen Gitters

$$F = \Psi_0 + kT \sum_{\nu^*} \mathbf{F} \left(\frac{h\nu^*}{kT} \right), \quad (41)$$

wo \mathbf{F} die in (35a) definierte Funktion

$$\mathbf{F}(x) = \ln(1 - e^{-x})$$

ist. Die Frequenzen ν^* sind genau wie früher die ν zu berechnen, es gelten alle Überlegungen von Ziff. 13 und 15 auch für das Gitter r_k^l ; insbesondere werden die Frequenzen auch hier durch 3s Zweige ν_j^* der Frequenzfunktion im Phasenraum dargestellt, und es gilt das Verteilungsgesetz (II, 31). Daher wird die *freie Energie*, bezogen auf die Volumeneinheit des undeformierten Kristalls

$$F = U + \frac{kT}{(2\pi)^3 N\Delta} \sum_{j=1}^{3s} \int \mathbf{F} \left(\frac{h\nu_j^*}{kT} \right) d\varphi, \quad (41a)$$

wo in Übereinstimmung mit den Bezeichnungen von Abschnitt I $\Psi_0/N\Delta$ mit U bezeichnet ist.

Von hier aus unterscheidet sich also die Theorie von der im ersten Abschnitt behandelten rein mechanischen nur durch das Auftreten der Funktion \mathbf{F} , die durch Vermittlung der ν^* von den r_k^l abhängt und die Temperatur als Parameter enthält. Wenn keine äußeren Spannungen oder Einzelkräfte auf das Gitter einwirken, erfordert die Gleichgewichtsbedingung das Verschwinden der Ableitungen von F nach den r_k^l und nach dem Deformationstensor. Läßt man nun in diesen Ausdrücken T gegen Null gehen, so fallen die Zusatzglieder fort und die Gleichgewichtsbedingungen werden identisch mit den statischen, die in Ziff. 5 aufgestellt wurden.

Die volle Durchführung der Theorie beruht nun darauf, daß die thermischen Zusatzglieder für jedes T klein gegen die statischen Grundglieder sind. Die homogene Verrückung

$$u_{kx}^l = u_{kx} + \sum_y u_{xy} y_k^{0l},$$

durch die sich die Punkte des Gitters r_k^l von den Punkten r_k^{0l} des Gitters in der stabilen Gleichgewichtslage beim absoluten Nullpunkt unterscheiden, wird daher klein sein, so daß man nach ihr entwickeln kann und nur Glieder zweiter Ordnung zu berücksichtigen braucht,

$$F = U_0 + U_2 + \frac{kT}{(2\pi)^3 N\Delta} \sum_{j=1}^{3s} \int \mathbf{F} \left(\frac{h\nu_j^*}{kT} \right) d\varphi. \quad (42)$$

Darin sind U_0 und U_2 die Energiedichten nullter und zweiter Ordnung bei einer homogenen Verzerrung [I, (10), (22)].

Die weitere Behandlung des Ausdruckes (42) ist nicht in voller Strenge möglich. Ein Versuch von STERN¹, die freie Energie auf die Determinante der Schwingungsgleichung zurückzuführen, gelang bisher nur am eindimensionalen Beispiel. Daher bleibt nur derselbe Weg, der in der Theorie der spezifischen Wärme

¹ O. STERN, Ann. d. Phys. Bd. 51, S. 237. 1916.

zu brauchbaren Näherungsformeln führt, nämlich der, daß man die Frequenzen durch die ersten Glieder ihrer Reihenentwicklung nach $\tau = \frac{2\pi}{\lambda}$ ersetzt,

$$\left. \begin{aligned} \nu_j^* &= c_j^* \cdot \frac{\tau}{2\pi}, & (j = 1, 2, 3) \\ \nu_j^* &= \nu_j^{(0)*}. & (j = 4, \dots, 3s) \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

Dieses Verfahren wird bei tiefen Temperaturen wohl genügen; doch muß man bei hohen Temperaturen Abweichungen erwarten, da die optischen Frequenzen zu sehr bevorzugt sind. Namentlich bei Gitterteilchen von annähernd gleicher Masse werden, wie schon früher diskutiert, die optischen Frequenzen durchaus nicht monochromatisch sein.

Man erhält dann auf Grund derselben Überlegungen wie in Ziff. 24

$$F = U_0 + U_2 + \frac{kT}{\Delta} \left\{ \sum_{j=1}^3 \int \left[\mathbf{F} \left(\frac{\Theta_j^*}{T} \right) - \frac{1}{3} \mathbf{D} \left(\frac{\Theta_j^*}{T} \right) \right] \frac{d\Omega}{4\pi} + \sum_{j=4}^{3s} \mathbf{F} \left(\frac{\Theta_j^*}{T} \right) \right\}. \quad (44)$$

Darin bedeutet

$$\left. \begin{aligned} \Theta_j^* &= \frac{h \nu_{mj}^*}{k}, & \nu_{mj}^* &= c_j^* \sqrt{\frac{3}{4\pi\Delta}}, & (j = 1, 2, 3) \\ \Theta_j^* &= \frac{h \nu_j^{(0)*}}{k}. & & & (j = 4, \dots, 3s) \end{aligned} \right\} \quad (44a)$$

Die $\nu_j^{(0)*}$ und c_j^* sind in analoger Weise wie $\nu_j^{(0)}$ und c_j aus den Atomkräften zu berechnen; sie sind Funktionen der u_{xy} und der u_k . Wir wollen diese Abhängigkeit nur bis auf lineare Glieder in u_{xy} und u_k berechnen. Dementsprechend entwickeln wir das temperaturabhängige Glied in (44) nach u_{xy} und u_k und vernachlässigen alle höheren als linearen Glieder. Wir führen folgende Abkürzungen ein

$$F_0 = U_0 + \frac{kT}{\Delta} \left\{ \sum_{j=1}^3 \int \left[\mathbf{F} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right) - \frac{1}{3} \mathbf{D} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right) \right] \frac{d\Omega}{4\pi} + \sum_{j=4}^{3s} \mathbf{F} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right) \right\}. \quad (45 a)$$

F_0 ist die freie Energie des Gitters im (mechanisch oder thermisch) undeformierten Zustand. Ferner

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{R}_{kx}^0 &= -\frac{kT}{\Delta} \frac{\partial}{\partial u_{kx}} \left\{ \sum_{j=1}^3 \int \left[\mathbf{F} \left(\frac{\Theta_j^*}{T} \right) - \frac{1}{3} \mathbf{D} \left(\frac{\Theta_j^*}{T} \right) \right] \frac{d\Omega}{4\pi} + \sum_{j=4}^{3s} \mathbf{F} \left(\frac{\Theta_j^*}{T} \right) \right\} \\ &= -\frac{kT}{\Delta} \left\{ \sum_{j=1}^3 \int \frac{1}{\Theta_j} \left(\frac{\partial \Theta_j^*}{\partial u_{kx}} \right)_0 \cdot \mathbf{D} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right) \frac{d\Omega}{4\pi} + \sum_{j=4}^{3s} \frac{1}{\Theta_j} \left(\frac{\partial \Theta_j^*}{\partial u_{kx}} \right)_0 \cdot \mathbf{P} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right) \right\} \end{aligned} \right\} \quad (45 b)$$

und

$$K_{xy}^0 = -\frac{kT}{\Delta} \left\{ \sum_{j=1}^3 \int \frac{1}{\Theta_j} \left(\frac{\partial \Theta_j^*}{\partial u_{xy}} \right)_0 \cdot \mathbf{D} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right) \frac{d\Omega}{4\pi} + \sum_{j=4}^{3s} \frac{1}{\Theta_j} \left(\frac{\partial \Theta_j^*}{\partial u_{xy}} \right)_0 \cdot \mathbf{P} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right) \right\}. \quad (45 c)$$

Da die $\partial \Theta_j / \partial u_{xy} \dots$ im allgemeinen negativ sind [vgl. (32)], so sind die so bestimmten \mathfrak{R}_k^0 und K_{xy}^0 positiv.

Die hierin auftretenden Terme $\partial \Theta_j^* / \partial u_{kx}$, $\partial \Theta_j^* / \partial u_{xy}$ bestehen im wesentlichen aus Summen über die dritten Ableitungen der Wechselwirkungspotentiale¹.

Dann wird die freie Energie

$$F = F_0 - \sum_k (\mathfrak{R}_k^0 u_k) - \sum_{xy} K_{xy}^0 u_{xy} + U_2. \quad (46)$$

¹ Vgl. M. BORN, Atomtheorie des festen Zustandes, § 31.

Aus der freien Energie erhält man durch Differentiations- und Eliminationsprozesse sämtliche mechanischen und thermischen Größen. Man sieht, daß (44) eine Korrektur der berechneten elastischen Eigenschaften des Gitters bedingt. Die im ersten Abschnitt abgeleiteten Gesetze gelten strenggenommen nur für den absoluten Nullpunkt, für den ja F_0 in U_0 und \mathfrak{R}_k^0 und K_{xy}^0 in Null übergehen.

Man erhält zunächst für die *inneren Kräfte und Spannungen*, die sich den Verrückungen u_k und den Deformationen u_{xy} widersetzen

$$\mathfrak{R}_{kx} = -\frac{\partial F}{\partial u_{kx}} = \mathfrak{R}_{kx}^0 - \frac{\partial U_2}{\partial u_{kx}}, \quad (47a)$$

$$K_{xy} = -\frac{\partial F}{\partial u_{xy}} = K_{xy}^0 - \frac{\partial U_2}{\partial u_{xy}}. \quad (47b)$$

Da für U_2 der Ausdruck (I, 22) die Energiedichte zweiter Ordnung bei einer homogenen Verzerrung einzusetzen ist, sind diese Gleichungen bis auf das Hinzutreten der von u_k und u_{xy} unabhängigen Glieder \mathfrak{R}_{kx}^0 und K_{xy}^0 identisch mit den Gleichungen (I, 25). Daher werden bei allen Eliminationsprozessen die gleichen Klammer-symbole wie im ersten Abschnitt als Koeffizienten auftreten. Ferner bestimmt sich die *spezifische Entropie* aus der freien Energie durch die Beziehung

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial F_0}{\partial T} + \sum_k \frac{d\mathfrak{R}_k^0}{dT} u_k + \sum_{xy} \frac{dK_{xy}^0}{dT} u_{xy}. \quad (48)$$

Die *spezifische Energie* ist durch

$$E = F + TS$$

gegeben. Bezeichnet man die spezifische Energie des undeformierten Zustandes mit $E_0 = F_0 - T \partial F_0 / \partial T + U_2$, so wird

$$E = E_0 - \sum_k \left(\mathfrak{R}_k^0 - T \frac{d\mathfrak{R}_k^0}{dT} \right) u_k - \sum_{xy} \left(K_{xy}^0 - T \frac{dK_{xy}^0}{dT} \right) u_{xy}. \quad (49)$$

Schließlich wird die *zugeführte Wärme*

$$\left. \begin{aligned} dQ &= T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) dT + T \sum_x \sum_k \frac{\partial S}{\partial u_{kx}} du_{kx} + T \sum_{xy} \frac{\partial S}{\partial u_{xy}} du_{xy} \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) dT + T \sum_k \frac{d\mathfrak{R}_k^0}{dT} du_k + T \sum_{xy} \frac{dK_{xy}^0}{dT} du_{xy}. \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

31. Thermische Ausdehnung. Um die Abhängigkeit zwischen Spannungen und Temperatur und der äußerlich wahrnehmbaren Verzerrung übersehen zu können, eliminiert man zunächst die u_k aus (47a) und erhält analog zu (I, 26)

$$u_{kx} = \sum_{k'} \sum_{\bar{x}} \left\{ \begin{matrix} k & k' \\ x & \bar{x} \end{matrix} \right\} \left[\mathfrak{R}_{k\bar{x}} - \mathfrak{R}_{k'\bar{x}}^0 + \sum_{yz} \left[\begin{matrix} k' \\ \bar{x} y z \end{matrix} \right] u_{yz} \right].$$

Führt man die Abkürzung ein

$$u_{kx}^0 = - \sum_{k'} \sum_{\bar{x}} \left\{ \begin{matrix} k & k' \\ x & \bar{x} \end{matrix} \right\} \mathfrak{R}_{k'\bar{x}}^0, \quad (51)$$

so geht das über in

$$u_{kx} = u_{kx}^0 + \sum_{k'} \sum_{\bar{x}} \left\{ \begin{matrix} k & k' \\ x & \bar{x} \end{matrix} \right\} \mathfrak{R}_{k'\bar{x}} + \sum_{k'} \sum_{\bar{x}yz} \left\{ \begin{matrix} k & k' \\ x & \bar{x} \end{matrix} \right\} \left[\begin{matrix} k' \\ \bar{x} y z \end{matrix} \right] u_{yz}. \quad (52)$$

Die u_k^0 haben die Bedeutung der bei fehlender Deformation von der Temperatur

der PLANCKSchen Formel ein Resonator bei tiefen Temperaturen um so mehr Energie aufnimmt, je kleiner seine Frequenz ist, so werden, wenn man den Kristall vom absoluten Nullpunkt aus erwärmt, zuerst die langsameren Schwingungen parallel zur senkrechten Achse angeregt. Sie bewirken eine Dehnung in dieser Richtung, die nach bekannten Gesetzen der Elastizitätslehre mit einer Querkontraktion verbunden ist. Erst bei höheren Temperaturen treten auch die Schwingungen senkrecht zur hexagonalen Achse in Erscheinung, die eine Ausdehnung hervorrufen, dabei aber natürlich die Ausdehnung in der ersten Richtung hemmen.

GRÜNEISEN und GOENS haben auch die Wärmeausdehnung nach der BORNschen Methode entwickelt und mit der Erfahrung verglichen. Unter Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften der hexagonalen Klasse folgt aus den Gleichungen (55) durch Differenzieren nach T

$$\begin{aligned}\alpha_{\perp} &= (s_{11} + s_{12}) q_{\perp} + s_{13} q_{\parallel}, \\ \alpha_{\parallel} &= 2s_{13} q_{\perp} + s_{33} q_{\parallel},\end{aligned}$$

wo mit α_{\perp} und α_{\parallel} die beiden verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten bezeichnet sind und mit q_{\perp} und q_{\parallel} zwei Temperaturfunktionen, die durch Differentiation von \tilde{K}_{\perp}^0 und \tilde{K}_{\parallel}^0 nach T entstehen. Mit GRÜNEISEN und GOENS kann man folgendermaßen Näherungsformeln für die q_{\perp} und q_{\parallel} gewinnen: Man vernachlässigt den auf den inneren Verrückungen beruhenden Unterschied von \tilde{K}_{xy}^0 und K_{xy}^0 (53), sodann streicht man in (45c) die monochromatischen (EINSTEINSchen) Glieder und ersetzt in den DEBYESchen Gliedern die Θ_j^* durch ihre Richtungsmittelwerte, so daß

$$K_{\perp}^0 = -\frac{3k}{\Delta} \gamma_{\perp} T \mathbf{D} \left(\frac{\Theta_{\perp}}{T} \right), \quad K_{\parallel}^0 = -\frac{3k}{\Delta} \gamma_{\parallel} T \mathbf{D} \left(\frac{\Theta_{\parallel}}{T} \right)$$

werden. Diese Größen haben dieselbe Temperaturabhängigkeit wie der DEBYE'sche Ausdruck für die Energie (13); daher ist die Temperaturabhängigkeit von q_{\perp} und q_{\parallel} durch (14) gegeben, z. B.

$$q_{\perp} = \frac{dK_{\perp}^0}{dT} = \frac{3k}{\Delta} \gamma_{\perp} \left\{ 4\mathbf{D} \left(\frac{\Theta_{\perp}}{T} \right) - 3\mathbf{P} \left(\frac{\Theta_{\perp}}{T} \right) \right\}.$$

γ_{\perp} , γ_{\parallel} , Θ_{\perp} , Θ_{\parallel} sind vier Konstanten, die man aus den Beobachtungen bestimmt. In dieser Näherung wird also die Ausdehnung dargestellt durch Subtraktion zweier mit verschiedenen Faktoren ($s_{11} + s_{22} > 0$, $s_{33} > 0$, $s_{13} < 0$) multiplizierten Debye-funktionen. Die danach theoretisch berechneten Kurven geben alle wesentlichen Züge der Beobachtungen wieder. Die Abweichungen sind bei der Größe der Vernachlässigungen nicht verwunderlich.

Das GRÜNEISENSche Gesetz (27) muß natürlich bei Berücksichtigung der Anisotropie der Wärmeausdehnung entsprechend verallgemeinert werden.

Man erhält den *Umkehrreffekt der thermischen Ausdehnung*, nämlich das Auftreten von Wärme bei einer Deformation des Kristalls, durch Betrachten der Gleichung (50) für die zugeführte Wärme. Führt man in diese Gleichung mit Hilfe von (52) an Stelle von u_k als unabhängige Variable \mathfrak{R}_k ein, so geht sie über in

$$\left. \begin{aligned} dQ &= \left[\frac{dE_0}{dT} - T \sum_{kk'} \sum_{xy} \left\{ \begin{matrix} k & k' \\ x & y \end{matrix} \right\} \frac{d\mathfrak{R}_{kx}^0}{dT} \cdot \frac{d\mathfrak{R}_{k'y}^0}{dT} \right] dT \\ &\quad - T \sum_k \frac{du_k^0}{dT} d\mathfrak{R}_k + T \sum_{xy} \frac{d\tilde{K}_{xy}^0}{dT} du_{xy}. \end{aligned} \right\} \quad (56)$$

Bei fehlenden Einzelkräften erhält man daraus die isotherme *Deformationswärme* als Funktion der Änderungen der Deformations- bzw. der Spannungskoeffizienten

$$dQ_v = T \sum_{xy} \frac{d\tilde{K}_{xy}^0}{dT} du_{xy} \quad \left. \vphantom{\sum_{xy}} \right\} \quad (57a)$$

$$= T \left(\frac{d\tilde{K}_1^0}{dT} dx_x + \dots + \frac{d\tilde{K}_4^0}{dT} dy_z + \dots \right),$$

$$dQ_p = -T \left[\left(\sum_j s_{j1} \frac{d\tilde{K}_j^0}{dT} \right) X_x + \dots \right] \quad \left. \vphantom{\sum_j} \right\} \quad (57b)$$

$$= -T \left\{ \frac{du_1^0}{dT} dX_x + \dots + \frac{du_4^0}{dT} dY_z \dots \right\}.$$

32. Pyroelektrizität und elektrokalorischer Effekt. In einem homogenen elektrischen Feld wirken auf das Gitter die Einzelkräfte

$$\tilde{\mathfrak{F}}_k = -\mathfrak{R}_k = -\frac{e_k}{\Delta} \mathfrak{E},$$

wo e_k die elektrische Ladung des Teilchens k bedeute. Wenn der unverzerrte Kristall kein elektrisches Moment besitzt, ist das *spezifische elektrische Moment* nach (52) bestimmt durch

$$p_x = \frac{1}{\Delta} \sum_k e_k u_{kx} = \frac{1}{\Delta} \sum_k e_k u_{kx}^0 - \frac{1}{\Delta^2} \sum_{kk'} \sum_{\bar{x}} \left\{ \begin{matrix} k & k' \\ x & \bar{x} \end{matrix} \right\} e_k e_{k'} \mathfrak{E}_{\bar{x}} + \sum_{k'} \sum_{\bar{y}z} \frac{e_k}{\Delta} \left\{ \begin{matrix} k & k' \\ x & \bar{x} \end{matrix} \right\} \left[\begin{matrix} k' \\ \bar{x} y z \end{matrix} \right] u_{yz} \quad \left. \vphantom{\sum_{kk'}} \right\} \quad (58)$$

$$= \frac{1}{\Delta} \sum_k e_k u_{kx} + \sum_y [xy] \mathfrak{E}_y + \sum_{yz} [x|yz] u_{yz}.$$

Darin sind die $[xy]$ die Konstanten der dielektrischen Erregung (I, 38), die $[x|yz]$ die piezoelektrischen Konstanten (I, 42a).

Man bezeichnet

$$p^0 = \frac{1}{\Delta} \sum_k e_k u_k^0 \quad (59)$$

als das *wahre pyroelektrische Moment* bei fehlender Deformation (und $\mathfrak{E} = 0$). Der Messung zugänglich ist das pyroelektrische Moment bei fehlenden Spannungen (und $\mathfrak{E} = 0$), \tilde{p}^0 , das durch Zusammenwirken der wahren Pyroelektrizität mit der durch die thermische Ausdehnung erzeugten Piezoelektrizität entsteht. Man erhält es durch Auflösen von (47b) bei fehlenden Spannungen nach den u_{xy} und Einsetzen in (58), ganz analog wie bei der Berechnung der Piezoelektrizität. Mit den in (I, 43) eingeführten Konstanten d_{ij} und kontinuumsphysikalischer Bezeichnungsweise wird

$$\tilde{p}_i^0 = p_i^0 + \sum_j d_{ij} \tilde{K}_j^0. \quad (60)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Pyroelektrizität ist schon vor Ausbildung einer exakten Gittertheorie von BOGUSLAWSKI¹ vom Standpunkt der monochromatischen EINSTEINSCHEN Theorie aus untersucht worden. Er fand, ganz ähnlich wie bei der EINSTEINSCHEN Berechnung der spezifischen Wärme, für tiefe Temperaturen einen viel zu steilen Abfall. BOGUSLAWSKI führte darum stattdessen die DEBYESCHE Funktion ein, aber diese, wie auch der hier angegebene Ausdruck, fallen in der Nähe des Nullpunktes mit der vierten Potenz der Entfernung ab, während die Beobachtungen² für die zweite Potenz sprechen. Der

¹ S. BOGUSLAWSKI, Phys. ZS. Bd. 15, S. 569. 1914.

² W. ACKERMANN, Dissert. Göttingen 1914; Ann. d. Phys. Bd. 46, S. 197. 1915.

Widerspruch ist noch nicht aufgeklärt. BOGUSLAWSKI stellt die Meßergebnisse durch eine ähnlich gebaute Funktion mit dem beobachteten Verhalten am Nullpunkt dar. Die Versuche, diese Funktion theoretisch zu begründen, sind aber gescheitert. HECKMANN¹ vermutet, daß der flachere Abfall der Beobachtungen in ähnlicher Weise zu verstehen ist wie die von GRÜNEISEN und GOENS untersuchte Abweichung zwischen Ausdehnungskoeffizient und spezifischer Wärme, denn auch bei der Pyroelektrizität handelt es sich um einen linearen Vorgang, dessen Richtungsabhängigkeit in den angegebenen Formeln nicht berücksichtigt ist.

Ähnlich wie bei der Piezoelektrizität ist auch hier bei solchen Kristallen, deren zentrische Symmetrie das Auftreten eines elektrischen Momentes verhindert, eine neue Erscheinung zu erwarten, die auf einer durch die Wärme hervorgerufenen Erregung elektrischer Quadrupole beruht. Die Existenz dieser *tensoriellen Pyroelektrizität* ist von VOIGT² wahrscheinlich gemacht worden.

Die Umkehrerscheinung der Pyroelektrizität, der *elektrokolorische Effekt*, besteht in der Erwärmung des Kristalls beim Anlegen eines elektrischen Feldes. Aus (56) kann man sofort die zugeführte Wärme bei fehlender Änderung der Deformation entnehmen. Experimentell ist aber nur die Wärmeänderung bei konstanten Spannungen zu erfassen. Um diese zu erhalten, muß man u_{xy} als Funktion der K_{xy} und des Feldes \mathfrak{E} ausdrücken. Ähnlich wie bei Berechnung der Elektrostriktion (I, 43) wird die Abhängigkeit der u_{xy} von \mathfrak{E} durch die Konstanten d_{ij} gegeben,

$$u_{xx} = \sum_i d_{i1} \mathfrak{E}_i - \sum_j s_{1j} (K_j - \tilde{K}_j^0).$$

Daher beträgt die Erwärmung eines Kristalls beim Anlegen eines Feldes bei konstanter Deformation bzw. bei konstanter Spannung

$$dQ_v^{(0)} = T \left(\frac{d p^0}{d T} d \mathfrak{E} \right), \quad (61 a)$$

$$dQ_p^{(0)} = T \left(\frac{d \tilde{p}^0}{d T} d \mathfrak{E} \right). \quad (61 b)$$

Diese Erscheinung wurde von THOMSON³ vorhergesagt und von STRAUBEL⁴ experimentell nachgewiesen.

33. Sublimation. Durch Steigerung der Temperatur wird der feste (kristallinische) Körper zuerst in den flüssigen, dann in den gasförmigen Zustand versetzt. Die Thermodynamik erlaubt die formalen Gesetze dieser Umwandlungen abzuleiten und stellt den Zusammenhang zwischen einigen in der Schmelz- bzw. Sublimationsformel auftretenden Konstanten und meßbaren Eigenschaften der reinen Aggregatzustände (spezifische Wärmen) her; aber eine, und zwar die wichtigste Konstante der Umwandlungsformeln läßt sich so nicht bestimmen, nämlich die sog. *Entropiekonstante oder chemische Konstante*. Hierzu ist ein Eingehen auf die atomistische Struktur und die Anwendung statistischer Methoden erforderlich, bei denen die beiden koexistierenden Phasen (Aggregatzustände) als ein mechanisches System behandelt werden. (Siehe auch den Beitrag von HERZFELD, Ziff. 69.)

Wir wollen hier zunächst den Fall des Sublimierens darlegen und zeigen, wie man durch Kombination von Thermodynamik und Statistik die Formel für den Sublimationsdruck einschließlich aller Konstanten gewinnen kann.

¹ G. HECKMANN, *Ergebn. d. exakt. Naturwissensch.* Bd. IV. 1925.

² W. VOIGT, *Göttinger Nachr.* 1905, S. 394.

³ W. THOMSON, *Math. Phys. Pap.* Bd. 1, S. 316.

⁴ R. STRAUBEL, *Göttinger Nachr.* 1902, S. 161; F. LANGE, *Dissert.* Jena 1905.

Zunächst ergibt sich aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die CLAUDIUS-CLAPEYRONsche Gleichung für den Dampfdruck

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}.$$

Darin ist λ die Verdampfungswärme pro Mol beim Sättigungsdruck. Es ist

$$\lambda = \lambda_0 + (E + pV)_g - E_f,$$

worin λ_0 die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt und E_g bzw. E_f die Energie des Gases bzw. des festen Körpers bei der Temperatur T , vom absoluten Nullpunkt aus gezählt, sind. Wir beschränken uns hier darauf, daß das Gas einatomig ist. Dann ist

$$(E + pV)_g = c_p T = \frac{5}{2} RT.$$

c_p ist die Atomwärme bei konstantem Druck. Durch Integration erhält man die Dampfdruckformel

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{c_p}{R} \ln T - \int_0^T \frac{E_f}{RT^2} dT + C;$$

C ist eine Konstante des Gases, die NERNSTsche chemische Konstante.

Man kann das Integral auswerten durch Einführen der freien Energie gemäß der Beziehung

$$\frac{E}{T^2} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right).$$

Vernachlässigt man die Volumenänderung des festen Körpers, so wird nach (35a)

$$F = kT \sum_{\nu} \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right).$$

F/T verschwindet also für $T = 0$. Für hohe Temperaturen, im Bereich des DULONG-PETITSchen Gesetzes, geht F in seinen klassischen Wert über

$$F = 3RT \ln \frac{h\tilde{\nu}}{kT};$$

darin bedeutet $\tilde{\nu}$ das geometrische Mittel aller Kristallfrequenzen

$$\tilde{\nu}^3 = \nu_1 \nu_2 \dots$$

Setzt man das ein, so erhält man die Dampfdruckformel für hohe Temperaturen

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} - \frac{1}{2} \ln T + C + 3 \ln \frac{h\tilde{\nu}}{k}. \quad (62)$$

Dieselbe Gleichung läßt sich nun aber kinetisch ableiten, und zwar erhält man so den Wert der chemischen Konstanten C . Diese Ableitung verläuft folgendermaßen: Es seien N Atome vorhanden, von denen n im gasförmigen, $N - n = n'$ im festen Zustand seien. Die Arbeit, die zur Überführung eines Atoms aus dem festen in den gasförmigen Zustand beim absoluten Nullpunkt nötig ist, soll von Anfangs- und Endlage des Teilchens unabhängig und gleich φ_0 sein (Vernachlässigung der Oberflächenenergie). Bezeichnet man die Koordinaten und Impulse der gasförmigen Atome durchlaufend mit $q_1 \dots q_{3n}$, $p_1 \dots p_{3n}$, so ist die Energie der Gasatome

$$E_g = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_{3n}^2) + n\varphi_0.$$

Führt man im festen Körper die Normalkoordination $q'_1 \dots q'$ ein, so wird seine Energie mit $\omega_k = 2\pi\nu_k$

$$E_f = \frac{1}{2} \{ (p_1'^2 + \omega_1^2 q_1'^2) + \dots + (p_{3n'}^2 + \omega_{3n'}^2 q_{3n'}^2) \}.$$

Die Wahrscheinlichkeit des Zustandes, bei dem n bestimmte Atome im gasförmigen, n' in bestimmter Anordnung im festen Zustand vorhanden sind, ist nach dem BOLTZMANNschen Theorem:

$$\begin{aligned} W'_n &= A \int e^{-\frac{1}{kT}(E_g + E_f)} \cdot dq_1 \dots dp_{3n} \cdot dq'_1 \dots dp'_{3n'} \\ &= A e^{-\frac{n\varphi_0}{kT}} V^n \cdot (2\pi m kT)^{\frac{3n}{2}} \left(\frac{kT}{\tilde{v}}\right)^{3(N-n)}. \end{aligned}$$

Dabei ist V das Volumen des Gases, neben dem das des festen Körpers vernachlässigt werden kann.

Um noch die Wahrscheinlichkeit zu erhalten, daß irgendwelche n der Teilchen im Gaszustand sind und die anderen in irgendeiner Anordnung ein Gitter bilden, muß man den Ausdruck noch mit $N!/n!n'!$ und mit $n'!$ multiplizieren. Es ergibt sich

$$W_n = A \frac{N!}{n!} V^n \cdot e^{-\frac{n\varphi_0}{kT}} (2\pi m kT)^{\frac{3n}{2}} \left(\frac{kT}{\tilde{v}}\right)^{3(N-n)}.$$

Das Gleichgewicht ist durch das Maximum der Wahrscheinlichkeit gekennzeichnet. Bildet man daher $d \ln W / dn = 0$, so erhält man mit Benutzung der STIRLINGschen Formel $\ln n! = n \ln n - n$

$$\ln n = -\frac{\varphi_0}{kT} + \ln V - \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi \tilde{v}^2 m}{k}$$

oder, wegen der Zustandsgleichung $pV = nkT$ die *Dampfdruckformel*

$$\ln p = -\frac{\varphi_0}{kT} - \frac{1}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi \tilde{v}^2 m}{k^{1/3}}. \quad (63)$$

Vergleicht man das mit (62), so ergibt sich die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt zu $\lambda_0 = N\varphi_0$, und die *chemische Konstante* zu

$$C = \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3}.$$

Führt man statt der Atommasse das Atomgewicht ein, so wird

$$C = C_0 + \frac{3}{2} \ln M,$$

worin C_0 eine universelle Konstante ist,

$$C_0 = \ln \frac{(2\pi)^{3/2} \cdot R^{5/2}}{N^4 h^3} = 10,17 \text{ (CGS-Einheiten)}. \quad (64)$$

C ist die Integrationskonstante der Entropie eines einatomigen Gases, zuerst von SACKUR¹ und TETRODE² durch direkte Anwendung der Quantentheorie auf ein Gas berechnet. Auf die Verallgemeinerung für mehratomige Moleküle und die tiefere Begründung dieser Zusammenhänge durch die Quantenstatistik kann hier nicht eingegangen werden.

34. Der Schmelzprozeß. Die beiden Extremzustände der Materie, der ideale feste Körper, in dem vollkommene Ordnung herrscht, und das ideale Gas, in dem die ordnungzerstörende Temperaturbewegung vorherrscht, sind durch ihre physikalische Einfachheit der theoretischen Behandlung besonders zugänglich. Dagegen sind die Zustände in der Umgebung des Schmelzpunktes so weit von beiden Idealzuständen entfernt, daß man eine nicht annähernd so exakte mechanische Beschreibung durchführen kann. Als ersten Ansatz einer Theorie des Schmelzens kann man die LINDEMANNschen Beziehungen zwischen Schmelztemperatur und Reststrahlungsfrequenz ansehen (vgl. Ziff. 17).

¹ O. SACKUR, Ann. d. Phys. Bd. 36, S. 958. 1911.

² H. TETRODE, Ann. d. Phys. Bd. 38, S. 434. 1912; Bd. 39, S. 255. 1912.

Eine *Theorie des Schmelzvorganges* binärer, polarer Kristalle, die mit sehr primitiven Annahmen doch zu guten Resultaten führt, stammt von BRAUNBEK¹.

Um den komplizierten Temperaturschwingungen des Gitters rechnerisch beikommen zu können, läßt BRAUNBEK die $3N$ Freiheitsgrade des aus N Atomen bestehenden Gitters auf einen zusammenschumpfen, und zwar dadurch, daß er die untergeordnete Wärmebewegung durch die Schwingungen zweier in sich starrer Teilgitter des Kristalls gegeneinander, z. B. das aller positiven Ionen einerseits und das aller negativen Ionen andererseits, ersetzt. Die drei Freiheitsgrade dieser Schwingung werden noch auf einen reduziert dadurch, daß nur Schwingungen einer bestimmten Richtung betrachtet werden. Diese Richtung wird auf folgende Weise bestimmt. Das Potential der beiden Teilgitter aufeinander hat ein Minimum bei jeder Verschiebung, die eine Deckoperation des einen Teilgitters bedeutet, d. h. die das immer unendlich gedachte Teilgitter in eine kongruente Lage bringt. Bei einer solchen „Deckverschiebung“ geht das Potential von einem Minimum über ein Maximum (das bei manchen Deckverschiebungen auch unendlich sein kann, nämlich wenn der Verschiebung die Teilchen des anderen Gitters im Wege stehen) wieder in ein Minimum über. Die Höhe der bei dieser Verschiebung zu überwindenden Energieschwelle nennen wir A . Aus den unendlich vielen Deckverschiebungen wählen wir nun diejenige mit dem kleinsten Wert von A aus. Die Überwindung dieser Energieschwelle durch die kinetische Energie der Teilgitter soll mit dem Schmelzen des Kristalls in engen Zusammenhang gebracht werden. (Beim NaCl-Gitter entspricht dies einer Verschiebung der beiden einfachen Gitter gegeneinander in Richtung einer der sechs Würfelächendiagonalen, da für eine Verschiebung sowohl längs der Würfelkante als auch längs der Körperdiagonalen $A = \infty$ wird.)

Wir bezeichnen die Koordinate dieser Deckverschiebung mit niedrigster Energieschwelle mit u ; dann wird das gegenseitige Potential der Teilgitter für eine solche Verschiebung

$$f(u) \quad (65)$$

eine periodische Funktion von u sein. Wir legen den Nullpunkt von $f(u)$ in den Gleichgewichtszustand $u = 0$. Wir berechnen nun die mittlere kinetische Energie dieser Schwingung als Funktion der Gesamtenergie E , alles bezogen auf ein Mol. Wenn der gemeinsame Schwerpunkt der Teilgitter mit den Atomgewichten M_1 und M_2 ruht, so ist die kinetische Energie

$$L = \frac{\mu}{2} \dot{u}^2 = E - f(u),$$

wobei μ das reduzierte Atomgewicht $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$ bedeutet. Daraus ergibt sich

$$\dot{u} = \sqrt{\frac{2}{\mu} (E - f(u))},$$

$$dt = \frac{du}{\sqrt{\frac{2}{\mu} (E - f(u))}}$$

und

$$\bar{L} = \frac{\int L dt}{\int dt} = \frac{\int \sqrt{E - f(u)} du}{\int \sqrt{E - f(u)} du}. \quad (66)$$

Die Integrale sind dabei über eine volle Periode der Geschwindigkeit \dot{u} zu erstrecken.

¹ W. BRAUNBEK, ZS. f. Phys. Bd. 38, S. 549. 1926.

Die zweite große Schematisierung besteht nun darin, daß man auf das betrachtete vollkommen geordnete Kristallmodell die Prinzipien der vollkommenen Unordnung anwendet, also die mittlere kinetische Energie \bar{L} mit $n \frac{3R}{2} T$ und die Gesamtenergie E mit der inneren Energie U des Kristalls identifiziert; n ist dabei die Anzahl der Atome im Molekül. Da für die mittlere kinetische Energie der klassische Wert eingesetzt wurde, haben wir auf die Behandlung aller Stoffe verzichtet, die beim Schmelzpunkt noch nicht das DULONG-PETITSche Gesetz erfüllen.

Wir erhalten so aus (66) eine Beziehung zwischen Temperatur und innerer Energie

$$T = \frac{2}{3nR} \frac{\int \sqrt{U - f(u)} du}{\int \frac{du}{\sqrt{U - f(u)}}}. \quad (67)$$

Um dieses Integral auswerten zu können, ersetzt BRAUNBEK die Funktion $f(u)$ durch die einfachste mögliche Funktion

$$f(u) = A \sin^2 \frac{\pi u}{s}, \quad (68)$$

worin A die schon erwähnte Schwellenenergie, s die Verschiebung ist, die das Gitter wieder mit sich selbst zur Deckung bringt. Die Temperatur wird dann eine Funktion von U und A , und zwar von der Form

$$T = \frac{2A}{3nR} \psi \left(\frac{U}{A} \right), \quad (67a)$$

wobei ψ durch elliptische Integrale darstellbar ist. Offenbar wird der Funktionscharakter wesentlich verschieden sein, je nachdem $U/A < 1$ oder $U/A > 1$ ist. Führt man für U/A die Abkürzung q ein, so stellt Abb. 15 die Funktion $\psi(q)$, die Abhängigkeit der Temperatur oder der mittleren kinetischen Energie von der inneren Energie dar. Für kleine q ist die mittlere kinetische Energie gleich der halben Gesamtenergie ($\psi(q) = \frac{1}{2}q$); für $q = 1$, wo die Energie gerade ausreicht, um das System auf ein Maximum der potentiellen Energie zu bringen, wird die kinetische Energie Null; für $q > 1$ endlich tritt monotone Bewegung ein, für sehr große q strebt die mittlere kinetische Energie gegen die Gesamtenergie, vermindert um die konstant gewordene mittlere potentielle Energie $A/2$.

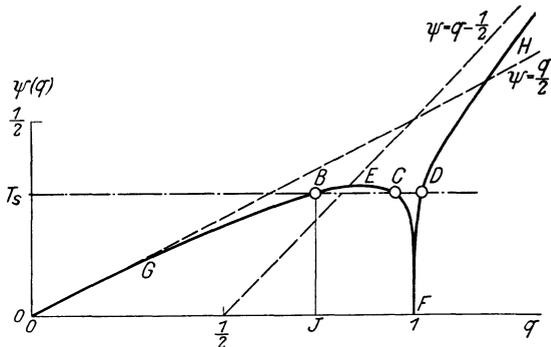


Abb. 15. Abhängigkeit der Temperatur oder der mittleren kinetischen Energie von der inneren Energie.

Zu einer bestimmten Temperatur gehören also im allgemeinen drei verschiedene Zustände, in der Figur mit B , C und D bezeichnet, die sich durch ihre innere Energie unterscheiden. Der Zustand C ist physikalisch unmöglich, da bei ihm eine Wärmezufuhr mit Temperaturabnahme verbunden wäre. Wir werden B der festen, D der flüssigen Phase zuordnen, da bei B die Bewegung noch eine Schwingung um eine feste Ruhelage, bei D dagegen eine monotone geworden ist.

Nun können aber die feste und die flüssige Phase nur bei einer ganz bestimmten Temperatur, dem Schmelzpunkt T_s gleichzeitig existieren. Die Lage derjenigen Geraden BD , die dem Schmelzpunkt entspricht, muß also noch durch

eine Bedingung festgelegt werden. Dazu benutzt BRAUNBEK einen reversiblen Kreisprozeß, den er von B entlang der Kurve nach E , dann über das instabile Stück ECF und wieder hinauf nach D und entlang der Geraden zurück nach B führt. Für diesen Kreisprozeß muß die Änderung der Entropie verschwinden; da von Volumenänderungen abgesehen wird, so muß

$$\oint \frac{dQ}{T} = \oint \frac{dU}{T} = 0, \quad \text{also} \quad \oint \frac{dq}{\psi(q)} = 0 \quad (69)$$

gelten. Danach läßt sich die Lage der Geraden BD leicht ermitteln. Diese Überlegungen sind formal ganz analog denen bei der Festlegung des Siedepunktes aus den VAN DER WAALSSchen Isothermen.

Daher wird also der gebrochene Linienzug

$$\widehat{OGB} \rightarrow \overline{BCD} \rightarrow \widehat{DH}$$

bis auf die Einheiten die wirkliche Beziehung zwischen T und der inneren Energie U darstellen.

Man wird nun die Steigung der Kurve im wesentlichen als die reziproke spezifische Wärme C_v , die Ordinate (BJ) der Schmelzgraden als die Schmelztemperatur T_s und die Strecke (BD) als die Schmelzwärme q pro Mol deuten:

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3nR}{2} \cdot \frac{1}{\frac{d\psi(q)}{dq}}; \quad (70)$$

$$T_s = \frac{2A}{3nR} (BJ); \quad (BJ) = 0,310 \quad (71)$$

$$q = A (BD). \quad (BD) = 0,276 \quad (72)$$

BRAUNBEK überlegt nun, daß sich die Funktion ψ bei einem allgemeinen Kraftgesetz $f(u)$ an Stelle von (68) nicht wesentlich ändern wird; insbesondere bleiben die Beziehungen (70) bis (72) erhalten, wenn unter A das Maximum der verallgemeinerten Funktion und unter (BJ) und (BD) die entsprechenden Strecken der verallgemeinerten Funktion ψ , die sich numerisch von den oben angegebenen unterscheiden, verstanden werden. Stets wird für niedrige Temperaturen

$$C_v = 3nR,$$

entsprechend unserem klassischen Ansatz für die mittlere kinetische Energie.

Aus den Gleichungen (70) bis (72) ergeben sich einige prüfbare Beziehungen. Zunächst erhält man

$$\frac{q}{nT_s} = \frac{3}{2} \frac{(BD)}{(BJ)} R = k_1. \quad (73)$$

Wegen der schwachen Abhängigkeit der Größe ψ und damit der Zahlen (BD) und (BJ) vom Kraftgesetz wird die Konstante k_1 und damit der Quotient aus molekularer Schmelzwärme und der absoluten Schmelztemperatur für alle Körper nahezu konstant sein, und zwar strenger konstant für Körpergruppen, die ähnlichen Kristallbau und ähnliche Atomkraftgesetze haben.

Die Beziehung (73) ist schon 1897 von RICHARDS¹ als empirische Regel mit der Konstanten $k_1 = 2,1$ aufgestellt worden. Der Kraftansatz $f(u) = \sin^2 \frac{\pi u}{s}$ ergibt

$$k_1 = 2,65.$$

Tabelle 10 enthält einige empirische Werte von k_1 für verschiedene Stoffe.

¹ J. H. RICHARDS, Chem. News Bd. 75, S. 278. 1897.

Tabelle 10. Vergleich der theoretischen Werte von k_1 mit den empirischen.

Substanz	n	T_s	e	k_1	Bemerkungen
				2,65	theoretisch
Li	1	453	230	0,5	} kubisch raum- zentriert
Na	1	371	600	1,6	
K	1	336	570	1,7	
Rb	1	312	520	1,7	
Cs	1	300	500	1,7	} kubisch flächen- zentriert
NaCl	2	1073	7220	3,4	
NaF	2	1263	7820	3,1	
KCl	2	1041	6410	3,1	
KF	2	1120	6270	2,8	
CaCl ₂	3	1050	6060	1,9	
BaCl ₂	3	1230	5800	1,6	
SrCl ₂	3	1145	4060	1,2	
PbCl ₂	3	773	5480	2,35	
PbBr ₂	3	646	4090	2,1	
PbJ ₂	3	670	5300	2,6	

Gleichung (70) gibt C_v als Funktion der Temperatur. Mit Hilfe des speziellen Kraftgesetzes kann man diese Abhängigkeit wenigstens bis auf lineare Glieder in T auswerten und erhält

$$\frac{dC_v}{dT} = \left(\frac{3nR}{2}\right)^2 \cdot \frac{1}{A}.$$

Nach Elimination von A durch (71) und Benutzung des numerischen Wertes $(BJ) = 0,31$ geht dies über in

$$\frac{dC_v}{dT} = \frac{3nR}{2} \frac{(BJ)}{T_s} = 0,92 \cdot \frac{n}{T_s} = k_2 \cdot \frac{n}{T_s}. \quad (74)$$

Die Prüfung dieser Beziehung an der Erfahrung ist dadurch erschwert, daß es wenig zuverlässige Messungen der spezifischen Wärme und der zur Umrechnung von C_p auf C_v notwendigen Kompressibilitäten bei hohen Temperaturen gibt. Doch ergeben die Messungen von MAGNUS¹ im Intervall von 500° bis 900° C an Platin

$$C_v = 5,8546 + 0,000645 T,$$

während (74) mit $T_s = 2030$ liefert

$$C_v = 5,95 + 0,00045 T.$$

Schließlich leitet BRAUNBEK noch eine Beziehung zwischen Schmelzpunkt und ultraroter Eigenfrequenz ab, die im wesentlichen der LINDEMANNschen Beziehung entspricht (vgl. auch den Beitrag von HERZFELD, Ziff. 115).

Für kleine Schwingungen geht das Potentialgesetz (68) über in

$$f(u) = A \sin^2 \frac{\pi u}{s} = A \frac{\pi^2}{s^2} u^2;$$

daher wird die Frequenz

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2A\pi^2}{s^2\mu}} = \frac{1}{s} \sqrt{\frac{A}{2\mu}}. \quad (75)$$

Die Strecke s , die „Wellenlänge“ des periodischen Potentials, hängt mit dem Molvolumen V durch die Beziehung zusammen

$$s = \gamma \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3},$$

wobei N die LOSCHMIDTSCHE Zahl und γ eine dimensionslose, nur von der Art des Kristallgitters abhängige Zahl der Größenordnung 1 ist. Drückt man schließ-

¹ A. MAGNUS, Ann. d. Phys. Bd. 48, S. 983. 1915; ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 141. 1921.

lich A durch die Schmelztemperatur T_s , μ durch das Molekulargewicht M aus, so wird

$$\nu = \left\{ \frac{1}{2\gamma} \left(\sqrt{\frac{M_1}{M_2}} + \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \right) \cdot \sqrt{\frac{3nR}{(BJ)}} \sqrt[3]{N} \right\} \sqrt{\frac{T_s}{M V^{2/3}}} \quad (76)$$

Dies stimmt mit der LINDEMANNschen Formel [II, (39), S. 657]

$$\nu = k_3 \sqrt{\frac{T_s}{M V^{2/3}}}$$

fast vollkommen überein. Nur ist k_3 hier nicht mehr konstant, aber numerisch zu berechnen.

Für Kristalle vom NaCl-Typ ist $n = 2$, die Würfelkante ergibt sich zu

$$a = \left(\frac{4V}{N} \right)^{1/3}.$$

Wie schon am Anfang der Ziffer besprochen, müssen wir unsere ursprüngliche Verschiebung in Richtung der Flächendiagonalen des Würfels wählen, daher wird

$$s = \frac{a}{2} \sqrt{2}$$

Tabelle 11. Vergleich der aus der Schmelztemperatur berechneten Eigenschwingungen mit den beobachteten.

Substanz	λ ber.	λ beob.
NaCl	67,4 (μ)	61,1 (μ)
KCl	87,5	70,7
RbCl	111,0	84,8
KBr	111,0	88,3
KJ	130,0	102,0

und schließlich

$$\gamma = s \left(\frac{N}{v} \right)^{1/3} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \sqrt[3]{4} = 1,12.$$

Auf diese Weise sind einige Eigenfrequenzen ν berechnet und in Tabelle 11 mit den optisch gemessenen Eigenfrequenzen verglichen worden.

35. Irreversible Vorgänge. Irreversible Vorgänge im Gitter (Wärmeleitung, Dämpfung der ultraroten Absorptionsschwingungen, innere Reibung und Diffusion) bzw. bei der Umwandlung des Gitters in Flüssigkeit oder Dampf (Umwandlungsgeschwindigkeit) sind experimentell zum Teil eingehend studiert worden. Die theoretische Behandlung jedoch ist sehr verwickelt und hat erst in neuerer Zeit zu einigermaßen befriedigenden Ergebnissen geführt, die wenigstens die qualitativen Verhältnisse richtig wiedergeben. Wir betrachten zunächst die irreversiblen Vorgänge im Gitter selbst.

Es besteht hier eine weitgehende Analogie mit den Verhältnissen in der kinetischen Gastheorie. Bei der Untersuchung des statistischen Gleichgewichtes in Gasen spielen die Zusammenstöße, welche den Ausgleich der Energien zwischen den einzelnen Molekülen vermitteln, keine wesentliche Rolle; es genügt völlig, anzunehmen, daß irgendein Mechanismus vorhanden ist, der die Energie überträgt; dann kennt man auf Grund des Formalismus der statistischen Mechanik die Eigenschaften des Gleichgewichtszustandes. Dagegen werden die Stöße und die sie bedingenden Molekulareigenschaften (endliche Ausdehnung, Wirkungsquerschnitt der Moleküle) wesentlich, sobald man die Ausgleichsprozesse, also vor allem die Wärmeleitung, Diffusion und innere Reibung ins Auge faßt.

Im festen Körper tritt ein ganz analoges Verhalten auf. Hier entspricht der Vernachlässigung der Moleküldimensionen im Falle des Gases die Annahme rein harmonischer Schwingungen; in der Tat haben wir im voranstehenden gezeigt, daß man die Thermodynamik des Kristalls bekommt, wenn man die Statistik der harmonischen Schwingungen um eine Null-Lage des Kristalls, die aus der absoluten Gleichgewichtslage durch homogene Deformation entsteht, betrachtet. Jede rein harmonische Schwingung wird, wie wir gesehen haben, von einer Normalkoordinate ausgeführt, wobei diese Normalkoordinaten nicht miteinander

gekoppelt sind. Ein willkürlicher Anregungszustand der Normalkoordinaten würde also beliebig lange bestehen bleiben, wenn in Strenge keine Wechselwirkung zwischen ihnen vorhanden wäre; dann hätte auch der Temperaturbegriff, angewandt auf dieses System, eigentlich keinen Sinn. Die Möglichkeit der Thermodynamik beruht wie bei dem Gase auf der Annahme des Vorhandenseins irgendeiner ganz schwachen Wechselwirkung zwischen den Normalschwingungen, ohne daß es, genau wie dort, nötig ist, über die Art der Wechselwirkung etwas auszusagen, solange man nur das Gleichgewicht im Auge hat. Jedoch liefert das harmonische Modell keine Deutung der irreversiblen Vorgänge, insbesondere der Wärmeleitung. Eine räumliche Energieverteilung, die in einem Augenblicke besteht, ändert sich zwar auch beim harmonischen Modelle mit der Zeit; jedoch nicht nach dem Grundgesetz der Wärmeleitung: Proportionalität von Energiestrom mit Temperaturgefälle, wobei unter Temperatur eines kleinen Raumbereiches die mittlere kinetische Energie seiner Partikel verstanden sei. Man könnte z. B. die Anregung der Normalkoordinaten so wählen, daß die kinetische Energie der einzelnen Gitterteilchen in einem Augenblick eine lineare Funktion des Ortes im Gitter wäre. Man hätte dann einen linearen Temperaturgradienten. Nun breiten sich die ebenen Wellen im Gitter mit Schallgeschwindigkeit aus; wenn also keine Wechselwirkung zwischen ihnen vorhanden ist, so wird die angenommene räumliche Verteilung der Energie sofort mit Schallgeschwindigkeit zerfließen. Es besteht also keine Proportionalität zwischen Energiestrom und Energiegradient; z. B. gibt es Zustände, die zwar einen Energiestrom, aber kein Energiegefälle haben, nämlich die einzelne ebene Welle. Man kann daher auch sagen, daß bei diesem Modell die Wärmeleitfähigkeit unendlich groß ist. Diese Feststellungen sind schon in den ersten Arbeiten von BORN¹ und DEBYE² über die Gitterdynamik enthalten, wurden aber von anderen Forschern angezweifelt. So versuchte SCHRÖDINGER³ nachzuweisen, daß bereits das harmonische Modell eine endliche Leitfähigkeit liefert. Seine Überlegungen wurden von ORNSTEIN und ZERNIKE⁴ widerlegt und die Richtigkeit des BORN-DEBYESchen Arguments gezeigt. Neuerdings hat VON KÁRMÁN⁵ versucht, die Wärmeleitung auf Grund des harmonischen Modells unter Zuhilfenahme der Quantenmechanik abzuleiten; doch beruht auch sein Ergebnis auf einem Fehlschluß.

Die Theorie der irreversiblen Vorgänge in Kristallen erfordert daher eine genauere Untersuchung der Anharmonizität der Gitterschwingungen. Als erster hat DEBYE⁶ versucht, die Wärmeleitfähigkeit theoretisch abzuleiten, indem er zu den quadratischen Gliedern der potentiellen Energie, die die harmonische Schwingung liefern, kubische Glieder hinzunahm. Bestimmt man den Zustand des Kristalls durch die Normalkoordination (Schallwellen), die bei Weglassung der kubischen Glieder konstant sind, so werden diese bei Mitnahme der kubischen Glieder langsam veränderlich. Dabei ist das An- und Abswellen der einzelnen Normalschwingung in einem Augenblick durch die Stärke der anderen Normalschwingungen bestimmt; daraus folgt, daß zwischen den einzelnen Normalschwingungen Energie ausgetauscht wird und das System dem stationären Gleichgewicht zustrebt. Dann wird im allgemeinen jede Verteilung der Energie, die zu einem von Null verschiedenen Energiestrom gehört, nicht mehr stationär sein. Ein Energiestrom kann nur aufrechterhalten werden, wenn gleichzeitig ein

¹ M. BORN, Phys. ZS. Bd. 15, S. 185. 1914.

² P. DEBYE, Vorträge über die kinetische Theorie usw., S. 43. Teubner 1914.

³ E. SCHRÖDINGER, Ann. d. Phys. Bd. 44, S. 916. 1914.

⁴ L. S. ORNSTEIN u. F. ZERNIKE, Proc. Amsterdam Bd. 19, S. 1295. 1925.

⁵ Th. v. KÁRMÁN, Naturwissensch. Bd. 17, S. 385. 1929.

⁶ P. DEBYE, Wolfskehlvorträge zu Göttingen. Leipzig 1914.

Temperaturgradient vorhanden ist. Man darf demnach für dieses anharmonische Modell eine endliche Wärmeleitfähigkeit erwarten. Das Hauptresultat der DEBYE'schen Arbeit war, daß bei hohen Temperaturen die Wärmeleitfähigkeit proportional zu $1/T$ wird, was mit der Erfahrung im Einklang ist¹. Man kann dies qualitativ so verstehen: Den störenden kubischen Gliedern in der potentiellen Energie entsprechen quadratische Störungsglieder in den Bewegungsgleichungen. Nimmt man sie als klein an, so bekommt man die erste Näherung für die gestörte Bewegung der Normalkoordinaten, indem man in diese quadratischen Störungsglieder die ungestörten Werte der Normalkoordinaten einsetzt. Die zeitliche Änderung einer Normalkoordinate wird also durch eine Anzahl Glieder bedingt, deren jedes von dem Produkt zweier der ursprünglich vorhandenen Schallwellen abhängt. Nun ist bei hohen Temperaturen die Intensität jeder Welle proportional zu kT , ihre Amplitude also proportional zu \sqrt{kT} , mithin jedes der Störungsglieder proportional zu kT . Daraus folgt, daß die Zeit, die eine Welle braucht, um einen merklichen Betrag an Energie mit den vorhandenen Wellen auszutauschen, proportional zu $1/T$ ist. Das gleiche gilt von der Strecke, die ein Wellenpaket während dieser Zeit durchläuft, der sog. freien Weglänge; hieraus folgt die Proportionalität der Wärmeleitfähigkeit mit $1/T$.

Im einzelnen enthält die DEBYE'sche Arbeit jedoch unzulässige Annahmen, wie ORNSTEIN und ZERNIKE² gezeigt haben. DEBYE betrachtet nämlich die Streuung der Wellen an statischen Deformationen des Gitters. Die Wirkung der anharmonischen Glieder besteht ja darin, daß die elastischen Konstanten davon abhängen, wie weit die betrachtete Stelle des Gitters aus der Ruhelage entfernt ist. Analog zu den bekannten Rechnungen über Dichteschwankungen schematisierte DEBYE nun die Wirkung der sämtlichen Wellen auf die betrachtete, indem er die mittlere Deformation an jeder Stelle berechnete und dann die Streuung der Wellen an derart deformierten Stellen des Kristalls betrachtete. Nun kommt es hier aber gerade darauf an, daß die Wellen, die diese Deformationen verursachen und folglich auch die Deformationen selbst, sich mit eben derselben Geschwindigkeit fortpflanzen wie die Welle, die an ihnen gestreut werden soll, so daß die DEBYE'sche Näherung sicher unzulässig ist.

ORNSTEIN und ZERNIKE versuchten nun, die korrekte Rechnung durchzuführen, d. h. zu untersuchen, wie die Energie infolge der zusätzlichen quadratischen Glieder in den Bewegungsgleichungen von einer Schwingung auf eine andere übertragen wird. Sie benutzten als Modell hierfür ein lineares, elastisches Kontinuum. Dabei ergab sich, daß die hier gemachten Annahmen noch nicht ausreichen; bei der Wechselwirkung zwischen zwei Wellen bleibt der Energiestrom ungeändert, so daß es immer noch stationäre Zustände mit von Null verschiedenem Energiestrom gibt, d. h. keine endliche Wärmeleitfähigkeit.

Die vollständige Aufklärung und qualitative Durchrechnung verdankt man PAULI³ und PEIERLS⁴. PAULI hat nur eine ganz kurze Mitteilung über seine Ergebnisse gemacht, in der knappe Angaben über sein Verfahren, aber keine Rechnungen (außer einer Formel über die Linienbreite der ultraroten Absorptionsfrequenzen) zu finden sind. Er betrachtet eine lineare Kette, bei der sich auch in erster Näherung noch keine endliche Wärmeleitfähigkeit ergibt. Erst in zweiter Näherung bekommt man nach PEIERLS bei diesem Modell eine endliche Leitfähigkeit, jedoch mit einer falschen Temperaturabhängigkeit.

¹ A. EUCKEN, Phys. ZS. Bd. 12, S. 1005. 1911; Ann. d. Phys. Bd. 34, S. 185. 1911.

² L. S. ORNSTEIN u. F. ZERNIKE, Proc. Amsterdam Bd. 19, S. 1295. 1925.

³ W. PAULI, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) Bd. 6, S. 10. 1925.

⁴ R. PEIERLS, Ann. d. Phys. Bd. 3, S. 1055. 1929.

Die PEIERLSSche Arbeit enthält eine umfassende Darstellung der irreversiblen Vorgänge im Gitter, ausgehend von einer Kritik der vorhergehenden Arbeiten, die mit den voranstehenden Betrachtungen übereinstimmt. Vor allen Dingen wird aufgeklärt, woher es kommt, daß für die Erklärung der irreversiblen Vorgänge die Diskontinuumstheorie wesentlich ist. Im Grenzfall des Kontinuums existiert nämlich ein Integral der Störungsgleichungen, das stationären Zuständen entspricht, die vom thermodynamischen Gleichgewichtszustand verschieden sind. Das bedeutet aber unendliche Wärmeleitfähigkeit. Beim Diskontinuum ist dies nicht der Fall.

PEIERLS leitet zunächst das Analogon des BOLTZMANNschen H -Theorems der Gase für ein Gitter ab¹. Die Rechnungen sind zu kompliziert, um hier wiederzugeben zu werden. Nur so viel sei gesagt, daß die bekannte FOKKER-PLANCKsche Schwankungsgleichung² benutzt wird. Sei

$$W(E_1, E_2, \dots) dE_1 dE_2, \dots$$

die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein eines Zustandes, bei dem die j te Eigenschwingung eine Energie zwischen E_j und $E_j + dE_j$ hat, dann gilt für die zeitliche Änderung

$$\frac{\partial W}{\partial t} = - \sum_j \frac{\partial}{\partial E_j} \left(\frac{\overline{\Delta E_j}}{\tau} W \right) + \frac{1}{2} \sum_{jj'} \frac{\partial^2}{\partial E_j \partial E_{j'}} \left(\frac{\overline{\Delta E_j \Delta E_{j'}}}{\tau} W \right),$$

wo $\overline{\Delta E_j}$ der Mittelwert der Energieänderung der j ten Normalkoordinate ist, die durch die Störungen in der Zeit τ hervorgerufen wird, und $\overline{\Delta E_j \Delta E_{j'}}$ die entsprechenden quadratischen Größen bedeuten. Diese beiden Mittel hat man aus den mechanischen Störungsgleichungen zu berechnen. PEIERLS macht dies sowohl nach der klassischen als auch nach der Quantenmechanik. Sodann bildet er die BOLTZMANNsche Größe

$$H = - \sum W \log W$$

und zeigt, daß sie mit der Zeit immer anwächst. Damit ist der Nachweis geführt, daß vorhandene Unregelmäßigkeiten der Verteilung der Energie die Tendenz zum Ausgleich haben.

Wesentlich verwickelter ist die Ableitung des Gesetzes der Wärmeleitung; auch dieses führt PEIERLS sowohl nach der klassischen als auch nach der Quantenmechanik durch. Im ersten Falle gewinnt er wieder das DEBYESche Resultat, daß der Wärmeleitungskoeffizient proportional zu $1/T$ ist. Bei der quantenmechanischen Rechnung müssen jedoch zur Durchführung so viel Vernachlässigungen gemacht werden, daß das Ergebnis ziemlich unsicher ist. PEIERLS findet bei sehr tiefen Temperaturen für den Wärmewiderstand (reziproke Leitfähigkeit)

$$KT + \lambda T^\nu e^{-\frac{1}{2} \frac{\Theta}{T}},$$

wo Θ die für die spezifische Wärme charakteristische Temperatur nach DEBYE ist. Man hat also für $T \gg \Theta$ das, wie gesagt, gut experimentell bestätigte lineare Gesetz; für tiefe Temperaturen hat man einen exponentiellen Abfall des Widerstandes zu erwarten; doch liegen nur Andeutungen dafür vor, daß es wirklich so ist³.

¹ Ein solches H -Theorem gilt nach PAULI für jedes quantenmechanische System. Vgl. W. PAULI, Sommerfeld-Festschr. 1928, S. 30; siehe auch P. JORDAN, Statistische Mechanik. Braunschweig 1933. (Sammlg. D. Wiss. Nr. 87.)

² S. A. FOKKER, Ann. d. Phys. Bd. 43, S. 812. 1914; M. PLANCK, Berl. Ber. 1917, S. 324.

³ Bemerkenswert ist das Verhalten des Diamant, bei dem man wegen des hohen Θ leicht zu sehr kleinen T/Θ kommt; es zeigt sich, daß in diesem Gebiet die Wärmeleitfähigkeit praktisch konstant ist. PEIERLS vermutet, daß hier bereits die Reflexion der Schallwellen an den Oberflächen des Kristalls eine Rolle spielt. Bei $T \gg \Theta$ hat man auch beim Diamant den normalen linearen Anstieg des Wärmewiderstandes.

Sehr nahe verwandt mit den Vorgängen der Wärmeleitfähigkeit sind die bei der Absorption von Licht, dessen Energie im Kristall in Wärmeschwingungen verwandelt wird. Mit den von PAULI und PEIERLS entwickelten Methoden ist insbesondere die *ultrarote Absorption von Ionenkristallen* (Reststrahlen), bei der es sich um Schwingungen der positiven gegen die negativen Gitterionen handelt, faßbar. Die Aufgabe besteht darin, den Verlauf des Brechungs- und Absorptionsindex über das Spektrum, insbesondere die Linienbreite oder Dämpfungskonstante, zu berechnen. Da die Wellenlänge des ultraroten Lichts sehr groß gegen die Gitterkonstante ist, so regt das elektrische Feld des Lichts, wie wir gesehen haben (Ziff. 11, 12, 13), direkt nur diejenige Normalkoordinate an, bei der die Gesamtheit der positiven Ionen als starres Gebilde gegen die Gesamtheit der starr verbundenen negativen Ionen schwingt. Durch die Störungsglieder aber werden indirekt auch andere Normalkoordinaten angeregt und entziehen daher der primären Schwingung Energie. Die Dämpfungskonstante muß sich also durch die Konstanten der Anharmonizität (kubische Glieder) ausdrücken lassen. PAULI hat, wie schon bemerkt, die Rechnungen für die lineare Kette durchgeführt, aber nur das Resultat angegeben. Er fügt zu den quadratischen Gliedern der Schwingungsenergie

$$m \cdot \frac{\omega_0^2}{2} \sum_n (u_n - u_{n-1})^2$$

kubische Glieder der Form

$$m \cdot \frac{\varepsilon}{3} \omega_0^2 \sum_n (u_n - u_{n-1})^3$$

hinzu. Die Konstante ε hat die Dimension einer reziproken Länge; ihre Größe kann aus dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten ermittelt werden. Für die Dämpfungskonstante erhält man dann

$$\gamma = \frac{4 \varepsilon^2 k T}{m \omega_0}.$$

Die Proportionalität mit T und die Größenordnung der Konstante stehen in Übereinstimmung mit dem Experiment. Neuere Beobachtungen haben gezeigt, daß bei Kristallen der Verlauf der Absorption und Dispersion keineswegs so einfach ist, wie man es bei Anwendung der DRUDESCHEN Resonanztheorie zu erwarten hätte. So hat CZERNY¹ festgestellt, daß die Absorption des Steinsalzes für Wellen, die kürzer sind als ungefähr das $\sqrt{2}$ -fache der Eigenfrequenz, stark abfällt, ferner ist beobachtet worden, daß die spektrale Verteilung der Absorption bei manchen Kristallen Nebenmaxima, auf der Seite höherer Frequenzen aufweist; und zwar ist das Verhältnis der Schwingungszahl ziemlich genau $\sqrt{2}:1$. Diese Beobachtungen haben veranlaßt, daß die Theorie von BORN und BLACKMAN² etwas genauer verfolgt worden ist. Dabei hat sich ergeben, daß diese Erscheinungen vollständig erklärt werden können. Wir deuten den Gedankengang an.

Das Spektrum der linearen Kette aus gleichen Massenpunkten ist nach Ziff. 11 (5b) und (9) dargestellt durch

$$\nu = \nu_0 \left| \sin \frac{\pi p}{n} \right|; \quad \left(p = 0, 1, 2 \cdots \frac{n}{2}, \quad \nu_0 = 2 \sqrt{\frac{\alpha}{\omega}} \right).$$

Tragen die Massen abwechselnd entgegengesetzt gleiche Ladung, so wird durch das Licht primär die Schwingung $p = n/2$ mit der Frequenz $\nu = \nu_0$ angeregt.

¹ M. CZERNY, ZS. f. Phys. Bd. 65, S. 600. 1930; R. B. BARNES, ebenda Bd. 75, S. 723. 1932; R. B. BARNES u. M. CZERNY, ebenda Bd. 72, S. 447. 1931.

² M. BORN u. M. BLACKMAN, ZS. f. Phys. Bd. 82, S. 551. 1933.

Diese wird durch Abgabe der Energie an andere Eigenschwingungen gedämpft, und zwar sind immer jeweils zwei Eigenschwingungen p, q mit der Grenzschiwingung $n/2$ gekoppelt, für die $p + q + n/2 \equiv 0 \pmod{n}$ gilt. Unter diesen liefern die Schwingungen $p = q = n/4$ die höchst mögliche Frequenz, die zur Dämpfung beiträgt, nämlich den Oberton $2\nu'$ von $\nu' = \nu_0 \sin \pi/4 = \nu_0/\sqrt{2}$, also $2\nu' = \nu_0\sqrt{2}$. Es ergibt sich nun näherungsweise, daß Absorption und Dispersion durch eine DRUDESche Formel mit der Resonanzstelle ν_0 und einer Dämpfungskonstanten γ dargestellt werden können, nur daß γ nicht konstant, sondern eine Frequenzfunktion ist, die von $\nu = 0$ bis $\nu = \nu' = \nu_0/\sqrt{2}$ einen konstanten Wert hat und dann plötzlich zu Null abfällt. Damit ist der CZERNYSche Befund über Absorption erklärt.

Um die Nebenmaxima zu verstehen, muß man die Annahme gleicher Massen der beiden Ionen fallen lassen. Dann spaltet die Grenzfrequenz ν_0 auf in die beiden Frequenzen

$$\nu_1 = \nu_0 \sqrt{\frac{M}{M+m}}, \quad \nu_2 = \nu_0 \sqrt{\frac{m}{M+m}}$$

und an Stelle der Oberschwingungen $2\nu'$ treten die Kombinationsschwingungen $\nu_1 + \nu_2$ und $\nu_1 - \nu_2$. Die folgende Tabelle 12 gibt einen Vergleich mit den Beobachtungen.

Tabelle 12. Nebenmaxima der Reststrahlen.

	LiF		NaCl		KCl	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
ν_0	32,6	(36,6)	61	(61)	71	(71)
	—	—	51	—	61	—
$\nu_1 + \nu_2$	25—28	24,0	41	43,4	51	50,2
	18—20	—	—	—	—	—
$\nu_1 - \nu_2$	—	100,0	(400)?	402	—	2167

Eine der gemessenen Schwingungen läßt sich bei allen Substanzen zwanglos der theoretischen Schwingung $\nu_1 + \nu_2$ zuordnen. Bei NaCl und KCl sind überdies noch je ein langwelliges Maximum, bei LiF ein kurzwelliges beobachtet worden. Die Erklärung dieser steht noch aus. Die Schwingung $\nu_1 - \nu_2$ ist so langwellig, daß sie schwer zu beobachten ist; doch ist von CZERNY bei NaCl ein Anwachsen gegen die Stelle 400μ hin beobachtet worden, wie in Tabelle 12 angedeutet ist. Von KORTH¹ sind Messungen des Reflexionsvermögens bei sehr reinen Kristallen von LiF und NaF ausgeführt worden, die ebenfalls Nebenmaxima in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Frequenz $\nu_1 + \nu_2$ ergeben.

Die Theorie ist von BLACKMAN² auf räumliche Gitter übertragen worden. Dabei ergibt sich im wesentlichen dasselbe Resultat wie im eindimensionalen Falle, nur daß die Frequenzen ν_1 und ν_2 nicht nur von den Massen der Ionen abhängen, sondern auch ein wenig von dem Verhältnis der Bindungskräfte der Nachbarn in verschiedener Entfernung. Da aber über diese Kräfte nur unsichere Aussagen gemacht werden können, soll hierauf nicht eingegangen werden.

Außer den irreversiblen Prozessen, bei denen die Energie im Gitter wandert, ohne daß die Atome sich im Mittel von ihren Plätzen entfernen, gibt es auch solche, bei denen die Atome selbst durch das Gitter wandern; es handelt sich hierbei um *Diffusionsprozesse* verschiedener Art. Über diese Prozesse wird in dem Artikel von A. SMEKAL (Kap. 5, Ziff. 15 ff.) ausführlich referiert. Da es keine

¹ K. KORTH, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. 1932, S. 576.

² M. BLACKMAN, Göttinger Diss. 1933; erscheint in der ZS. f. Phys.

vollständige Theorie gibt, sondern nur einfache Ansätze zur Deutung der Größenordnung vorliegen, so gehen wir hier nicht näher darauf ein.

Auch über die irreversiblen Vorgänge bei der Phasenänderung (Schmelzen, Sublimieren) sind nur rohe Theorien vorhanden. Wir wollen daher nur auf eine Überlegung eingehen, durch die man die komplizierten Verhältnisse beim Übergang vom festen in den gasförmigen Zustand in verhältnismäßig einfacher Weise übersehen kann. Denkt man sich den Kristall ins Hochvakuum verdampfend, wobei die austretenden Atome durch eine gegenüberstehende gekühlte Wand abgefangen werden, also kein Dampfdruck entsteht, so wird die Anzahl der verdampfenden Teilchen gegeben durch den Bruchteil aller, für die die Amplitude an der Oberfläche eine bestimmte Grenze überschreitet. Da man aber diese Grenze nicht kennt, so kann man von dieser Seite her das Problem nicht angreifen. Wohl aber kann man es dadurch, daß man den Umkehrvorgang, die Kondensation, ins Auge faßt. Im Gleichgewicht mit dem Dampf muß ja die Zahl der verdampfenden und der kondensierenden Teilchen gleich groß sein. Nun ist aber die Zahl der kondensierenden Teilchen gleich der Anzahl derjenigen, die überhaupt die Oberfläche treffen, vorausgesetzt, daß jedes Teilchen beim Auftreffen auch haften bleibt. Diese Anzahl folgt ohne weiteres aus der kinetischen Gastheorie. Ergibt die Messung einen kleineren Wert, so erhält man daraus die Haftwahrscheinlichkeit. Der Wert, den VOLMER und ESTERMANN¹ für die Haftwahrscheinlichkeit von Hg-Molekülen erhielten, lag zwischen 0,94 und 0,98, also sehr nahe an 1. VOLMER, ESTERMANN² und GROSS³ bringen diese Werte in Zusammenhang mit den Wachstumseigenschaften des Kristalls.

V. Elektrostatische Gittertheorie.

36. Die Kräfte in Gittern. Im voranstehenden sind die qualitativen Eigenschaften eines Gitters abgeleitet worden allein unter der Voraussetzung, daß die zwischen den Teilchen wirksamen Kräfte konservative Zentralkräfte sind. Es handelt sich jetzt darum, quantitative Aussagen über die Eigenschaften der Kristalle auf Grund besonderer Ansätze über diese Kräfte zu machen. Die heutige Atomtheorie und die Quantenmechanik bestimmen die Kräfte, die zwischen irgend zwei Atomen, Ionen oder Molekülen wirken, im Prinzip eindeutig; doch sind die Rechnungen im allgemeinen viel zu verwickelt, als daß man sie hier anwenden könnte.

Die Röntgenanalyse bestimmt die Lagen der Atome- (Ionen-) Schwerpunkte und liefert genaue Aussagen über den gesuchten Bau der Gitter, auf die man eine Einteilung der Gitter gründen kann. Andererseits führt auch die Betrachtung der zwischen den Bausteinen wirkenden Kräfte auf eine Einteilung der Gitter. Diese beiden Einteilungen decken sich aber keineswegs. Einzelheiten darüber befinden sich in anderen Artikeln dieses Handbuches⁴. Hier wollen wir nur eine ganz grobe Übersicht geben.

Jede Einteilung muß von irgendwelchen Bausteinen ausgehen. Nun kann man aber in einem vorgegebenen Gitter verschiedene Teilchen oder Teilchengruppen als Bausteine betrachten; daher wird sich ein bestimmtes Gitter je nach der Wahl der Bausteine verschieden einordnen lassen. Wir unterscheiden geometrisch zwei Grenzfälle: 1. Jeder Baustein ist von seinen Nachbarn in derselben

¹ M. VOLMER u. J. ESTERMANN, ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 1. 1921.

² M. VOLMER u. J. ESTERMANN, ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 13. 1921.

³ R. GROSS u. M. VOLMER, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 188. 1921.

⁴ Vgl. den Beitrag von GRIMM und WOLFF, Ziff. 17, 34 ff., 41 ff.; ferner den Beitrag von KRONIG, Ziff. 6 ff.

Weise umgeben wie jeder andere gleicher Art. Man spricht dann von *Koordinationsgittern*. Es gibt Koordinationsgitter aus Atomen (z. B. kondensierte Edelgase), Molekülen (z. B. kondensierte zweiatomige Gase wie N_2 und CO), Atomionen (z. B. die Alkalihalogenide) und Molekülionen oder Radikale (z. B. die Karbonate und Sulfate). 2. Die Bausteine bilden Gruppen oder Inseln, die sich deutlich voneinander abheben; man spricht von *Molekül-* oder *Inselgittern*¹. Hierunter fallen diejenigen der unter 1 genannten Kristalle, die aus Molekülen oder Radikalen aufgebaut sind, wenn man nicht diese selbst, sondern die sie bildenden Atome oder Atomionen als Gitterbausteine ansieht. Es gibt aber zahllose Substanzen, bei denen eine Zusammenfassung von Atomen oder Atomionen zu Molekülen oder Radikalen nicht sinnvoll und chemisch nicht zu rechtfertigen ist, trotzdem sich deutlich atomare Inseln abgrenzen lassen, so daß kein Koordinationsgitter vorliegt.

Dazwischen gibt es zwei Übergangstypen: *Schichtengitter*, bei denen zweidimensionale Schichten in sich koordinativ geordnet sind, eine Schicht sich aber von der anderen merklich abhebt; und *Kettengitter*, in denen eindimensionale lineare Ketten in sich koordinativ gebunden und dann verhältnismäßig locker aneinander gereiht sind.

Das Zustandekommen dieser geometrischen Typen wird in Wirklichkeit durch die Kräfte zwischen den Teilchen bedingt sein. Der Ursprung der Kräfte beruht aber auf den verschiedenen Ladungseigenschaften der Teilchen. Auch hier gibt es wieder zwei Hauptgrenzfälle: *Ionengitter*, deren Bausteine geladen sind; es können Atom- oder Molekülionen sein; und *Neutralgitter*, deren Bausteine (Atome oder Moleküle) nach außen elektrisch neutral sind. Im ersten Falle ist der Zusammenhalt des Gitters durch die COULOMBSchen Kräfte bestimmt, die bei großer Annäherung der Teilchen von Abstoßungskräften im Gleichgewicht gehalten werden. Natürlich sind auch die Kräfte anderer Art, die bei neutralen Gittern maßgebend sind, in Ionengittern vorhanden (z. B. die VAN DER WAALSschen Kräfte), spielen aber eine geringe Rolle. Die Substanzen, die in Ionengittern kristallisieren, sind im wesentlichen dieselben, die in der Chemie als *polare* (auch *heteropolare*) Verbindungen bezeichnet werden.

Die neutralen Gitter zerfallen wieder in eine Reihe von Klassen, die sich deutlich voneinander abheben:

1. *Metallgitter*, ausgezeichnet durch hohe Leitfähigkeit. Über das Zustandekommen der Kohäsion in diesen Gittern ist jedoch sehr wenig bekannt; sie hängt jedenfalls mit dem Vorhandensein freier Elektronen zusammen. Geometrisch sind sie meistens vom Koordinationstyp; doch kommen auch Inselbildungen vor;

2. *Gitter abgesättigter Bausteine*, kenntlich durch ihre hohe Flüchtigkeit. Es gehören dazu sowohl Atomgitter, wie die der kondensierten Edelgase, als auch zahllose Molekülgitter (z. B. CO , CO_2 , N_2 , CH_4 und viele organische Substanzen). Die Kräfte, die die Bausteine hier zusammenhalten, sind hauptsächlich die VAN DER WAALSSchen Kohäsionskräfte; in zweiter Linie Dipol- und Quadrupolwechselwirkungen;

3. *Valenzgitter*; es sind atomare Koordinationsgitter, bei denen der Zusammenhalt durch freie Valenzen der Bausteine bewirkt wird. Das bekannteste Beispiel ist der Diamant. Dieser Gittertyp ist ziemlich selten, weil die gitter-

¹ Das Wort Molekül ist eigentlich hier unangebracht, da es kein geometrischer, sondern ein chemisch-dynamischer Begriff ist, und da es sich ferner nicht um gesättigte Moleküle zu handeln braucht, sondern um ungesättigte Radikale oder Radikalionen. Es wäre daher besser, das von WEISSENBERG (ZS. f. Krist. Bd. 63, S. 221. 1926) eingeführte Wort „Inseln“ zu gebrauchen. Doch hat sich dieses nicht durchgesetzt; wir werden daher im Text das Wort Molekülgitter benutzen.

artige Ausfüllung des Raumes durch Bausteine mit gerichteten Kräften nur auf wenig Weisen möglich ist.

Von allen diesen Typen ist bisher nur die Klasse der Ionengitter erfolgreich dynamisch behandelt worden. Bei ihnen überwiegen die ihrer Gesetzmäßigkeit nach wohlbekannten COULOMBSchen Kräfte. Die Substanzen gehören chemisch (wie schon gesagt) zur Klasse der heteropolaren Verbindungen, für die KOSSEL¹ auf Grund der Annahme elektrostatischer Kräfte eine umfassende Theorie entwickelt hat.

Schon vor der LAUESchen Entdeckung, die die Röntgenanalyse der Kristalle ermöglichte, zog MADELUNG² aus der Natur der Reststrahlen den Schluß, daß die Kristalle heteropolarer Salze nicht aus Molekülen, sondern aus geladenen Atomen aufgebaut sein müssen, und gab für das Gitter des NaCl das bekannte Würfelgitter an, das später durch Röntgenanalyse bestätigt worden ist. HABER³ schloß weiter, daß dann die Eigenschaften des Kristalls wesentlich durch COULOMBSche Kräfte zwischen den Ionen bestimmt sein müssen. Wir werden uns daher in diesem Abschnitt auf *heteropolare Koordinationsgitter* beschränken und annehmen, daß ihre Kohäsion im wesentlichen durch elektrostatische Kräfte bedingt ist.

Wenn zwischen den Gitterteilchen ausschließlich diese Kräfte wirken würden, so würden sie niemals eine stabile Gleichgewichtslage erreichen, sondern ineinander stürzen. Man muß daher annehmen, daß zwischen ihnen auch noch eine Abstoßung besteht, die in großer Entfernung wesentlich schwächer ist als die Anziehung, so daß der Zusammenbau zu einem festen Körper möglich ist, die aber bei kleinen Entfernungen die anziehende Kraft überwiegt; das Potential muß also ein ausgeprägtes Minimum haben in der Nähe der Stelle, die der kleinsten Entfernung zweier Gitterteilchen im Kristall entspricht. Die roheste Annahme, die man machen kann, ist die, daß man die Ionen als starre, undurchdringliche Kugeln auffaßt, die im Gitter so angeordnet sind, daß die nächsten Nachbarn sich berühren; die Gitterkonstante würde dann durch die Ionenradien bestimmt und die Energie des Gitters ausschließlich elektrostatischer Natur sein. Ein solcher Ansatz würde aber unvereinbar sein mit der endlichen Kompressibilität und mit der Elastizität der Kristalle. Daher muß man entweder die Ionen selbst als kompressibel ansehen oder, was im Prinzip auf dasselbe hinauskommt, annehmen, daß zwischen den Zentren der Ionen eine Abstoßung wirkt, deren Energie man am einfachsten als Potenzgesetz

$$\frac{b_{kk'}}{r^n}$$

oder auch als Exponentialgesetz ansetzen kann⁴.

Der Exponent n muß aber größer sein als der des Anziehungspotentials, also in diesem Falle größer als 1. Man kommt dadurch zu einem Potential, das dem formalen Ansatz von MIE-GRÜNEISEN, Ziff. 27, Abb. 14, entspricht. Eine Berechnung dieser Abstoßungsenergie auf Grund klassischer oder quantenmechanischer Atommodelle ist verschiedentlich versucht worden (Ziff. 40), hat jedoch noch nicht zu ganz befriedigenden Resultaten geführt⁵. Man kann aber aus

¹ W. KOSSEL, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 229. 1916. Ähnliche Vorstellungen sind unabhängig davon von G. N. LEWIS (Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 2, S. 586. 1916; Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 38, S. 726. 1916; Science N.S. Bd. 46, S. 297. 1917) und J. LANGMUIR (Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 41, S. 868. 1919; Journ. Frankl. Inst. 1919, S. 359) entwickelt worden.

² E. MADELUNG, Phys. ZS. Bd. 11, S. 898. 1910.

³ F. HABER, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 13, S. 1107. 1911.

⁴ Siehe auch die Beiträge von KRONIG, Ziff. 8, von HERZFELD, Ziff. 116, von GRIMM und WOLFF, Ziff. 19.

⁵ Siehe den Beitrag von KRONIG, Ziff. 8.

dem Verhalten des Kristalls selbst Rückschlüsse auf das Abstoßungspotential machen (Ziff. 41).

Da das Abstoßungspotential sehr viel steiler ist als das der Anziehung, wird der wesentliche Teil der Gitterenergie in der Gleichgewichtslage von der Anziehung herrühren (vgl. Tab. 24); man kann daher zunächst für *Energie*-berechnungen das Abstoßungspotential vernachlässigen, also die Ionen so behandeln, als ob sie starre Kugeln wären. Dies wird in den nächsten Ziffern geschehen. Da aber die Anziehungs- und Abstoßungskräfte durchaus gleich groß sind, so sind für alle Berechnungen von Kompressibilitäten, Ausdehnungskoeffizienten, Elastizitätskonstanten usw. die Abstoßungskräfte durchaus nicht zu vernachlässigen¹.

37. Das elektrostatische Gitterpotential. Setzt man dementsprechend voraus, daß das Gitter aus Ionen der Ladung e_k besteht, das gesamte Gitter aber elektrisch neutral ist,

$$\sum_k e_k = 0,$$

so wird das elektrostatische Potential des Gitters im Punkte r

$$\varphi(r) = \sum_l \sum_k \frac{e_k}{R_k^l}; \quad R_k^l = |r - r_k^l|. \quad (1)$$

Man bezeichnet als *Selbstpotential des Gitters* auf einen Gitterpunkt $r_{k'}$ das *Potential aller übrigen Gitterpunkte an der Stelle dieses einen*

$$\varphi_{k'} = \varphi_{k'}(r_{k'}) = \sum_l \sum_k' \frac{e_k}{r_{kk'}^l}, \quad (2)$$

wobei der Strich am Summenzeichen bedeutet, daß die Indexkombination $l = 0$, $k = k'$, also das Potential des Teilchens auf sich selbst, fortzulassen ist. Durch Multiplikation mit $e_{k'}$ und Summation über k' erhält man daraus das *Potential aller Gitterpunkte auf eine Zelle*, also die *doppelte elektrostatische Gitterenergie pro Zelle*,

$$\varphi_0 = \sum_{k'} e_{k'} \varphi_{k'} = \sum_l \sum_{kk'} \frac{e_k e_{k'}}{r_{kk'}^l}. \quad (3)$$

Bei der Berechnung dieser Potentiale ergibt sich die Schwierigkeit, daß die COULOMBSchen Kräfte so langsam mit der Entfernung abnehmen, daß das Potential jedes einfachen Punktgitters, dessen Gitterpunkte mit gleichen elektrischen Ladungen besetzt sind, für sich genommen divergiert. Erst die Neutralität der Zelle bedingt, daß diese aus größerer Entfernung gar nicht als System elektrischer Ladungen, sondern als Multipol höherer Ordnung zur Geltung kommt und infolgedessen ihre Wirkung mit einer viel größeren Potenz der Entfernung abnimmt. Hier liegt die Erklärung dafür, daß sich die Kohäsionskräfte trotz ihrer geringen Reichweite als elektrische Erscheinung auffassen lassen. Die elektrostatischen Potentiale sind also nur bedingt konvergent, d. h. die Konvergenz ist abhängig von der Reihenfolge der Summation. Das bedeutet eine große Schwierigkeit in der Auswertung der Summen (1) bis (3). Zu ihrer Berechnung sind verschiedene mathematische Methoden angegeben worden, die in der nächsten Ziffer kurz besprochen werden sollen.

Man kann die elektrostatische Gitterenergie, in entsprechender Weise wie es schon beim MIE-GRÜNEISENSchen Potentialgesetz geschah, auf die Form bringen

$$\frac{1}{2} \varphi_0 = -\frac{\rho \alpha z^2 e^2}{r_0} = -\frac{\alpha'}{r_0} \rho z^2. \quad (4)$$

¹ Eine neuere zusammenfassende Darstellung der Gittertheorie heteropolarer Kristalle gibt J. SHERMAN, Chem. Rev. Bd. 11. S. 23. 1932.

Darin ist z die kleinste im Gitter vorkommende Ionenwertigkeit; r_0 wählt man gewöhnlich entweder als den kleinsten Abstand zweier Nachbarionen, oder auch als eine Kante der Zelle. p ist die Anzahl chemischer Moleküle in der Zelle; sie ist eingeführt worden, weil dann $\frac{1}{2p} \varphi_0$, die Energie pro Molekül, eindeutig bestimmt ist, ohne daß man jedesmal sagen muß, was unter der Zelle verstanden ist. α ist eine Zahl, das sog. *Madelungsche Potential*, das nur von der Gitterstruktur und natürlich von der Wahl von r_0 abhängt,

$$\alpha = \frac{1}{2p} \sum_l \sum_{kk'} \left(\frac{e_k}{e_z} \right) \cdot \left(\frac{e_{k'}}{e_z} \right) \frac{r_0}{r_{kk'}}. \quad (5)$$

Die *Gitterenergie* eines aus N chemischen Molekülen bestehenden Gitters, also *eines Mols* der Substanz, wird nach (4)

$$\Phi_0 = \frac{N}{2p} \varphi_0 = -N z^2 \frac{\alpha'}{r_0} = -z^2 \frac{\alpha''}{\sqrt[3]{V}}, \quad (6)$$

wo V das Molvolumen der Substanz $V = \frac{M}{\rho}$ ist. Tabelle 13 enthält die Werte von α , α' und α'' für eine Anzahl von Gittern, bezogen sowohl auf den kürzesten Gitterabstand r_0 als auch auf die Zellkante a .

Tabelle 13. MADELUNGSCHE KONSTANTE VERSCHIEDENER GITTERTYPEN, BEZOGEN AUF DEN KÜRZESTEN GITTERABSTAND r_0 , DIE ZELLKANTE a UND DAS MOLVOLUMEN.

Gittertyp ¹	Koordinationszahl	Bedeutung von a als Abstand zwischen	a als Funktion von r_0	α (reine Zahl) bezogen auf		α' erg mol ⁻¹ Ångström ⁻¹ bezogen auf		α'' kcal mol ⁻¹ cm ⁻¹ bezogen auf Molvolumen V
				r_0	a	r_0	a	
				Cäsiumchlorid (CsCl)	8	Cl—Cl	$\frac{2}{\sqrt{3}} r_0$	1,7627
Kochsalz (NaCl)	6	Cl—Cl	$2 r_0$	1,7476	3,4951	39,84	79,69	615,1
Zinkblende (ZnS)	4	Zn—Zn	$\frac{4}{\sqrt{3}} r_0$	1,6381	3,7829	37,35	86,25	666,4
Wurtzit ² (ZnS)	4	Zn—Zn	$\frac{4}{\sqrt{3}} r_0$	1,639	2,677	37,45	61,03	669,8
Fluorit (CaF ₂)	4—8	Ca—Ca	$\frac{4}{\sqrt{3}} r_0$	5,0387	11,6365	114,88	265,3	2050
Rutil ² (TiO ₂)	3—6	—	—	4,82	—	109,9	—	2164
Anatas ² (TiO ₂)	3—6	—	—	4,80	—	109,5	—	2130
Cuprit (Cu ₂ O)	2—4	O—O	$\frac{4}{\sqrt{3}} r_0$	4,1155	9,5044	93,83	216,7	2110

Darstellung (4) hat die praktische Bedeutung, daß bei einer nach allen Seiten gleichförmigen Dehnung, ohne innere Verrückungen, α sich nicht ändert und daher φ_0 nur von r_0 abhängt. Bei regulären Gittern wird eine solche Verzerrung durch gleichmäßigen Druck von allen Seiten hervorgerufen (vgl. Ziff. 10).

38. Mathematische Methoden zur Berechnung elektrostatischer Gitterpotentiale. Da direkte Methoden in der Auswertung der Gittersummen (3) nicht zum Ziele führen, hat man einen anderen Weg über die Potentialtheorie ein-

¹ Als kleinste vorkommende Ladung ist stets $e = 4,774 \cdot 10^{-10}$ E.S.E. angenommen.

² Die Werte sind berechnet für den Idealfall des Koordinationsgitters; bei Anatas und Rutil für den Parameterwert größter Stabilität.

geschlagen. Das Problem läßt sich dann mathematisch folgendermaßen formulieren: Es ist eine Lösung der Potentialgleichung

$$\Delta\varphi = 0 \quad (7)$$

zu finden, die dreifach periodisch ist mit den durch die drei Zellvektoren a_1 , a_2 , a_3 gegebenen Perioden, und die an den Gitterpunkten einfache Pole hat. APPELL¹ hat lange vor der Entwicklung der Gittertheorie eine vollständige Theorie dieser Potentiale entwickelt. Seine Ergebnisse stimmen mit den von EWALD auf andere Weise abgeleiteten (s. unten) überein. APPELLS Resultate wurden aber von den Physikern nicht beachtet. Der erste, der diese Methode der sog. *elektromagnetischen Gitterpotentiale* in der Kristalltheorie anwandte, war MADELUNG². Eine ähnliche Methode wie MADELUNG entwickelten ORNSTEIN und ZERNIKE³.

a) Die MADELUNGSche Methode. MADELUNG berechnet zunächst das Potential einer linearen, als Ganzes neutralen Punktreihe, baut aus diesen das Potential einer neutralen Netzebene und schließlich daraus das eines Raumgitters auf; es lassen sich also nur solche Gitter nach dieser Methode behandeln, die aus einer Folge neutraler Netzebenen bestehen, von denen selbst wieder jede eine Folge neutraler Punktreihen ist.

Um das *Potential einer Punktreihe* zu erhalten, denke man sich die Punktreihe zunächst mit einer stetig verteilten Ladungsdichte $\varrho(x)$ belegt, die die Periode a haben möge, $\varrho(x+a) = \varrho(x)$.

Dann läßt sich diese Ladungsverteilung in eine Fourierreihe zerlegen

$$\varrho(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \varrho_n \cdot e^{2\pi i \frac{nx}{a}},$$

wobei der Strich am Summenzeichen das Fehlen des absoluten Gliedes, also die Neutralität der ganzen Reihe bedeuten soll. Das Potential der zugehörigen Ladungsverteilung wird dieselbe Periodizität zeigen und sich daher schreiben lassen

$$\varphi^{(1)}(x, r) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} f_n(r) e^{\frac{2\pi i n x}{a}},$$

wobei $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ den senkrechten Abstand von der x -Achse mißt. Die Koeffizienten $f_n(r)$ müssen einzeln der LAPLACESchen Differentialgleichung (7) genügen, deren von r abhängiger Anteil in Zylinderkoordinaten lautet

$$\frac{d^2 f_n(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{df_n(r)}{dr} - \frac{4\pi^2 n^2}{a^2} f_n(r) = 0.$$

Da die $f_n(r)$ im Unendlichen verschwinden müssen, sind die Lösungen dieser Differentialgleichung die HANKELschen Funktionen⁴

$$f_n(r) = c_n K_0\left(\frac{2\pi n r}{a}\right).$$

Die lineare Dichte ist mit der Ableitung des Potentials durch die Beziehung verknüpft

$$\varrho(x) = -\frac{1}{2} \left[r \frac{d\varphi^{(1)}}{dr} \right]_{r=0};$$

¹ P. APPELL, Acta Math. Bd. 4, S. 313. 1884; Bd. 8, S. 265. 1886; Journ. de math. (4) Bd. 3, S. 5. 1887; Palermo Rend. Bd. 22, S. 361. 1906.

² E. MADELUNG, Phys. ZS. Bd. 19, S. 524. 1918.

³ L. S. ORNSTEIN u. F. ZERNIKE, Proc. Amsterdam Bd. 31, S. 911. 1918.

⁴ Vgl. etwa COURANT-HILBERT, Methoden der math. Physik; tabuliert (in etwas anderer Bezeichnung) in E. JAHNKE u. F. EMDE, Funktionentafeln, S. 27.

daraus bestimmen sich die Konstanten c_n

$$\varrho_n = -\frac{1}{2} \left[r \frac{d f_n(r)}{dr} \right]_{r=0} = -\frac{1}{2} c_n \left[r \frac{d K_0}{dr} \right]_{r=0} = \frac{1}{2} c_n,$$

und man erhält die Fourierentwicklung des Potentials

$$\varphi^{(1)}(x, r) = 2 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \varrho_n K_0 \left(\frac{2\pi n r}{a} \right) e^{\frac{2\pi i n x}{a}}.$$

Hieraus erhält man durch einen geeigneten Grenzübergang das Potential bei punktförmig verteilter Ladung, d. h. wenn nur die Punkte x_k die Ladung e_k tragen. ϱ_n ist bekanntlich bestimmt durch die Beziehung

$$\varrho_n = \frac{1}{a} \int_0^a \varrho(x) e^{-\frac{2\pi i n x}{a}} dx.$$

Man denke sich nun $\varrho(x)$ für alle x gegen Null konvergieren, außer für x_k , wo $\varrho(x)$ so unendlich werden soll, daß

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{x_k - \delta}^{x_k + \delta} \varrho(x) dx = e_k$$

endlich bleibt. Dann wird

$$\varrho_n = \frac{1}{a} \sum_k e_k e^{-\frac{2\pi i n x_k}{a}}$$

und somit

$$\varphi^{(1)}(x, r) = \frac{2}{a} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_k e_k K_0 \left(\frac{2\pi n r}{a} \right) e^{\frac{2\pi i n (x - x_k)}{a}}. \quad (8)$$

Diese Reihe konvergiert überall, außer in den Ladungen, und zwar außerhalb der x -Achse sehr schnell.

Das *Selbstpotential* einer Punktreihe erhält man am bequemsten durch direktes Summieren. Besteht die Punktreihe nur aus Ionen der Ladung $+e$ und $-e$, die voneinander gleiche Abstände a haben, so wird das Potential des Gitters auf einen Punkt

$$e_k \varphi_k = \frac{2e^2}{a} \left[-1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{3} + \dots \right] = -\frac{2e^2}{a} \ln 2$$

und auf eine Zelle $\frac{1}{2} (e_1 \varphi_1 + e_2 \varphi_2) = -\frac{2e^2}{a} \ln 2$.

Das *Potential eines ebenen Netzes* baut nun MADELUNG auf aus einer Summe von Potentialen von Punktreihen. Auch hier zeigt es sich, daß das Potential außerhalb der neutralen Netzebene sehr schnell abnimmt. Auf diese Tatsache ist die geringe Reichweite der Adsorptionskräfte sowie die leichte Spaltbarkeit der Kristalle entlang gewisser Ebenen zurückzuführen. Wir wollen aber darauf hier nicht näher eingehen, sondern sofort die EWALDSche Methode zur Berechnung von Raumgitterpotentialen behandeln, die den Umweg über Gebilde von niedrigerer Dimension vermeidet.

b) Die EWALDSche Methode¹. Man geht wieder aus von einer stetigen Ladungsverteilung im Raum, die die durch die Zellvektoren bestimmte dreifache Periode a_1, a_2, a_3 hat. Man kann diese Ladungsverteilung auch durch eine Fourierreihe ohne konstantes Glied darstellen

$$\left. \begin{aligned} \varrho(\mathbf{r}) &= \sum_l \varrho^l e^{i(\mathbf{q}^l \cdot \mathbf{r})}, \\ \mathbf{q}^l &= 2\pi (l_1 \mathbf{b}_1 + l_2 \mathbf{b}_2 + l_3 \mathbf{b}_3), \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

wo l_1, l_2, l_3 ganze Zahlen sind.

¹ P. P. EWALD, Ann. d. Phys. Bd. 64, S. 253. 1921.

Die Vektoren $\mathfrak{b}_1, \mathfrak{b}_2, \mathfrak{b}_3$, die man gewöhnlich als *Grundvektoren des reziproken Gitters* bezeichnet, bestimmen sich durch die Periodizitätsforderungen

$$(\mathfrak{a}_i \mathfrak{b}_k) = \delta_{ik} \tag{9a}$$

zu

$$\mathfrak{b}_1 = \frac{1}{\Delta} (\mathfrak{a}_2 \times \mathfrak{a}_3), \quad \mathfrak{b}_2 = \frac{1}{\Delta} (\mathfrak{a}_3 \times \mathfrak{a}_1), \quad \mathfrak{b}_3 = \frac{1}{\Delta} (\mathfrak{a}_1 \times \mathfrak{a}_2). \tag{9b}$$

Das Potential wird durch eine Fourierreihe der gleichen Form

$$\varphi(\mathfrak{r}) = \sum_l c^l e^{i(q^l \mathfrak{r})}$$

dargestellt werden, wobei sich die Koeffizienten c^l aus der POISSONSCHEN Differentialgleichung

$$\Delta \varphi = -4\pi \varrho$$

bestimmen zu

$$c^l = \frac{4\pi \varrho^l}{|q^l|^2}.$$

Sind insbesondere punktförmige Ladungen e_k ($\sum_k e_k = 0$) an den Stellen \mathfrak{r}_k , so ergibt derselbe Grenzübergang wie oben

$$\varrho^l = \frac{1}{\Delta} \int \varrho(\mathfrak{r}) e^{-i(q^l \mathfrak{r})} d\mathfrak{x} d\mathfrak{y} d\mathfrak{z} = \sum_k \frac{e_k}{\Delta} e^{-i(q^l \mathfrak{r}_k)},$$

und daher wird das Potential

$$\varphi = \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l \sum_k \frac{e_k}{|q^l|^2} e^{i(q^l, \mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k)}. \tag{10}$$

Diese Summe kann man in der Form schreiben

$$\varphi = \sum_k e_k \psi(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k), \tag{10a}$$

wobei

$$\psi(\mathfrak{r}) = \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l \frac{e^{i(q^l \mathfrak{r})}}{|q^l|^2} \tag{11}$$

ist. ψ ist dabei periodisch im Gitter, wird im Nullpunkt unendlich wie $1/r$ und genügt der Differentialgleichung

$$\Delta \psi = \frac{4\pi}{\Delta}; \tag{11a}$$

es ist also das Potential des einfachen Gitters der Teilchen k , wenn diese die Ladung 1 tragen und wenn außerdem eine gleichförmige Ladungsdichte $-\frac{4\pi}{\Delta}$ überlagert ist, so daß das Gebilde als ganzes neutral ist. (Diese gleichförmigen Ladungsdichten heben sich wegen der Neutralität der Zelle bei Summation über alle k fort.)

Die Reihen (11) konvergieren überall außer in den durch die Gitterpunkte \mathfrak{r}^l gehenden, zu den Zellkanten parallelen Geraden, aber nur langsam; sie lassen sich nicht gliedweise differenzieren. Um eine raschere Konvergenz zu erreichen, macht man nach EWALD¹ folgende Umformung. Mit Hilfe der Identität

$$\frac{1}{a} = \int_0^\infty e^{-a\xi} d\xi$$

schreibt man

$$\psi = \frac{4\pi}{\Delta} \int_0^\infty \sum_l e^{-|q^l|^2 \xi + i(q^l \mathfrak{r})} d\xi.$$

¹ P. P. EWALD, ZS. f. Krist. Bd. 56, S. 129. 1921.

Dieses Integral zerlegt man mit Hilfe einer willkürlichen Trennungsstelle η in zwei Teile

$$\begin{aligned} \psi &= \psi_1 + \psi_2, \\ \psi_1 &= \frac{4\pi}{\Delta} \int_{\eta}^{\infty} \sum_l' e^{-|q^l|^2 \xi + i(q^l \cdot r)} d\xi, \\ \psi_2 &= \frac{4\pi}{\Delta} \int_0^{\eta} \sum_l' e^{-|q^l|^2 \xi + i(q^l \cdot r)} d\xi. \end{aligned}$$

Das erste Teilintegral läßt sich elementar ausführen

$$\psi_1 = \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l' \frac{e^{-\eta |q^l|^2 + i(q^l \cdot r)}}{|q^l|^2}.$$

Das zweite formt EWALD mit Hilfe der Transformation der dreifachen Theta-reihen¹ um. Setzt man $\varepsilon = \frac{1}{2\sqrt{\eta}}$ und

$$G(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-\alpha^2} d\alpha,$$

so werden die Potentialanteile

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l' \frac{e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2} |q^l|^2 + i(q^l \cdot r)}}{|q^l|^2}, \\ \psi_2 &= \sum_l' \frac{G(\varepsilon |r^l - r|)}{|r^l - r|} - \frac{\pi}{\varepsilon^2 \Delta}. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Die Summe $\psi = \psi_1 + \psi_2$ ist natürlich von der willkürlichen Trennungsstelle η , also von ε unabhängig. Für $\varepsilon = \infty$ wird $\psi_2 = 0$, und ψ_1 verwandelt sich in die ursprüngliche Fouriersche Reihe. Für $\varepsilon = 0$ wird $\psi_1 = 0$ und ψ_2 eine divergente Reihe. ψ_1 konvergiert um so besser, je kleiner ε ist, ψ_2 um so besser, je größer ε ist; durch geeignete Wahl von ε kann man erreichen, daß beide Reihen sehr schnell konvergieren.

Um das *Selbstpotential des Gitters* auf einen Basispunkt r_k zu bilden, hat man zunächst von φ (10) das Potential dieses Gitterpunktes, also $\frac{e_{k'}}{|r - r_{k'}|}$ abzuziehen. Man kann dann für das Potential des ganzen Gitters abzüglich des Potentials des einen Basisteilchens r_k , das EWALD als *erregendes Potential* bezeichnet, schreiben

$$\varphi_{k'}(r) = e_{k'} \bar{\psi}(r - r_{k'}) + \sum_k' e_k \psi(r - r_k), \quad (13)$$

wo

$$\bar{\psi}(r) = \psi(r) - \frac{1}{r} \quad (13a)$$

ist. In entsprechender Weise wie vorher läßt sich $1/r$ darstellen als

$$\frac{1}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\varepsilon} e^{-r^2 \alpha^2} d\alpha + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\varepsilon}^{\infty} e^{-r^2 \alpha^2} d\alpha.$$

Das erste Integral hat den Wert $F(\varepsilon, r)/r$, wo F die GAUSSSCHE Fehlerfunktion

$$F(x) = 1 - G(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\alpha^2} d\alpha$$

¹ Vgl. etwa M. BORN, Atomtheorie des festen Zustandes, S. 725.

ist. Das zweite ist genau gleich dem Glied mit $l = 0$ in ψ_2 (12). Daher wird

$$\left. \begin{aligned} \bar{\psi} &= \bar{\psi}_1 + \bar{\psi}_2, \\ \bar{\psi}_1 &= \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l' e^{-\frac{1}{4\epsilon^2}|q^l|^2 + i(q^l r)} - \frac{F(\epsilon, r)}{r}, \\ \bar{\psi}_2 &= \sum_l' \frac{G(\epsilon |r^l - r|)}{|r^l - r|} - \frac{\pi}{\epsilon^2 \Delta}. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Das Selbstpotential des Gitters in r_k wird nun nach (13)

$$\varphi_k = \varphi_k(r_k) = e_k \bar{\psi}(0) + \sum_k' e_k \psi(r_{kk}) \quad (15)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} \bar{\psi}_1(0) &= \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l' e^{-\frac{1}{4\epsilon^2}|q^l|^2} - \frac{2\epsilon}{\sqrt{\pi}}, \\ \bar{\psi}_2(0) &= \sum_l' \frac{G(\epsilon r^l)}{r^l} - \frac{\pi}{\epsilon^2 \Delta}, \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

wo noch für $\psi(r_{kk})$ die Summe der Funktionen (14) einzusetzen ist.

Die Reihen (14) und (16) lassen sich gliedweise differenzieren. Daher kann man aus ihnen auch die elektrostatischen Anteile der Klammersymbole (I, 23) berechnen, die das elastische, elektrische und schließlich optische Verhalten des Kristalls bestimmen. Außerdem kann man aus ihnen auch durch geeigneten Grenzübergang Potentiale und Stabilität von Dipolgittern berechnen, wenn man nur zwei Ladungen gleicher Größe, aber verschiedenen Vorzeichens so gegeneinander rücken läßt, daß das Produkt aus Ladung mal Abstand konstant bleibt. KORNFELD¹ hat auf diese Weise Potentiale von Gittern berechnet, die aus Di- und Quadrupolen aufgebaut sind (s. Ziff. 51).

c) Das Grundpotential. Bei numerischer Berechnung hat es sich als zweckmäßig erwiesen, zu berücksichtigen, daß man die Ladungsverteilung einer Zelle des Gitters mit den Zellvektoren a_1, a_2, a_3 mit beliebiger Genauigkeit durch die einer solchen Zelle ersetzen kann, wo die Ladungen in den rationalen Punkten

$$r_k = \frac{k_1}{n} a_1 + \frac{k_2}{n} a_2 + \frac{k_3}{n} a_3$$

sitzen. Bildet man für dieses Gitter das Selbstpotential, so kann man die Summation über k in (15) elementar ausführen und findet, daß das Potential nur abhängt von den Werten, die eine bestimmte Funktion $II(z)$, das *Grundpotential*, das noch von den Zellvektoren a_1, a_2, a_3 abhängt, in den rationalen Punkten p/n ($p = (p_1, p_2, p_3)$) annimmt. Hat man einmal II für eine Zelle a_1, a_2, a_3 tabuliert, wie dies von EMERSLEBEN² für reguläre Kristalle geschehen ist, so läßt sich daraus leicht für beliebige Lage der Gitterpunkte in der Zelle das elektrostatische Selbstpotential ableiten.

d) EVJENSche Methode. Eine vollständig andere Methode zur Berechnung der MADELUNGSchen Zahl ist von EVJEN³ angewendet worden. EVJEN berechnet zunächst das Potential der l ten Zelle auf den Gitterpunkt 0; dieses läßt sich als Potenzreihe des reziproken Abstandes des Mittelpunktes der Zelle vom Punkt 0 schreiben, wobei der Koeffizient des n ten Gliedes sich durch die n te Potenz des

¹ H. KORNFELD, ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 27. 1924.

² O. EMERSLEBEN, Phys. ZS. Bd. 24, S. 73, 97. 1923.

³ H. M. EVJEN, Phys. Rev. Bd. 39, S. 675. 1932.

Abstands der Zellteilchen vom Zellmittelpunkt und durch LEGENDRESche Polynome n ten Grades ausdrücken läßt. Es zeigt sich dabei, daß beim NaCl-Typus das Potential einer Zelle mit der 7ten, beim CsCl- und beim ZnS-Typus mit der 5ten Potenz des Abstandes abnimmt. Um das Selbstpotential zu erhalten, muß man über alle Zellen l summieren. Wegen der Stärke der Abnahme mit der Entfernung brauchen aber dabei nur wenige Zellen berücksichtigt zu werden.

39. Berechnung von Parametern. Bei den am Anfang beschriebenen Diagonalgittern ist jedes Gitterteilchen symmetrisch von seinen Nachbarn umgeben; daher heben sich die Kräfte auf jedes Teilchen auf, unabhängig davon, wie groß die Zellkante gewählt ist. Diese erhält man aus der Bedingung, die dem Verschwinden der Spannungen entspricht, nämlich daß die gesamte Energie, die ja nun nur noch eine Funktion des Volumens ist, ein Minimum hat. Um auf diese Weise die Gitterkonstante zu berechnen, müßte man offenbar die Abstoßungskräfte kennen; wir werden umgekehrt später diese Bedingung

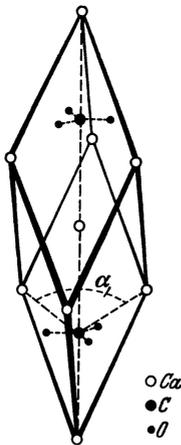


Abb. 16. Zelle des Kalkspatgitters.

und die gemessenen Gitterkonstanten benutzen, um Aussagen über die Abstoßungskräfte machen zu können. Die Geometrie und die Energie nichtregulärer Gitter hängt aber im allgemeinen noch von *Parametern* ab, d. h. von Größen, die nicht schon durch Angabe des Zellvolumens und durch Symmetriebedingungen festgelegt sind. Ein Beispiel für ein nicht parameterfreies Gitter ist der Kalkspat, ein Typus, in dem viele Karbonate zweiwertiger Metalle kristallisieren (Abb. 16). Man kann sich dieses Gitter dadurch aus dem Steinsalztypus hervorgegangen denken, daß an Stelle der punktförmigen negativen Ionen die räumlich ausgedehnten CO_3 -Ionen in das Gitter eingebaut sind. Diese CO_3 -Ionen sind ebene, gleichschenklige Dreiecke, in deren Mitte das C-Atom liegt, und im Gitter so angeordnet, daß ihre Ebenen, alle untereinander parallel, senkrecht zu einer Würfel-diagonale, der Hauptachse, liegen. Das bewirkt eine Dehnung in der Ebene der CO_3 -Ionen, also senkrecht zur Hauptachse; das ursprünglich kubische Gitter wird zu einem rhombischen verzerrt¹.

Man bezeichnet gewöhnlich als Parameter des Kalkspattyps den Winkel α zwischen den Verbindungslinien eines Metallatoms mit zwei der nächstgelegenen C-Atome.

Man sieht, daß alle Symmetriebeziehungen, die das Verschwinden der Einzelkräfte auf jeden Gitterpunkt bewirken, auch bei einer Änderung des Winkels α erhalten bleiben.

Es liegt nun nahe, den Wert des Parameters aus der Bedingung zu bestimmen, daß für ihn die elektrostatische Energie zum Minimum wird. Eigentlich reichen ja aber die COULOMBSchen Kräfte allein ohne Abstoßung nicht aus, um eine stabile Anordnung der Gitterteilchen hervorzubringen. Man muß daher die Variation des Parameters so vornehmen, daß dabei der Abstand benachbarter Atome sich möglichst wenig ändert. Da dann die elektrostatische Energie der größte Anteil der gesamten Energie ist, wird die Vernachlässigung der Abstoßungsenergie keinen sehr großen Fehler bedeuten.

BRAGG, CHAPMAN, TOPPING und MORRAL² berechneten dementsprechend den Achsenwinkel des Kalkspattyps, indem sie das Minimum der Energie als Funktion des Parameters bei festgehaltenem Abstand von einem O-Atom zum

¹ Das in der Abb. 16 gezeichnete längliche Rhomboeder entspricht nicht der in Abb. 1 eingetragenen rhomboedrischen Zelle, sondern hat die halbe Quererstreckung.

² W. L. BRAGG u. S. CHAPMAN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 106, S. 369. 1924; S. CHAPMAN, J. TOPPING u. J. MORRAL, ebenda Bd. 111, S. 25. 1926.

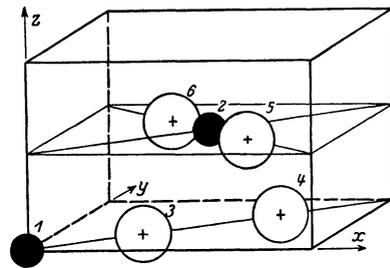
nächsten C-Atom und von einem O-Atom zum nächsten Metallatom bestimmten. (Bei dichtester Kugelpackung würde das kleine C^{++++} -Ion das Metallion sicher nicht berühren, so daß der Abstand Metall—C ruhig variieren darf.) Sie nahmen dabei an, daß das Metallatom zweifach, das C-Atom vierfach positiv geladen und die O-Atome zweifach negativ geladen seien. Der Abstand zwischen C- und O-Atom ergibt sich aus Röntgenmessungen ziemlich unabhängig vom Kristall zu 1,25 Å. Es ist aber vernünftig, anzunehmen, daß in der Nähe des vierfach-geladenen C-Atoms die Sauerstoffionen sehr stark polarisiert sind, so daß der Abstand der Ladungszentren von C und O wesentlich kleiner ist als der der Kerne. Wählt man ihn so, daß die Rechnungen sich den Beobachtungen möglichst gut anschließen, nämlich zu 0,92 Å, und setzt man für die Entfernung eines Metallions vom nächsten Sauerstoffatom die röntgenographisch bestimmten Werte ein, so erhält man gute Übereinstimmung für den Gang des Parameters mit der Zellkante (Tab. 14). Die oben zitierten Autoren führten dieselbe Rechnung für

Tabelle 14. Rhomboederwinkel beim Kalkspattyp.

Substanz	Abstand C—C	α berechnet	α beobachtet
MgCO ₃ . . .	4,61 Å	103° 28'	103° 21,5'
ZnCO ₃ . . .	4,64	103° 18'	103° 28'
TiCO ₃ . . .	4,70	103° 6'	103° 4,5'
MnCO ₃ . . .	4,77	102° 52'	102° 50'
$\frac{1}{2}$ (MgCa)CO ₃ .	4,78	102° 44'	102° 53'
CdCO ₃ . . .	4,92	102° 15'	102° 30'
CaCO ₃ . . .	4,96	102° 4'	101° 55'

Natriumnitrat aus, das auch im Kalkspattyp kristallisiert. Der Abstand zwischen einem zweifach geladenen O-Ion und einem fünffach geladenen N-Ion ist röntgenographisch 1,27 Å, den Abstand zwischen den Ladungszentren schätzten die Autoren zu 0,70 Å. Dann berechnet sich der Parameter des NaNO₃-Gitters zu $\alpha = 102^\circ 26'$, gegenüber einem beobachteten Wert von $102^\circ 42,5'$.

Zwei andere nichtparameterfreie Gitter sind der Rutil- und der Anatasyttyp, die von BORN und BOLLNOW¹ behandelt worden sind. Beide Gitter bestehen nur aus zwei Arten von Ionen. Rutil und Anatas selbst sind zwei Kristallisationsformen von Titandioxyd. Wir wollen hier nur den Rutiltyp besprechen, da nur eine einzige Substanz, nämlich TiO₂, bekannt ist, die im Anatasyttyp kristallisiert. Abb. 17 stellt eine Zelle des Rutilgitters dar; die schwarzen Punkte bedeuten Metallionen, die Kreise negative Ionen.

Abb. 17. Zelle des Rutilgitters².

Das Rutilgitter enthält zwei Parameter, nämlich einmal das Achsenverhältnis β der Zelle, d. h. das Verhältnis der Höhe c zur Kantenlänge a der Grundfläche, ferner das Verhältnis γ , in dem das negative Ion die Diagonale der Grundfläche teilt.

Wäre das Gitter ein reines Koordinationsgitter, d. h. wäre jedes Metallatom in gleicher Entfernung von sechs negativen, jedes negative Ion in gleicher Entfernung von drei positiven Ionen umgeben, so müßten in der Abbildung die Entfernungen $\overline{13}$ und $\overline{23}$ gleich sein, und es ergäbe sich eine Beziehung zwischen den beiden Parametern

$$\beta^2 = 8\gamma - 2. \quad (17)$$

Das Gitter könnte sich dann bei Erhaltung der Symmetriebeziehungen nur durch Änderung des Winkels zwischen $\overline{13}$ und $\overline{32}$ scherenförmig verzerren. In der Natur

¹ M. BORN u. F. O. BOLLNOW, Naturwissensch. Bd. 13, S. 559. 1925; Göttinger Nachr. 1925, S. 18; F. O. BOLLNOW, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 741. 1925.

² Die kleinen Kreuze in den Kreisen markieren die Mittelpunkte und bedeuten nicht das Ladungsvorzeichen.

ist diese Beziehung nur annäherungsweise erfüllt. Die Rechnung besteht nun darin, daß man annimmt, diese Beziehung gelte exakt, und dann das Minimum der elektrostatischen Energie bei Variation des Parameters γ aufsucht. Dabei

Tabelle 15. Parameter beim Rutiltyp.

Substanz	Zellkante a	γ beob.	$\gamma = \frac{1}{4} + \frac{1}{8}\beta^2$
		$\gamma = 0,315$ ber.	
TiO ₂	4,58	0,310	0,302
MgF ₂	4,64	0,312	0,304
CoF ₂	4,70	0,315	0,308
NiF ₂	4,71	0,310	0,304
ZnF ₂	4,72	0,315	0,304
SnO ₂	4,72	0,310	0,306
FeF ₂	4,83	0,310	0,311
MnF ₂	4,87	—	0,308
PbO ₂	4,96	—	0,308

werden die Entfernungen von benachbarten Ionen ungleicher Art konstant gehalten. Der Parameter γ beim Minimum der Energie berechnet sich zu 0,315. Tabelle 15 enthält zum Vergleich in der zweiten Spalte den beobachteten Parameter γ , in der dritten Spalte den aus dem beobachteten Parameter β mit Hilfe der Koordinations-

bedingung (17) berechneten Parameter γ , der mit dem direkt beobachteten um so schlechter übereinstimmt, je weniger die Abstände der drei einem Sauerstoffatom benachbarten Metallionen einander gleich sind.

Die gleichen Rechnungen sind später unter Berücksichtigung der Abstoßungskräfte wiederholt worden, und zwar für den Kalkspatyp und den Rutiltyp von LENNARD-JONES und DENT¹, für Natriumnitrat von TOPPING und CHAPMAN². Beim Kalkspatgitter wirkt sich der Einfluß der Abstoßungskräfte im wesentlichen darin aus, daß die aus der Gitterenergie bestimmte Entfernung der Ladungszentren von C und O (bzw. N und O) anders gewählt werden muß, nämlich zu 1,08 Å (bzw. 0,96 Å). Beim Rutilgitter erhält man eine Abhängigkeit des Parameters vom Ionenabstand, doch keine wesentlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Parameter des Korundgitters wurden von SCHMAELING³ unter der Annahme starrer Ionen, von TOPPING⁴ unter Berücksichtigung der Abstoßungsenergie berechnet, der Parameter des β -Quarz von HYLLERAAS⁵.

Eine andere Methode, Gitterparameter zu bestimmen, besteht in der Untersuchung der optischen Doppelbrechung und wird später besprochen werden (Ziff. 60).

40. Theoretische Bestimmung des Abstoßungspotentials. Die Abstoßung der Ionen bei großer Annäherung muß darauf beruhen, daß die Ionen eben nicht punktförmige Kraftzentren sind, sondern aus einem Kern und einer Elektronenhülle bestehen. Bei großen Entfernungen werden sie also aufeinander wie punktförmige Ladungen wirken, bei Annäherung aber kommt die Ladungsverteilung innerhalb der Ionen zur Geltung, und schließlich müssen sich die beiden Elektronenhüllen abstoßen. Wie schon in Ziff. 36 besprochen, genügt es nicht, die Elektronenhülle einfach als starre geladene Schale aufzufassen.

BORN und LANDÉ⁶ versuchten zuerst, die Abstoßung dadurch zu berechnen, daß sie annahmen, daß die Elektronen den Kern in ebenen Ringen (BOHRschen Bahnen) umkreisten. Das Multipolpotential eines solchen Ringmodells fällt mit der fünften Potenz der Entfernung ab; nun gibt aber die Kompressibilität ein

¹ J. E. LENNARD-JONES u. B. M. DENT, Proc. Roy. Soc. London Bd. 113, S. 673, 690. 1927; Phil. Mag Bd. 3, S. 1204. 1927.

² J. TOPPING u. S. CHAPMAN, Proc. Roy. Soc. London Bd. 113, S. 657. 1927.

³ V. SCHMAELING, ZS. f. Krist. Bd. 67, S. 1. 1928.

⁴ J. TOPPING, Proc. Roy. Soc. London Bd. 122, S. 251. 1929.

⁵ E. A. HYLLERAAS, ZS. f. Krist. Bd. 4, S. 469. 1927.

⁶ M. BORN u. A. LANDÉ, Berl. Ber. 1918, S. 1048.

scharfes Kriterium für die Größe des Abstoßungsexponenten [Ziff. 41, (25)]. Dabei zeigte es sich, daß $n = 5$ wesentlich zu klein war, daß ebene Ringmodelle also nicht ausreichen; die Kerne müssen von den Elektronen noch wesentlich symmetrischer umgeben sein. Da jedenfalls bei den Alkalihalogeniden alle Ionen eine vollständige Edelgasschale besitzen, liegt es nahe, diese acht Elektronen in den Ecken eines Würfels anzuordnen, in dessen Mitte der Kern sitzt. BORN¹ erhielt für die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei solchen Kubenmodellen, von denen der eine die Kernladung 7, der andere 9 hat, bei paralleler Orientierung der Kanten

$$\varphi = -\frac{e^2}{r} + \frac{e^2(a_1^4 - a_2^4)}{r^5} f_5 + \frac{e^2 a_1^4 a_2^4}{r^9} f_9 + \dots \quad (18)$$

Darin bedeuten a_1 und a_2 die Kantenlängen der Würfel, f_5 und $f_9 \dots$ Funktionen der Richtung des Radius Vektor von der Würfelmitte zum Aufpunkt gegen die Würfelkanten, Kugelfunktionen fünften bzw. neunten Grades. — Sind beide Würfel gleich groß, so verschwindet der Term mit r^{-5} , und die Abstoßung fällt mit der neunten Potenz der Entfernung ab, was durchaus der Größenordnung der Kompressibilität entspricht.

FAJANS und HERZFELD² rechneten mit dem dreigliedrigen Ansatz (18) für die Wechselwirkung und konnten durch geeignete Wahl der Ionenradien für vier Halogenionen und drei Alkaliionen die Gitterkonstanten für 11 Salze mit befriedigender Genauigkeit darstellen.

Diese Vorstellungen wurden durch eine Reihe von Arbeiten weiter entwickelt³. Doch sind solche Modellbetrachtungen im Lichte der modernen Quantenmechanik nicht mehr zulässig.

UNSÖLD⁴, BRÜCK⁵ und PAULING⁶ haben das Problem mit den Methoden der Quantenmechanik untersucht. UNSÖLD und BRÜCK berechneten nur den elektrostatischen Effekt infolge der Durchdringung der Ladungswolken, während PAULING die wichtigere Austauschenergie (s. Ziff. 52) berücksichtigte. Alle drei erhalten einen ziemlich komplizierten Ausdruck, nämlich im wesentlichen ein exponentielles Abklingen, multipliziert mit einem Polynom. Zur Benutzung in der Gittertheorie müssen die Ausdrücke vereinfacht werden.

PAULING tat das, indem er das Abstoßungspotential wieder in der Form b/r^n ansetzte und n und b durch Vergleich mit der exakten Formel bestimmte.

Strenggenommen wird die Abstoßungsenergie zwischen ungleichen und den verschiedenen Sorten von gleichen Ionen verschieden sein, und sogar mit verschiedenen Potenzen der Entfernung sich ändern; die letztere Möglichkeit soll im folgenden niemals berücksichtigt werden, da sie zu einem zu komplizierten Energieansatz führt. Die Konstante b hängt aber sicher von der Art der beiden aufeinander wirkenden Ionen ab. Für die Energie und die Kompressibilität ist diese Abhängigkeit wegen der Summierung über das ganze Gitter unwichtig, nicht aber für Konstanten, die von der Bewegung einfacher Gitter gegeneinander abhängen.

Aus PAULINGS Rechnungen ergibt sich ein einfacher Ausdruck für die Abhängigkeit der Konstante b von der Ladung und vom Radius der

¹ M. BORN, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 20, S. 230. 1918. Zu ähnlichen Vorstellungen gelangten kurz vorher aus rein chemischen Überlegungen G. N. LEWIS u. J. LANGMUIR (Zitat in Ziff. 36).

² K. FAJANS u. F. HERZFELD, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 309. 1920.

³ A. SMEKAL, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 309. 1920; T. RELLA, ebenda Bd. 3, S. 157. 1920; H. SCHWENDENWEIN, ebenda Bd. 4, S. 73. 1921; vgl. auch A. LANDÉ, ebenda Bd. 4, S. 450. 1921.

⁴ A. UNSÖLD, ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 563. 1927.

⁵ H. BRÜCK, ZS. f. Phys. Bd. 51, S. 707. 1928.

⁶ L. PAULING, ZS. f. Krist. Bd. 67, S. 377. 1928.

Ionen; durch geeignete Bestimmung dieser Radien kann PAULING die Gitterkonstanten mit großer Genauigkeit berechnen; wir kommen auf ähnliche Überlegungen später zurück. Auch eine halb empirische Methode zur Bestimmung von n und b von LENNARD-JONES soll erst im Anschluß an die nächste Ziffer besprochen werden.

41. Empirische Bestimmung des Abstoßungspotentials. Wie auch immer das Abstoßungspotential beschaffen sein möge, man kann es in eine Potenzreihe nach Potenzen von $1/r$ entwickeln. Die übliche Methode ist nun die, daß man annimmt, daß nur ein Term dieser Summe einen wesentlichen Beitrag liefert, daß man also das gesamte Potential zweier Gitterteilchen aufeinander schreibt

$$\varphi_{kk'}(r) = \frac{e_k e_{k'}}{r} + \frac{b_{kk'}}{r^n}. \quad (19)$$

Man nimmt ferner an, daß der Exponent n für die Wirkung zwischen allen Teilchen gleich ist; dann hat das *Potential des ganzen Gitters auf eine Zelle* die Form

$$\varphi_0 = \sum_l \sum_{kk'} \varphi_{kk'}(r_{kk'}^l) = -\frac{A}{r_0} + \frac{B}{r_0^n}, \quad [A = 2\phi z^2 e^2 \alpha]. \quad (20)$$

Darin bedeutet, wie in Ziff. 37, r_0 den kürzesten Gitterabstand, α die MADELUNGsche Zahl, bezogen auf r_0 , ϕ die Anzahl chemischer Moleküle pro Zelle, z die kleinste Wertigkeit der Ionen. B ist eine Funktion von n , der $b_{kk'}$ und des Gittertyps

$$B = \sum_{kk'} b_{kk'} \sum_l \left(\frac{r_0}{r_{kk'}^l} \right)^n.$$

Der Faktor B läßt sich wegen der schnelleren Konvergenz dieses Bestandteils meist durch direkte Summation bestimmen. EMERSLEBEN¹ hat die EWALDSche Methode auch zur Berechnung der Potentiale eines mit einer beliebigen Potenz abnehmenden Kraftgesetzes übertragen. Seine Reihen sind allgemeine EPSTEINsche Z -Funktionen, von denen die von EWALD benutzten Z -Funktionen einen Spezialfall darstellen. Auf einem ähnlichen Wege haben JONES und INGHAM² für einige spezielle reguläre Gitter (einfach kubisch, kubisch raumzentriert, kubisch flächenzentriert, Steinsalztyp) den Wert des Faktors B für alle Abstoßungsexponenten von $n = 4$ bis $n = 30$ berechnet. Ihre Tabelle³ ist für manche numerische Rechnungen nützlich. Beim absoluten Nullpunkt und bei verschwindendem Druck verlangt die Gleichgewichtsbedingung das Verschwinden der Ableitung der Energie nach dem Volumen oder nach r_0 , also

$$\left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial r_0} \right)_0 = \frac{A}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0. \quad (21)$$

Das ergibt die Beziehung

$$r_0 = \sqrt[n-1]{\frac{nB}{A}} \quad \text{oder} \quad B = \frac{A}{n} r_0^{n-1}. \quad (22)$$

Mit dieser Beziehung kann man B aus der Gleichung (20) eliminieren; für die Gitterenergie eines Mols Substanz ergibt sich dann mit Berücksichtigung von (6)

$$\Phi_0 = \frac{N}{2\phi} \varphi_0 = -N \frac{z^2 e^2 \alpha}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) = -\frac{z^2 \alpha''}{\sqrt[3]{V}} \left(1 - \frac{1}{n} \right).$$

¹ O. EMERSLEBEN, Phys. ZS. Bd. 24, S. 73. 1923.

² I. E. JONES u. A. E. INGHAM, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 107, S. 636. 1924.

³ I. E. JONES u. A. E. INGHAM, l. c. S. 640.

Das Molvolumen V hängt mit der Dichte ρ und dem Molekulargewicht M durch die Beziehung $V = \frac{M}{\rho}$ zusammen, so daß die Gitterenergie pro Mol beim absoluten Nullpunkt, in kcal gemessen, sich schreiben läßt

$$\Phi_0 = -z^2 \alpha'' \rho^{1/3} M^{-1/3} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (23)$$

α'' ist darin die in (6) definierte und in Tabelle 13, Spalte 8, tabulierte Konstante. Man sieht, daß, wenn n groß ist, die elektrostatische Gitterenergie der größte Teil der gesamten Gitterenergie ist.

Um die noch übrigbleibenden Konstanten zu bestimmen, benutzt man gewöhnlich die Kompressibilität, die bestimmt ist durch

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}, \quad (24)$$

wo P den Druck¹ bedeutet; und zwar ist in (24) $P = 0$ zu nehmen.

Bei regulären Gittern, bei denen ein gleichmäßiger Druck von allen Seiten nur eine gleichmäßige Deformation nach allen Seiten hervorruft, kann man beim absoluten Nullpunkt schreiben

$$\begin{aligned} \frac{1}{\kappa} &= -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial V^2} = \frac{1}{9V} \frac{N}{2\bar{p}} r_0^3 \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial r^2} \\ &= \frac{1}{9V} \cdot \frac{N}{2\bar{p}} \left[-\frac{2A}{r_0} + \frac{n(n+1)B}{r_0^n} \right]. \end{aligned}$$

Benutzt man noch die Beziehung (22) zur Elimination von B und führt an Stelle von r_0 Dichte und Atomgewicht ein, so geht das über in

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{9V} (n-1) \frac{N}{2\bar{p}} \frac{A}{r_0} = 4,182 \cdot 10^{10} \frac{n-1}{9} z^2 \alpha'' M^{-1/3} \rho^{1/3}. \quad (25)$$

Der Zahlenfaktor ist so bestimmt, daß die Kompressibilität in bar^{-1} gegeben ist ($1 \text{ bar} = 1 \text{ erg cm}^{-3}$). Er entspricht der Umrechnung des in kcal gegebenen α'' (Tab. 13) in erg.

Die Bestimmung des Abstoßungskomponenten ist also auf die Messung von Dichte und Kompressibilität zurückgeführt. Es besteht also, wie es ja auch anschaulich klar ist, eine umgekehrte Proportionalität zwischen Kompressibilität und Abstoßungsexponent. Je steiler die Abstoßungskurve ist, um so schwerer läßt sich der Kristall zusammenpressen. Ein unendlich großes n , das undurchdringliche Ionen bedeuten würde, ergibt eine verschwindende Kompressibilität.

Die Gleichungen (22) und (25) gelten strenggenommen nur beim absoluten Nullpunkt, doch werden sie gewöhnlich zur Bestimmung von n und B aus der Gitterkonstante und der Kompressibilität bei Zimmertemperatur benutzt. Die erste Spalte von Tabelle 16 enthält die so bestimmten Abstoßungsexponenten für die Alkalihalogenide, wobei die Kompressibilitäten und Gitterkonstanten aus den International Critical Tables benutzt worden sind.

Man sieht, daß n mit wachsendem Ionenradius anwächst, und zwar von 5,9 bei Li bis zu 9,7 bei Cs. Für die Silberhalogenide wird das auf diese Weise berechnete n etwa 13. Doch hängt n nicht nur vom Radius ab; denn für die meisten anderen Salze erhält man wesentlich kleinere Werte von n als für ein Alkaliion gleicher Größe.

Das Abstoßungsgesetz b/r^n ist natürlich nur eine Näherung für das wirkliche Verhalten; es ist zwar empirisch so bestimmt worden, daß seine erste und zweite Ableitung beim absoluten Nullpunkt mit denen des wirklichen Kraftgesetzes

¹ Wir schreiben P , weil \bar{p} als Zahl der Ionen pro Molekül eingeführt war.

Tabelle 16. Abstoßungsexponent nach verschiedenen Methoden.

Salz	1	2	3	4	5
	Methode				
	n nach Gl. (25)	n nach Gl. (27)	n nach SLATER	n nach HILDEBRAND Gl. (29)	$\rho \cdot 10^8$ cm nach BORN-MAYER
LiF	5,9	3,94	5,9	—	0,357
Cl	6,7	6,40	8,0	—	0,382
Br	7,0	7,06	8,7	—	0,382
J	6,1	—	—	—	(0,460)
NaF	—	—	—	—	—
Cl	7,8	9,25	9,1	11,3	0,326
Br	8,8	9,11	9,5	11,1	0,334
J	8,0	—	—	12,1	0,384
KF	8,1	7,7	7,9	—	0,319
Cl	8,8	14,3	9,7	12,1	0,316
Br	9,1	14,7	10,0	12,1	0,326
J	9,2	17,0	10,5	12,3	0,351
RbF	—	—	—	—	—
Cl	8,4	—	—	—	0,356
Br	9,0	17,5	10,0	—	0,340
J	9,3	19,7	11,0	—	0,351
CsF	—	—	—	—	—
Cl	9,7	—	—	—	0,310
Br	9,7	—	—	—	0,327
J	9,5	—	—	—	0,355

übereinstimmen, doch kann man nicht erwarten, daß dies auch noch für höhere Ableitungen der Fall ist. SLATER¹ hat dies gezeigt durch Untersuchung der Änderung der Kompressibilität mit dem Druck; diese erlaubt eine unabhängige Bestimmung des Abstoßungsexponenten n , die einen wesentlich anderen Wert ergibt, als die vorher besprochene. SLATERS Rechnung ist folgende: Die Kompressibilität war definiert durch (24). Daraus ergibt sich (mit $z = 1$)

$$\frac{1}{\alpha} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_T = -V_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial V} \right)_T = \frac{3V}{N} \cdot 2\dot{p} \cdot \frac{r_0^3 \frac{\partial^3 \varphi}{\partial r_0^3} - 6r_0^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r_0^2}}{\left[r_0^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r_0^2} \right]^2} = -\frac{3V}{N} \cdot \frac{r_0}{\alpha e^2} \cdot \frac{n+10}{n-1}. \quad (26)$$

Diese Gleichung kann man nach n auflösen und findet eine Bestimmungsgleichung für n aus der Änderung der Kompressibilität mit dem Druck

$$n = \frac{\frac{1}{\alpha} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_T \cdot \frac{N}{3V} \frac{\alpha e^2}{r_0} - 10}{\frac{1}{\alpha} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_T \cdot \frac{N}{3V} \frac{\alpha e^2}{r_0} + 1}. \quad (27)$$

Die aus dieser Gleichung mit den SLATERSchen experimentellen Angaben erhaltenen Werte von n sind in der zweiten Spalte der Tabelle 16 enthalten. Die Stärke der Abweichung von den vorher berechneten n ist ein Maß dafür, wie sehr die wirkliche potentielle Abstoßungsenergie von der Form b/r^n abweicht. Im Prinzip würden die genauen Daten für die Kompressibilitätsänderung es möglich machen, ein Abstoßungsgesetz mit drei unbekanntenen Konstanten einzuführen, so daß auch die dritte Ableitung beim absoluten Nullpunkt noch mit den wahren Werten übereinstimmt.

¹ J. C. SLATER, Phys. Rev. Bd. 23, S. 488. 1924.

SLATER¹ hat ferner betont, daß die zur Bestimmung von n benutzte Gleichung streng genommen nur für den absoluten Nullpunkt gilt. Er mißt daher die Kompressibilität bei zwei verschiedenen Temperaturen und extrapoliert daraus linear die Kompressibilität beim absoluten Nullpunkt. Die auf diese Weise bestimmten Werte des Abstoßungskomponenten sind in der dritten Spalte von Tabelle 16 eingetragen.

Die lineare Extrapolation der Kompressibilität von Zimmertemperatur zum absoluten Nullpunkt jedoch ist nicht sehr befriedigend. HILDEBRAND² benutzte eine exaktere thermodynamische Methode zur Bestimmung von n aus der bei Zimmertemperatur gemessenen Kompressibilität. HILDEBRAND nimmt zunächst an, daß die Energie als Summe von zwei Funktionen darstellbar ist, von denen die eine nur vom Volumen, die andere nur von der Temperatur abhängt. Es besteht bei allen Temperaturen und Drucken die thermodynamische Gleichung

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} - P = \frac{T}{V\kappa} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P. \quad (28)$$

Der vom Volumen abhängige Anteil der Energie ist die Gitterenergie

$$\Phi = -\frac{z^2 \alpha''}{V^{1/3}} + \frac{B''}{V^{n/3}}.$$

Da die erste Ableitung der Energie beim absoluten Nullpunkt und Druck Null, wo $V = V_0$ wird, verschwinden muß, kann man wieder B'' durch V_0 eliminieren und erhält

$$\Phi = -\frac{z^2 \alpha''}{V^{1/3}} \left[1 - \frac{1}{n} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{n-1}{3}} \right].$$

Daher wird Formel (28)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{3} \frac{z^2 \alpha''}{V^{4/3}} \left[1 - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{n-1}{3}} \right] = \frac{T}{V\kappa} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P. \quad (29)$$

Die Größen auf der rechten Seite dieser Gleichung, nämlich Volumen, Kompressibilität und thermische Ausdehnung, sind gut bekannt. Auf der linken Seite wird das Volumen V bei Zimmertemperatur und das Volumen V_0 beim absoluten Nullpunkt, das bei manchen Salzen recht gut bekannt ist, eingesetzt, und die Gleichung nach n aufgelöst. Die so bestimmten Werte von n sind in der vierten Spalte von Tabelle 16 enthalten; es zeigt sich, daß sie wesentlich größer sind als die früheren. Für tiefe Temperaturen ist Gleichung (29) mit der alten Gleichung (25) zur Bestimmung von n identisch, denn es wird approximativ

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right) (V_T - V_0) = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_{T=0} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{T=0} \cdot T.$$

BORN und MAYER³ haben die exakten thermodynamischen Gleichungen von HILDEBRAND in einer etwas anderen Weise angewendet, die auch dann benutzbar ist, wenn das Volumen beim absoluten Nullpunkt nicht bekannt ist. Ihre Methode besteht darin, Gleichung (28) noch einmal nach dem Volumen zu differenzieren. Man erhält dann

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_T &= -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + T \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \\ &= \frac{1}{V\kappa} \left[1 + \frac{T}{\kappa} \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_V \right] \\ &= \frac{1}{V\kappa} \left[1 + \frac{T}{\kappa} \left\{ \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{V\kappa} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial \kappa}{\partial P}\right)_T \right\} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

¹ Siehe Fußnote 1, S. 720.

² J. H. HILDEBRAND, ZS. f. Phys. Bd. 67, S. 127. 1931.

³ M. BORN u. J. E. MAYER, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 1. 1932.

Die beiden letzten Terme in der letzten Klammer sind nicht nur klein, sondern haben auch noch entgegengesetzte Vorzeichen.

Diese Gleichung (30) und Gleichung (28) werden nun benutzt als Bestimmungsgleichungen für das Abstoßungspotential; drückt man noch die Differentiation von E nach V durch die von φ_0 nach r_0 aus, unter Berücksichtigung der Tatsache, daß jetzt nicht mehr die erste Ableitung Null zu setzen ist, so erhält man die Gleichungen

$$r_0 \frac{\partial \varphi_0}{\partial r_0} = \frac{3T}{N\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right), \quad (31a)$$

$$r_0^2 \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial r_0^2} = \frac{9V}{N\alpha} \left[1 + \frac{2}{3} \frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) + \frac{T}{\alpha} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_P + \frac{T}{\alpha V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_T \right]. \quad (31b)$$

In (31) kann man die beiden letzten Terme in der Klammer vernachlässigen, da sie gegen die anderen sehr klein sind.

Diese Gleichungen sind nicht in der üblichen Weise verwandt worden, um daraus ein Abstoßungspotential zu berechnen, das mit einer inversen Potenz des Abstandes abfällt. BORN und MAYER setzten vielmehr das *Abstoßungspotential als Exponentialgesetz* an, also in der Form

$$b_{kk'} e^{-\frac{r}{e}}.$$

Sie nahmen außerdem an, daß die Konstante $b_{kk'}$ die Form hat

$$b_{kk'} = C_{kk'} b e^{\frac{r_k + r_{k'}}{e}},$$

wobei b eine universelle Konstante ist und $C_{kk'}$ die von PAULING berechnete Abhängigkeit der Abstoßungskraft von der Ladung der Ionen darstellt, nämlich

$$C_{kk'} = 1 + \frac{z_k}{n_k} + \frac{z_{k'}}{n_{k'}},$$

wenn $z_k, z_{k'}$ die Ionenwertigkeiten, n_k und $n_{k'}$ die Anzahl der äußeren Elektronen der Ionen k und k' bedeuten ($n_k = 8$ für die Alkalihalogenide). Die r_k sind Längen, die nur vom Ion k abhängen, und die gleich oder ungefähr gleich den experimentellen Ionenradien¹ sind. BORN und MAYER benutzten bei ihrer Rechnung die GOLDSCHMIDTSchen² Ionenradien; für diese Radien würde allerdings b nicht ganz konstant werden. Doch kann man die neun Radien der Alkali- und der Halogenionen so bestimmen, daß die Größe b um weniger als 4% schwankt. Das Abstoßungspotential hat also die Form

$$b \left(1 + \frac{z_k}{n_k} + \frac{z_{k'}}{n_{k'}} \right) e^{\frac{r_k + r_{k'} - r}{e}}. \quad (32)$$

Mit wachsendem r nimmt dies Potential rasch gegen Null ab, so daß die Summation über alle Gitterpunkte sich leicht ausführen läßt, aber allerdings keine so einfache Form hat wie beim Potenzgesetz. BORN und MAYER berücksichtigen nur nächste und übernächste Nachbarn. Für die Alkalihalogenide und alle Gitter, die aus nur zwei Arten von Ionen bestehen, die im Gitter gleichberechtigt auftreten, kann man zwei M die Anzahl (ungleicher) Nachbarionen, mit M' die Anzahl (gleicher) übernächster Nachbarn, mit a das Abstandsverhältnis nächster und übernächster Nachbarn bezeichnen und die Ionenarten einfach durch 1 und 2 charakterisieren. Bestehen außerdem die Ionen aus abgeschlossenen Edelgaschalen, so wird die Konstante $c_{12} = 1$ (außer bei Li, wo in der Rechnung von

¹ Siehe den Beitrag von GRIMM und WOLFF, Ziff. 7.

² V. M. GOLDSCHMIDT, Skrifter det Norske Videnskaps Akademi i Oslo 1926, Nr. 2; 1927, Nr. 8; Fortschr. d. Min. Bd. 15, S. 73. 1931.

BORN und MAYER ein Fehler unterlaufen ist, der aber für das Resultat unwesentlich ist). Dann kann man den Anteil des Abstoßungspotentials an der ganzen Gitterenergie schreiben als

$$2\phi B(r_0) = 2\phi b \left[M e^{\frac{r_1+r_2-r}{e}} + \frac{M'}{2} \left(c_{11} e^{\frac{2r_1}{e}} + c_{22} e^{\frac{2r_2}{e}} \right) e^{-\frac{ar_0}{e}} \right]. \quad (33)$$

Im Anziehungspotential berücksichtigen BORN und MAYER außer der elektrostatischen Anziehung auch noch die VAN DER WAALSSchen Kräfte, die man nach LONDON berechnen kann; wir kommen darauf noch in Ziff. 43 bei der Berechnung der Gitterenergie zurück. Man kann nun ρ und b aus Gleichung (31a) und (31b) bestimmen; doch ist die Rechnung nicht so einfach wie bei dem vorher besprochenen Abstoßungspotential, da eine Differentiation nach r_0 nicht mehr eine einfache Multiplikation von $B(r_0)$ mit einer Konstanten bedeutet. Daher muß für die Rechnungen auf die Originalarbeit verwiesen werden. Die dort berechneten Werte von ρ sind in Spalte 5 von Tabelle 16 eingetragen. Die große Konstanz von ρ für alle Alkalihalogenide ist der Hauptvorteil in der Benutzung dieser Form des Abstoßungspotentials.

42. Bestimmung des Abstoßungspotentials aus anderen Eigenschaften der Ionen. Solange man das Kraftgesetz, das zwischen zwei Ionen wirkt, noch nicht theoretisch kennt, ist man gezwungen, sich diese Kenntnis empirisch zu verschaffen; doch kann man versuchen, zu seiner Bestimmung andere, nicht an den festen Aggregatzustand geknüpfte Eigenschaften der Ionen heranzuziehen. Diesen Weg haben LENNARD-JONES und TAYLOR¹ eingeschlagen (s. auch den Beitrag von HERZFELD, Ziff. 118).

Der Grundgedanke, von dem ihre Arbeiten ausgehen, ist der, daß Gebilde mit geometrisch ähnlich gebauter Elektronenhülle, also etwa die Ionen O^{--} , F^- , Ne , Na^+ , Mg^{++} oder S^{--} , Cl^- , A , K^+ , Ca^{++} usw. auch ähnliche Kraftfelder haben müssen, d. h. sie haben denselben Abstoßungsexponenten n und unterscheiden sich nur in dem die Größe der Ionen messenden Faktor b . Das Größenverhältnis der Ionen und Atome im gasförmigen Zustand ist aber aus Messungen der Ionen- bzw. Atomrefraktion bekannt. LENNARD-JONES und TAYLOR machen die naheliegende Annahme, daß dieses Verhältnis beim Übergang in den festen Aggregatzustand nicht geändert wird, und können dann, sobald sie das Kraftgesetz eines einzigen aus einer Reihe ähnlich gebauter Ionen kennen, etwa das des Edelgases, auch die aller übrigen Atome berechnen.

Zuerst versuchte LENNARD-JONES¹, das Kraftgesetz eines Edelgasatoms allein aus seinem gaskinetischen Verhalten zu bestimmen, und untersuchte die Abhängigkeit der inneren Reibung, des zweiten Virialkoeffizienten, auch der Wärmeleitfähigkeit von der Form des Kraftgesetzes. Es zeigte sich aber dabei, daß die Abhängigkeit zu gering ist, um den Abstoßungsexponenten eindeutig daraus bestimmen zu können; dagegen erlaubten diese Erscheinungen bei gegebenem n eine genaue Bestimmung des dazu gehörigen b . Ganz kann man auf die Kenntnis der Kristalleigenschaften doch nicht verzichten. Darum schlugen LENNARD-JONES und TAYLOR einen Mittelweg ein, bei dem an einer einzigen Stelle eine Kristallmessung verwandt wird. Sie berechneten für den neonähnlichen und den argonähnlichen Typ für jedes n ein zugehöriges b und bestimmten dann für den Exponenten selbst einen ganzzahligen Wert so, daß sich bei NaF und KCl für die Gitterkonstante Übereinstimmung mit der Erfahrung ergab. Sie erhielten $n = 11$ für neonähnliche, $n = 9$ für argonähnliche Ionen. In einer zweiten

¹ J. E. LENNARD-JONES u. P. A. TAYLOR, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 109, S. 476. 1925; J. E. LENNARD-JONES, ebenda Bd. 109, S. 584. 1925.

Arbeit hat LENNARD-JONES¹ dann diese Betrachtungen auch auf kryptonähnliche und xenonähnliche Ionen übertragen. Hier wurde der Abstoßungsexponent aus der Kompressibilität des RbBr und CsJ zu $n = 10$ im ersten und $n = 11$ im zweiten Falle bestimmt und dann das zugehörige b gaskinetisch berechnet. Das b hängt natürlich bei allen Salzen von der Ionengröße beider Bestandteile ab. Indem man noch für die Wechselwirkung von Ionen mit verschieden gebauter Elektronenhülle passend interpoliert, kann man alle Kristalleigenschaften der Alkalihalogenide und der entsprechenden Verbindungen zweiwertiger Ionen auf Grund der Kenntnis des Kraftgesetzes berechnen.

LENNARD-JONES und DENT² wandten diese Methode auch zur Berechnung von Parametern und zur Bestimmung der Gitterenergien von Karbonatkristallen an.

In Tabelle 17 sind die so berechneten Gitterkonstanten der Alkalihalogenide mit den beobachteten Zahlen verglichen (gemessen in Ångströmeinheiten). Die eingeklammerten Werte sind in Übereinstimmung mit der Erfahrung gewählt; die kleine Abweichung rührt von der Ganzzahligkeitsforderung für n her.

Tabelle 17. Berechnete Gitterkonstanten in Å nach LENNARD-JONES und TAYLOR.

	F		Cl		Br		J	
	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
Na . .	(2,30)	2,31	2,85	2,81	2,99	2,97	3,19	3,23
K . .	2,63	2,66	(3,13)	3,14	3,24	3,28	3,47	3,52
Rb . .	3,37	3,66	3,24	3,27	3,43	3,42	3,58	3,65
Cs . .	2,97	3,00	4,21	4,24	4,34	4,29	4,56	4,56

Die Übereinstimmung ist ganz ausgezeichnet, ähnlich gut auch für die zweiwertigen Salze. Man darf allerdings nicht vergessen, daß die Abhängigkeit der Gitterkonstante vom Abstoßungsexponenten außerordentlich gering ist. Für die ebenso berechneten Elastizitätskonstanten ist die Übereinstimmung auch wesentlich schlechter (gegen 20% Fehler). Vor allem aber kann der Grundgedanke, aus der Ähnlichkeit der Ionen die Ähnlichkeit ihrer Kraftfelder zu folgern, schon darum nur mit beschränkter Genauigkeit gelten, weil der Abstoßungsexponent im Gitter eine Eigenschaft beider Ionen ist, bei dem man an Stelle eines einfachen Mittelwertes auch ihr Größenverhältnis berücksichtigen muß. Trotzdem muß man es als wesentlichen Fortschritt bezeichnen, daß es so möglich ist, Kristalleigenschaften aus Zahlen zu berechnen, die der Gittertheorie an sich fremd sind.

43. Berechnung der Gitterenergie³. Die Energie eines Gitters aus N chemischen Molekülen beim absoluten Nullpunkt, Φ_0 , ist eine negative Zahl. Man betrachtet an ihrer Stelle meist den positiven Wert $U = -\Phi_0$ und nennt ihn kurz *Gitterenergie*. U ist die Arbeit, die man aufwenden muß, um das Gitter in die unendlich voneinander entfernten Ionen aufzulösen. Die Gitterenergie steht in engem Zusammenhang mit thermochemischen Daten und erlaubt so eine Prüfung der Theorie durch chemische Untersuchungen. Nach Gleichung (23) läßt sie sich schreiben

$$U = \left(1 - \frac{1}{n}\right) z^2 \alpha'' \left(\frac{\rho}{M}\right)^{1/3}. \quad (34)$$

Darin ist z die kleinste im Gitter vorkommende Ionenwertigkeit, ρ die Dichte, α'' die MADELUNGSche Konstante aus Spalte 8 von Tabelle 13, deren Wert dort

¹ J. E. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 106, S. 441, 463, 709. 1924; Bd. 107, S. 157. 1925.

² J. E. LENNARD-JONES u. B. M. DENT, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 112, S. 230. 1926; Bd. 113, S. 673 u. 690. 1927.

³ Vgl. auch die Beiträge von HERZFELD, Ziff. 116, GRIMM und WOLFF, Ziff. 19.

so bestimmt ist, daß man die Gitterenergie in kcal erhält, und schließlich n der Abstoßungsexponent. In Spalte 1 von Tabelle 18 ist für die Alkalihalogenide zunächst der elektrostatische Anteil der Gitterenergie ($n = \infty$) eingetragen und in Spalte 6 die gesamte nach (34) mit Benutzung der Abstoßungsexponenten n aus Spalte 1 von Tabelle 16 berechnete Gitterenergie. Die wesentlichste Ungenauigkeit dieser Werte liegt in der Bestimmung von n aus den Kompressibilitäten bei Zimmertemperatur und in der Benutzung der Dichte ρ bei Zimmertemperatur, anstatt der beim absoluten Nullpunkt.

Diese Formel für die Gitterenergie ist verschiedentlich verbessert worden; wir wollen aber hier nur auf die schon in Ziff. 41 erwähnte Arbeit von BORN und MAYER eingehen. Diese Autoren berücksichtigen außer der elektrostatischen Anziehung und der Abstoßung zwischen den Ionen auch noch die VAN DER WAALSschen Kräfte. Nach LONDON¹ läßt sich das VAN DER WAALSSche Potential zwischen zwei Ionen k und k' im Abstände r schreiben als [s. Ziff. 51 (29)]

$$-\frac{c_{kk'}}{r^6} = -\frac{1}{r^6} \cdot \frac{3}{2} \frac{\hbar \nu_k \cdot \hbar \nu_{k'} \cdot \alpha_k \cdot \alpha_{k'}}{\hbar \nu_k + \hbar \nu_{k'}}. \quad (35)$$

Darin ist α_k die Polarisierbarkeit und ν_k die „Hauptfrequenz“ des Ions k ; die letztere wird bei den positiven Ionen durch die Seriengrenze, bei den negativen durch die Elektronenaffinität ersetzt. Bei den Alkalihalogeniden gibt es also nur drei verschiedene elementare VAN DER WAALSSche Konstanten $c_{kk'}$, nämlich die für die Wechselwirkung zwischen ungleichen, zwischen zwei positiven und zwei negativen Ionen, die wir c_{+-} , c_{++} und c_{--} nennen können. Der VAN DER WAALSSche Anteil an dem Potential φ_0 des ganzen Gitters auf eine Zelle läßt sich daher schreiben

$$\varphi_{0 \text{ VAN DER WAALS}} = -\frac{2\beta C}{r_0^6}, \quad \text{mit } C = c_{+-} S'_6 + \frac{c_{++} + c_{--}}{2} S''_6, \quad (35a)$$

worin S'_6 und S''_6 Abkürzungen sind für die Gittersummen über gleichartige bzw. ungleichartige Ionen:

$$S'_6 = \sum_l \sum_k \left(\frac{r_0}{r_{lk}} \right)^6; \quad S''_6 = \sum_l \sum_k \left(\frac{r_0}{r_{kk'}} \right)^6.$$

(kk' ungleiche Ionen) (kk' gleiche Ionen)

Aus einem Gesamtpotential, das sich aus dem elektrostatischen, dem VAN DER WAALSSchen und einem Abstoßungspotential der Form (33) zusammensetzt, wurden dann mit Hilfe von Gleichungen (30) und (31) die beiden Unbekannten b und ρ des Abstoßungspotentials bestimmt. Die Gitterenergie U setzt sich additiv aus diesen drei Energieanteilen zusammen: man erhält allerdings wegen der Art der Gleichungen (30) und (31) nicht die Gitterenergie beim absoluten Nullpunkt, sondern den volumenabhängigen Teil der Gitterenergie bei Zimmertemperatur; doch läßt sich abschätzen, daß der Unterschied zwischen diesen beiden Größen nicht mehr als 0,1% betragen kann.

Außerdem tritt zu der Energie des Gitters noch die Nullpunktsschwingungsenergie hinzu. BORN und MAYER nahmen an, daß sie nur sehr wenig vom Volumen abhängt, also bei der Bestimmung von ρ vernachlässigt werden kann und nur hinterher zur gesamten Gitterenergie hinzuaddiert werden muß. Diese Nullpunktsschwingungsenergie rührt daher, daß nach den Gesetzen der Quantenmechanik jeder Oszillator auch beim absoluten Nullpunkt noch ein halbes Schwingungsquant, also $\hbar\nu/2$ Energie besitzt. Nimmt man an, daß die Verteilung der Eigenfrequenzen der virtuellen Oszillatoren, aus denen das Gitter besteht,

¹ F. LONDON, ZS. f. phys. Chem. Bd. 11, S. 222. 1930.

einem DEBYESchen Gesetz (Ziff. 15) folgt, so erhält man durch Multiplikation von (II, 34) mit $h\nu/2$ und Integration über ν unter Benutzung von (II, 36) für die Nullpunktsenergie eines aus N chemischen Molekülen bestehenden Gitters [es ist zu beachten, daß in (II, 36) N die Anzahl von Ionen im Gitter bedeutete, also jetzt bei den Alkalihalogeniden durch $2N$ zu ersetzen ist]

$$\epsilon = \frac{9}{4} N \cdot h\nu_m. \tag{36}$$

Für ν_m werden die optischen ultraroten Eigenfrequenzen des Gitters eingesetzt.

Der Anteil der Abstoßungskräfte an der Energie des ganzen Gitters auf eine Zelle (33) läßt sich in komplizierter Weise mit Hilfe der Gleichungen (30) und (31) durch die Anziehungspotentiale ausdrücken; wir brauchen für ihn wieder die Abkürzung $2\phi B(r_0)$. Dann wird schließlich die Gitterenergie eines Alkalihalogenidkristalls pro Mol Substanz

$$U_0 = -\Phi_0 = N \left\{ \frac{z^2 e^2 \alpha}{r_0} + \frac{C}{r_0^6} - B(r_0) - \frac{9}{4} h\nu_m \right\}. \tag{37}$$

Diese Gitterenergien sind von MAYER und HELMHOLZ¹ berechnet worden. Tabelle 18 enthält die einzelnen additiven Anteile und die gesamte Gitterenergie.

Tabelle 18. Gitterenergien der Alkalihalogenide.

Salz	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Elektro- statischer Anteil $\frac{\alpha e^2}{r_0}$	Abstoßungs- anteil nach Potenz-Gl. (34) $\frac{1}{n} \frac{\alpha e^2}{r_0}$	Abstoßungs- anteil nach Exponent- Gl. (32) $B(r_0)$	VAN DER WAALScher Anteil $\frac{c}{r_0^6}$	Nullpunkts- schwingungs- energie $\sum \frac{1}{2} h\nu$	Gesamte Gitterenergie nach Gl. (34) U_0	Gesamte Gitterenergie nach Gl. (37) U_0	Gesamte Gitterenergie nach Gl. (34)	Gesamte Gitterenergie nach Gl. (37)	Experimentelle Gitterenergie
$\times 10^{18}$ erg/Molekül								kcal		
LiF . .	19,81	3,37	3,06	0,09	0,27	16,44	16,57	239,0	240,1	—
Cl . .	15,51	2,32	1,86	0,25	0,17	13,19	13,73	192,0	199,2	—
Br . .	14,42	2,06	1,56	0,23	0,11	12,36	12,98	180,0	188,3	—
J . .	13,10	2,15	1,27	0,26	0,08	10,95	12,01	195,5	174,1	—
NaF . .	17,22	—	2,45	0,14	0,20	—	14,71	—	213,4	—
Cl . .	14,18	1,82	1,63	0,20	0,12	12,36	12,63	180,0	183,1	—
Br . .	13,39	1,05	1,43	0,19	0,10	12,34	12,05	178,7	174,6	—
J . .	12,35	1,55	1,19	0,22	0,08	10,80	11,30	157,0	163,9	—
KF . .	14,93	1,85	1,95	0,24	0,15	13,08	13,06	190,3	189,7	—
Cl . .	12,71	1,45	1,44	0,27	0,10	11,26	11,39	163,5	165,4	—
Br . .	12,11	1,33	1,29	0,25	0,08	10,78	10,99	156,8	159,3	—
J . .	11,30	1,23	1,10	0,26	0,07	10,07	10,39	155,5	150,8	153,8
RbF . .	14,14	—	1,82	0,29	0,10	—	12,52	—	181,6	—
Cl . .	12,20	1,45	1,38	0,32	0,08	10,75	11,06	156,5	160,7	—
Br . .	11,60	1,29	1,22	0,28	0,06	10,31	10,60	150,0	153,5	—
J . .	10,86	0,89	1,07	0,28	0,05	9,97	10,02	145,0	145,3	—
CsF . .	13,26	—	1,66	0,45	0,08	—	11,97	—	173,7	—
Cl . .	11,28	1,16	1,23	0,53	0,07	10,14	10,51	148,0	152,2	—
Br . .	10,81	1,11	1,14	0,48	0,06	9,70	10,09	142,0	146,3	—
J . .	10,19	1,07	1,01	0,46	0,05	9,12	9,59	133,0	139,1	141,5

In der letzten Spalte sind zum Vergleich die von MAYER (s. die folgende Ziff. 44) direkt gemessenen Werte der Gitterenergie eingetragen.

¹ J. E. MAYER u. L. HELMHOLZ, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 19. 1932.

Was nun die einzelnen Anteile betrifft, so ist die Nullpunktsschwingung bei den Cäsiumsalzen völlig zu vernachlässigen, doch beträgt sie bei LiF schon immerhin 2% der gesamten Gitterenergie.

Der VAN DER WAALSSche Anteil nimmt mit wachsenden Ionenradien zu. Er ist aber für alle Alkalihalogenide noch sehr klein. Anders bei den Silberhalogeniden; hier wird der VAN DER WAALSSche Anteil schon sehr beträchtlich.

Neuerdings hat J. MAYER¹ die Berechnung der Gitterenergien für die Silber- und Thalliumhalogenide durchgeführt. Dabei hat er die VAN DER WAALSSchen Kräfte genauer berechnet als nach (35a), indem er neben dem Glied mit r^{-6} noch das mit r^{-8} [Quadrupolglied mit MARGENAU, s. Ziff. 51, Formel (30)] berücksichtigte. Er vergleicht seine Ergebnisse mit einer Berechnung aus thermochemischen und optischen Daten auf Grund des in Ziff. 44 erläuterten Kreisprozesses; die Übereinstimmung ist nach Tabelle 19 sehr befriedigend.

Tabelle 19. Gitterenergien der Silber- und Thalliumhalogenide in kcal.

	AgF	AgCl	AgBr	AgJ	TlCl	TlBr	TlJ
$U_{\text{theor.}}$. . .	219	203	197	190	167	164	159
$U_{\text{beob.}}$. . .	217,7	205,7	201,8	199,2	170,1	165,6	160,8
Diff. . . .	-1,3	2,7	4,8	9,2	3,1	1,6	1,8

Über den Einfluß der VAN DER WAALSSchen Kräfte auf die Stabilität der Gittertypen s. Ziff. 46.

44. Beziehung der Gitterenergie zu anderen thermochemischen Daten.

Eine direkte Methode zur *experimentellen Messung der Gitterenergie* ist von MAYER² für die Salze KJ und CsJ angewandt worden. Es wird der Partialdruck der Ionen gemessen, die mit dem Salz bei einer bestimmten Temperatur T im Gleichgewicht stehen. Aus diesem kann man die Änderung der freien Energie bei der Reaktion Salz \rightarrow freie Ionen bei dieser Temperatur T durch das Massenwirkungsgesetz bestimmen. Die relativ kleine Entropieänderung bei dieser Reaktion ist mit genügender Genauigkeit zu berechnen. Durch die Beziehung

$$\Delta F = \Delta E - T \Delta S$$

erhält man daraus die Energieänderung bei der betrachteten Reaktion für die Temperatur T . Die Energien der Gase der einatomigen Salze sind genau bekannt, so daß man die Energie des Gitters bei der Temperatur T kennt, aus der man mit Benutzung einer DEBYESchen Funktion (IV, 13) leicht die Gitterenergie bei $T = 0$ berechnen kann.

Die so experimentell bestimmten Werte der Gitterenergie von KJ und CsJ sind bereits in der letzten Spalte von Tabelle 18 eingetragen.

Zwei andere Methoden zur Prüfung der Gitterenergie beruhen nicht auf Vergleich mit dem Experiment, sondern zeigen nur, daß man durch Verbindung mit anderen thermochemischen Größen aus der Gitterenergie Eigenschaften der einzelnen Ionen berechnen kann, und daß man für diese Eigenschaften stets den gleichen Wert erhält, unabhängig davon, aus welchem Gitter man sie berechnet.

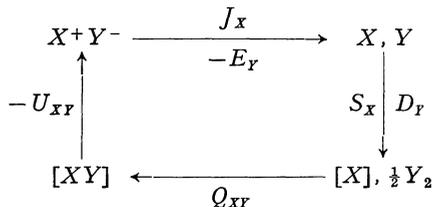
Die erste Ioneneigenschaft, die sich bestimmen läßt, ist die Elektronenaffinität der Halogenionen. Nach BORN³ betrachtet man dazu einen Kreis-

¹ J. E. MAYER, Journ. chem. phys. Bd. 1, S. 327. 1933.

² J. E. MAYER, ZS. f. Phys. Bd. 61, S. 798. 1930. Rechnungen darüber sind von W. WESSEL (ebenda Bd. 30, S. 217. 1924) ausgeführt worden.

³ M. BORN, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 679. 1919.

prozeß, den man nach HABER¹ am übersichtlichsten durch folgendes Schema darstellt (s. hierzu auch den Beitrag GRIMM und WOLFF, Ziff. 19ff. und Ziff. 68ff.).



Dabei bedeutet *X* ein Alkaliion, *Y* ein Halogenion.

Der feste Zustand ist durch eckige Klammern, der gasförmige Zustand ohne besonderes Zeichen angedeutet. Der Kreisprozeß besagt, daß man die Gitterenergie auf folgendem Wege zusammensetzen kann:

1. Man zerreißt das Gitter unter Aufwendung der Bildungswärme Q_{XY} in festes Metall und gasförmiges Halogen Y_2 .

2. Man führt das Metall unter Aufwendung der Sublimationswärme S_X in den gasförmigen Zustand über und

3. zerspaltet im Halogen gas die Moleküle unter Aufwendung der Dissoziationsarbeit D_Y .

4. Man entreißt dem Metaldampf unter Aufwendung der Ionisierungsarbeit J_X ein Elektron und

5. führt den Halogenatomen ein Elektron zu; dabei wird die Elektronenaffinität E_Y frei.

Es gilt somit die Gleichung

$$U_{XY} = Q_{XY} + S_X + J_X + D_Y - E_Y,$$

und daraus bestimmt sich die Elektronenaffinität zu

$$E_Y = Q_{XY} + S_X + J_X + D_Y - U_{XY}. \tag{38}$$

Die Bildungswärmen Q_{XY} sind aus der Chemie gut bekannt, auch die Sublimationswärmern der Alkalimetalle, S_X , lassen sich kalorimetrisch messen oder aus dem Sublimationsdruck als Funktion der Temperatur entnehmen. Die Dissoziationsenergie der gasförmigen Halogenmoleküle, D_Y , und die Ionisierungsarbeit der Alkalien, I_X , kennt man genau aus spektroskopischen Daten. Es sind verschiedene Versuche gemacht worden, auch die Elektronenaffinitäten der Halogenionen spektroskopischen Messungen zu entnehmen², doch ist das bisher nur für Flüssig-

keiten einwandfrei gelungen³; die Umrechnung auf den Gaszustand erfordert aber Überlegungen, bei denen die Genauigkeit verlorengeht. Man kann daher nicht aus (38) Gitterenergien experimentell bestimmen, sondern nur aus dem theoretischen Wert der

Tabelle 20. Elektronenaffinitäten der Halogene in kcal.

	F	Cl	Br	J
Li . . .	95,0	85,7	81,2	75,8
Na . . .	96,5	86,5	80,9	73,9
K . . .	95,5	87,1	81,2	73,2
Rb . . .	95,8	85,7	82,0	73,8
Cs. . . .	93,8	87,3	82,0	74,2

Gitterenergie Elektronenaffinitäten berechnen. Wir geben in Tabelle 20 die Resultate neuerer Berechnungen von MAYER und HELMHOLZ⁴ in kcal an.

¹ F. HABER, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 750. 1920.

² J. FRANCK, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 428. 1921; J. v. ANGERER u. A. MÜLLER, Phys. ZS. Bd. 26, S. 643. 1925.

³ J. FRANCK u. G. SCHEIBE, ZS. f. phys. Chem., Abt. A, Haber-Bd. 1928.

⁴ J. E. MAYER u. L. HELMHOLZ, l. c.

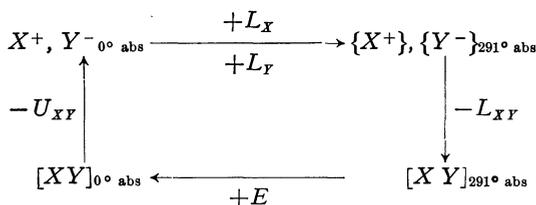
Man sieht, daß die aus den verschiedenen Salzen berechneten Elektronenaffinitäten um weniger als 2% schwanken, also ausgezeichnete Übereinstimmung geben. Die aus der direkt gemessenen Gitterenergie des KJ bzw. CsJ berechnete Elektronenaffinität beträgt 70,2 bzw. 71,7 kcal.

Dieselben Überlegungen sind auf die Oxyde und Sulfide der Erdalkalien angewendet worden¹. Doch sind hier die Gitterenergien wesentlich ungenauer zu berechnen, da wenig Kompressibilitäten bekannt sind; da außerdem die Gitterenergien dieser Salze wegen der doppelten Ladung viermal größer sind als die der Alkalihalogenide, so wird derselbe prozentuale Fehler in der Gitterenergie einen viermal so großen Fehler in der Elektronenaffinität bedeuten. Für Sauerstoff und Schwefel ergibt sich für die Elektronenaffinität bei Anlagerung von zwei Elektronen ein negativer Wert, und zwar

für Sauerstoff -150 ± 50 kcal,

für Schwefel -90 ± 50 kcal.

Schließlich kann man noch nach FAJANS² den folgenden Kreisprozeß betrachten:



Darin bedeutet die geschweifte Klammer den Zustand unendlicher Verdünnung der Ionen (Lösung in sehr viel Wasser). Der Kreisprozeß besagt also folgendes:

1. Man erwärmt das Gitter von 0° absolut bis auf Zimmertemperatur unter Hinzufügung des Wärmeinhalts des Salzes, E .

2. Man löst das Salz in unendlich viel Wasser von Zimmertemperatur. Dabei wird die Lösungswärme L_{XY} frei.

3. Man bringt die Ionen aus dem Wasser in den gasförmigen Zustand bei 0° absolut. Die dabei aufzuwendende Arbeit setzt sich additiv aus den Arbeiten für jede Ionenart zusammen; wir bezeichnen sie mit $L_X + L_Y$.

4. Führt man die Ionen wieder in den gasförmigen Zustand über, so wird die Gitterenergie U_{XY} frei.

Daher gilt die Gleichung

$$U_{XY} = E - L_{XY} + L_{X^+} + L_{Y^-}.$$

Der Wärmeinhalt und die Lösungswärme der Alkalihalogenide bei Zimmertempe-

ratur sind experimentell gut bekannt. Daher kann man die unbekannte Größe $L_{X^+} + L_{Y^-}$ berechnen aus

$$L_{X^+} + L_{Y^-} = U_{XY} + L_{XY} - E. \quad (39)$$

Die Werte, die MAYER und HELMHOLZ erhielten, sind in Tabelle 21 eingetragen.

Tabelle 21. Lösungswärme des Ionengases von 0° in Wasser von 291° in kcal.

	F	Cl	Br	J
Li . . .	237,6	205,8	196,9	186,1
Na . . .	210,9	179,4	171,9	162,5
K . . .	191,6	158,5	151,5	142,9
Rb . . .	184,9	153,4	144,2	135,8
Cs . . .	179,4	144,7	136,7	128,1

¹ J. E. MAYER u. M. McMALTBIE, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 748. 1932.

² K. FAJANS, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 539. 1919; K. FAJANS u. F. SCHWARTZ, Bodenst.-Festband, S. 717. 1931.

Durch Differenzbildung von (39) für zwei Salze mit gleichem Anion erhält man die Differenz der Lösungswärmen L_{X^+} zweier Kationen $\Delta_{X^+ X'^+}$. Diese Differenz muß unabhängig davon sein, welches Anion zur Bestimmung gewählt war, und erlaubt auf diese Weise eine Prüfung der berechneten Gitterenergien, die besonders von FAJANS¹ viel benutzt worden ist. Dasselbe gilt für Differenzbildung für zwei Salze mit gleichem Kation $\Delta_{Y^- Y'^-}$. Tabelle 22 enthält die Differenzen der Lösungswärmen zweier Alkali- bzw. zweier Halogenionen aus dem Gaszustand bei 0° absolut in unendlich viel Wasser bei 291°, berechnet aus verschiedenen Salzen. Die größte vorkommende Abweichung beträgt dabei 4 kcal [gegen

Tabelle 22. Differenz der Lösungswärmen verschiedener Kationen bzw. Anionen in kcal.

Aus den Salzen mit	$\Delta_{Li^+ Na^+}$	$\Delta_{Li^+ K^+}$	$\Delta_{Li^+ Rb^+}$	$\Delta_{Li^+ Cs^+}$	$\Delta_{Na^+ K^+}$	$\Delta_{Na^+ Rb^+}$	$\Delta_{Na^+ Cs^+}$	$\Delta_{K^+ Rb^+}$	$\Delta_{K^+ Cs^+}$	$\Delta_{Rb^+ Cs^+}$
F	26,7	46,0	52,7	58,2	19,3	26,0	31,5	6,7	12,2	5,5
Cl	26,4	47,3	52,4	61,1	20,9	26,0	34,7	5,1	13,8	8,7
Br	25,0	45,4	52,7	60,2	20,4	27,7	35,2	7,3	14,8	7,5
J	23,6	43,2	50,3	58,0	19,6	26,7	34,4	7,1	14,8	7,7
Mittl. Abw.	3,1	4,1	2,7	3,1	1,6	1,7	3,7	2,2	2,6	3,2
	$\Delta_{F^- Cl^-}$	$\Delta_{F^- Br^-}$	$\Delta_{F^- J^-}$	$\Delta_{Cl^- Br^-}$	$\Delta_{Cl^- J^-}$	$\Delta_{Br^- J^-}$				
Li	31,8	40,7	51,5	8,9	19,7	10,8				
Na	31,5	39,0	48,4	7,5	16,9	9,4				
K	33,1	40,1	48,7	7,0	15,6	8,6				
Rb	31,5	40,7	49,1	9,2	17,6	8,4				
Cs	34,7	42,7	51,3	8,0	16,6	8,6				
Mittl. Abw.	3,2	3,7	2,9	2,2	4,1	2,4				

15 kcal bei Benutzung der nach (34) berechneten Gitterenergien], was sehr gering ist, da vier Salze in diese Überlegung eingehen.

Dieselben Überlegungen sind auch für die Oxyde und Sulfide der Erdalkalien durchgeführt worden, ergeben aber, wie zu erwarten, schlechte Übereinstimmung.

Wegen der chemischen Bedeutung dieser Betrachtungen, namentlich wegen zahlreicher daraus folgender Beziehungen zwischen thermochemischen Angaben und dem periodischen System der Elemente muß auf die Darstellungen der Chemie verwiesen werden².

45. Berechnung elastischer Eigenschaften. Kennt man die im Gitter wirkenden Kräfte, so kann man außer der Gitterenergie auch die elastischen, optischen und thermischen Konstanten der Gitter bestimmen, die sich ja aus den zweiten Ableitungen der Potentiale der Gitterpartikel aufeinander zusammensetzen.

Angewendet sind diese Gedanken bisher nur auf wenige einfache Fälle, nämlich auf Natriumchloridgitter von BORN³ und BORN und BRODY⁴, auf Zink-

¹ Siehe K. FAJANS u. F. SCHWARTZ, ZS. f. phys. Chem. Bodenstein-Festband S. 717. 1930.

² Vgl. namentlich den Artikel von GRIMM und WOLFF, Kap. 6, Ziff. 19 ff. und Ziff. 68 ff. Ferner A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung (Deutsch von L. und W. KLEMM). Leipzig: Hirzel 1930. J. SHERMAN, Chem. Rev. Bd. 11, S. 93. 1932.

³ M. BORN, Ann. d. Phys. Bd. 61, S. 87. 1920.

⁴ M. BORN u. F. BRODY, ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 217. 1922.

blende von BORN und BORMANN¹ und auf Flußspat von HECKMANN², und zwar nur unter Benutzung des Abstoßungskraftgesetzes von der Form $b_{kk'}/r^n$.

HECKMANN³ hat die EWALDSche Methode zur Berechnung elektrostatischer Gitterpotentiale allgemein auf die Berechnung der elektrostatischen Anteile der im ersten Abschnitt angegebenen elastischen und elektrischen Konstanten übertragen.

Bei regulären zweiatomigen Gittern handelt es sich um die Berechnung der Größen, die in (I, 45) und (I, 23) definiert und zur Abkürzung mit A, B, C, D bezeichnet waren:

$$\left. \begin{aligned} A &= [xxxx] = \frac{1}{2A} \sum_l \sum_k (\varphi_{kk'}^l)_{xx} (x_{kk'}^l)^2 = c_{11}, \\ B &= [xxyy] = \frac{1}{A} \sum_l \sum_k (\varphi_{kk'}^l)_{xx} (y_{kk'}^l)^2 = c_{12}, \\ C &= \begin{bmatrix} k \\ x & y & z \end{bmatrix} = \frac{1}{A} \sum_l \sum_k (\varphi_{kk'}^l)_{xy} z_{kk'}^l, \\ D &= \begin{bmatrix} kk' \\ xx \end{bmatrix} = \frac{1}{A} \sum_l (\varphi_{kk'}^l)_{xx}. \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

A und B sind direkt die Elastizitätskonstanten c_{11} bzw. c_{12} . Ist außerdem, wie bei NaCl, noch jedes Teilchen Symmetriezentrum, so wird $C = 0$, und es bleiben nur drei Konstanten übrig. Da das Potential aber so bestimmt war, daß die Kompressibilität mit der gemessenen übereinstimmt, so erlaubt nur die eine der beiden Elastizitätskonstanten c_{11} und c_{12} , etwa $A = c_{11}$, eine unabhängige Prüfung der Theorie. Die andere, B , ist schon mitbestimmt durch die Beziehung I (50)

$$\frac{3}{\alpha} = (A + 2B). \quad (41)$$

Die elektrostatischen Anteile der Konstanten A, B und C lassen sich sowohl aus der MADELUNGSchen wie aus der EWALDSchen Theorie ableiten. Für den NaCl-Typus z. B. setzt sich der elektrostatische Anteil von A aus der elektrostatischen Energie des ganzen Gitters und dem elektrostatischen Potential einer Netzebene zusammen, und es wird

$$A_{\text{el}} = \frac{1}{2A} \sum_l \sum_{kk'} \frac{3e_k e_{k'} x_{kk'}^4}{r_{kk'}^5} = \frac{e^2}{2A r_0} \sum_{l_1 l_2 l_3} \frac{(-1)^{l_1+l_2+l_3} l_1^4}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{5/2}} = \frac{e^2}{2r_0 A} \cdot 3,226. \quad (42)$$

Bei der Berechnung des elektrostatischen Anteils von D stößt man auf folgende Schwierigkeit: Für ein endliches Gitter ist zweifellos die rücktreibende Kraft für die Verschiebung l in der x -Richtung l des Teilchens r_k^l

$$\frac{e_k e_{k'}}{A} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right)_{r_k^l},$$

wo φ das elektrostatische Potential des Partialgitters k' ist und der Index r_k^l bedeutet, daß der Wert der Funktion an der Gleichgewichtslage r_k^l zu nehmen ist. Handelt es sich nun um einen regulären Kristall und liegt die Stelle r_k^l so symmetrisch, daß $\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right)_{r_k^l} = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \right)_{r_k^l} = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right)_{r_k^l}$ ist, so wird obiger Ausdruck

$$\frac{e_k e_{k'}}{A} \frac{1}{3} (\Delta \varphi)_{r_k^l} = 0,$$

¹ M. BORN u. E. BORMANN, Ann. d. Phys. Bd. 62, S. 218. 1920.

² G. HECKMANN, ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 347. 1924.

³ G. HECKMANN, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 47. 1924.

weil φ der LAPLACESchen Gleichung $\Delta\varphi=0$ genügt. Für andere, weniger symmetrisch gelegene Punkte (und allgemeiner: in weniger symmetrischen Gittern) wird der Ausdruck von der Lage des Gitterpunktes im (endlichen) Gitter, d. h. von l , abhängig; es gäbe also überhaupt keinen von Form und Größe des Kristalls unabhängigen elektrostatischen Anteil der rücktreibenden Kraft: ein paradoxes Ergebnis.

Geht man andererseits von einem unendlichen Kristall aus, so läßt sich hier nach Ziff. 38 (13a) das elektrostatische Potential als Summe von Anteilen der einfachen Teilgitter darstellen, wobei die Wechselwirkung zwischen den Teilgittern k und k' durch eine Funktion ψ beschrieben wird, die der Gleichung Ziff. 38 (11a) $\Delta\psi = \frac{4\pi}{A}$ genügt. ψ ist also das Potential des durch eine gleichförmige Ladungsdichte neutralisierten Teilgitters. Im kubischen Kristall gilt dann für ein Teilchen in symmetrischer Lage

$$\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\right)_{r_k^l} = \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}\right)_{r_k^l} = \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)_{r_k^l} = \frac{1}{3}(\Delta\psi)_{r_k^l} = \frac{4\pi}{3} \frac{1}{A}.$$

Dürfte man die rücktreibende Kraft aus diesem ψ statt aus φ berechnen, so bekäme man also den von l unabhängigen Wert

$$D_{kk' \text{ el}} = \frac{4\pi}{3} \frac{e_k e_{k'}}{A}, \quad (43)$$

Man kann nun zeigen, daß sich tatsächlich die Ersetzung von φ durch ψ rechtfertigen läßt.

Dazu hat man zu überlegen, daß die quasielastischen Kräfte D zur Berechnung von Gitterschwingungen benutzt werden. Eine Schwingung von endlicher Frequenz hat aber immer eine endliche Wellenlänge; man darf also streng genommen niemals mit unendlicher Wellenlänge operieren, wie es bei der elektrostatischen Behandlung geschieht. Geht man vom endlichen Kristall der Linear-dimension L und von einer Welle der endlichen Länge λ aus, so hat man tatsächlich einen doppelten Grenzübergang vorzunehmen: $L \rightarrow \infty$ und $\lambda \rightarrow \infty$. Das Ergebnis hängt dann naturgemäß von der Reihenfolge ab, und es ist diejenige zu wählen, die den physikalischen Verhältnissen (wo L und λ beide groß, aber endlich sind) entspricht. Die Berechnung der Schwingungen mit dem elektrostatischen Potential φ würde bedeuten, daß man zuerst $\lambda \rightarrow \infty$ gehen läßt; das ist bei Molekülen erlaubt, deren Durchmesser klein gegen λ ist (s. z. B. die Anwendung auf Berechnung innerer Schwingungen von komplexen Ionen, Ziff. 60, S. 784). Bei der Anwendung auf Kristalle wird man aber immer $L \gg \lambda$ annehmen können; daher ist hier die Reihenfolge: erst $L \rightarrow \infty$, dann $\lambda \rightarrow \infty$ sinnvoll. In Kap. VIII werden demgemäß die Gitterschwingungen eines unendlichen Kristalls ($L = \infty$) für endliche Wellenlängen λ berechnet und dann der Grenzübergang $\lambda \rightarrow \infty$ vollzogen. Man gelangt auf diese Weise zu einer strengen Rechtfertigung des Gebrauchs von ψ an Stelle von φ .

Für zweiatomige Gitter aus z -wertigen Ionen gilt speziell

$$D_{\text{el}} = -\frac{4\pi}{3} z^2 \frac{e^2}{A}.$$

Die Berechnung der Anteile des Abstoßungspotentials an den Elastizitätskonstanten führt auf Summen, die genügend stark konvergieren, so daß sie sich direkt auswerten lassen. Doch ist dabei folgender Umstand zu berücksichtigen. Die Konstanten $b_{kk'}$ des Abstoßungspotentials sind sicher voneinander verschieden, doch ist durch die Kompressibilität nur ein Mittelwert aus ihnen festgelegt worden, während sie in die Elastizitätskonstanten in verschiedener Weise

eingehen. Man sieht sofort, daß bei zweiatomigen Gittern stets nur die Konstante $b_{12} = b$ und die Kombination $(b_{11} + b_{22})$ auftreten, statt deren man auch die Verhältniszahl β , definiert durch $\frac{1}{2}(b_{11} + b_{22}) = \beta b$, benützen kann. Durch die Kompressibilität ist nur eine Funktion von β und b festgelegt. Auch bei Vernachlässigung der Verschiedenheit der Abstoßung, d. h. $\beta = 1$, erhält man für die Elastizitätskonstante von Steinsalz und Sylvin keine schlechte Übereinstimmung. Bestimmt man jedoch β so, daß die Elastizitätskonstante c_{11} möglichst gut mit der gemessenen übereinstimmt, so ergibt sich für β der Wert $\beta = -0,5$. Das bedeutet also, daß die mit der n ten Potenz der Entfernung abnehmende Zusatzkraft zwischen gleichartigen und gittergeometrisch gleichberechtigten Ionen anziehend wirkt. Dasselbe Resultat erhält man für Zinkblende¹ und Flußspat². Bei den Alkalihalogeniden haben also die Zusatzkräfte immer das umgekehrte Vorzeichen wie die COULOMBSchen Kräfte.

Vom Standpunkte des BORN-MAYERSchen Kraftansatzes wird dieses merkwürdige Ergebnis wohl so zu deuten sein: Durch den Potenzansatz b/r^n werden die Kräfte auf die nächsten Nachbarn im Verhältnis zu denen auf die entfernteren Teilchen zu klein; man muß daher zur Kompensation die letzteren mit umgekehrtem Vorzeichen nehmen. Der Exponentialansatz $b e^{-\frac{r}{a}}$ gibt den nächsten Nachbarn ein viel größeres Gewicht, und es ist daher wahrscheinlich, daß man ohne Annahme des Vorzeichenwechsels auskommen wird; doch ist diese Rechnung noch nicht durchgeführt.

Mit dem auf diese Weise bestimmten Wert von β kann man nun für die Alkalihalogenide die noch übrigbleibende Konstante D berechnen. Nach den Formeln von Ziff. 13 ist D dem Quadrat der Eigenfrequenz proportional,

$$\omega^2 = D \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right). \quad (44)$$

Die auf diese Weise für alle im NaCl-Typus kristallisierten Alkalihalogenide berechneten Vakuumwellenlängen der Eigenfrequenzen sind in der sechsten Spalte von Tabelle 4 (Ziff. 17, S. 657) mit den direkt beobachteten verglichen; es ergibt sich ausgezeichnete Übereinstimmung.

Bei der Zinkblende ist noch eine vierte Konstante C des Gitters vorhanden, die z. B. das piezoelektrische Verhalten des Kristalls bestimmt. Doch hat auf die Messung dieser Konstante, wie schon vorher in Ziff. 10 erwähnt, die Ionen-deformation einen so großen Einfluß, daß man keine Übereinstimmung erwarten kann. Es zeigt sich aber, daß nur dann die richtige Größenordnung der Elastizitätskonstanten herauskommt, wenn man die Ionen im Gitter als zweiwertig voraussetzt.

Schließlich lassen sich genau so wie die elastischen auch die thermischen Konstanten berechnen, die sich ja aus den dritten Ableitungen der Potentiale zusammensetzen. Diese Rechnungen sind für Natriumchloridgitter auch von BORN und BRODY durchgeführt worden.

46. Die Stabilität der Koordinationsgitter³. Wenn man die zwischen den Ionen wirkenden Kräfte kennt, muß der nächste Schritt einer systematischen Gittertheorie der sein, den Gittertyp nicht mehr als beliebig gegeben, sondern als durch die Eigenschaften der Ionen bedingt anzusehen. Unter allen möglichen Arten, wie sich Ionen zu einem Kristallgitter zusammenfügen können, muß sich das wirklich vorkommende Gitter dadurch auszeichnen, daß es die größtmögliche Stabilität, d. h. die kleinste Energie (größtes U) hat. Daß überhaupt Kristalle

¹ M. BORN u. F. BORMANN, Ann. d. Phys. Bd. 62, S. 218. 1920.

² G. HECKMANN, ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 347. 1924.

³ Vgl. hierzu auch den Beitrag von KRONIG, Ziff. 9.

ähnlicher chemischer Formeln in verschiedenen Typen kristallisieren, muß durch die Verschiedenheit der individuellen Eigenschaften der Ionen bedingt sein, also durch die Verschiedenheit des Abstoßungspotentials und der VAN DER WAALSschen Kräfte.

Zur Erklärung der gefundenen Stabilitäten sind verschiedene Wege eingeschlagen worden, doch sind bisher nur in einzelnen Fällen gute Resultate erzielt worden.

Zunächst kann man wieder die Abstoßungsenergie vernachlässigen, also die Ionen wie starre Kugeln behandeln. Dieser Gedanke ist von GOLDSCHMIDT¹ weit-

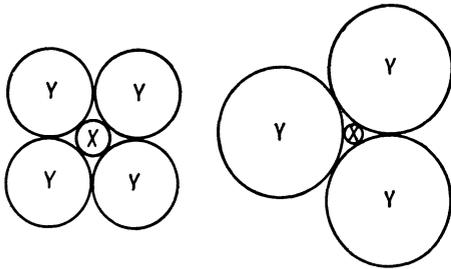


Abb. 18. Umgebung eines Ions von seinen Nachbarn.

gehend verfolgt worden. Man kommt dabei in vielen Fällen zu einem guten qualitativen Verständnis der Sachlage. Da ungleiche Ionen sich anziehen, gleiche sich abstoßen, so wird jedes Ion trachten, sich mit möglichst vielen Ionen der anderen Art zu umgeben. Betrachten wir zunächst nur Gitter aus zwei in gleicher Anzahl vorkommenden Ionenarten, also vom Typ XY, so sind nur die drei Fälle möglich, nämlich, daß jedes Ion von acht, sechs oder vier Nachbarn der anderen

Art umgeben ist; ihnen entsprechen der Cäsiumchlorid-, der Natriumchlorid- und der Zinkblendetyp (oder der ihm sehr ähnliche Wurtzittyp). Es ist schon anschaulich klar und geht auch aus den Zahlen der ersten Spalte von Tabelle 18 hervor, daß bei festem kleinsten Ionenabstand im Gitter bei Vernachlässigung der Abstoßungsenergie der Typ mit den meisten Nachbarn am stabilsten sein muß, also CsCl-Typ stabiler als NaCl-Typ, und dieser wieder stabiler als Zinkblendetyp. Ist aber die Größe der beiden Ionen des Gitters sehr verschieden, so wird es vorkommen, daß der kürzeste Gitterabstand nicht mehr durch die Summe der Radien der ungleichen Nachbarionen bestimmt wird, sondern daß die größeren gleichen Ionen aneinanderstoßen. Dann wird eine Gitterpackung mit kleinerer Koordinationszahl einen kleineren kürzesten Gitterabstand besitzen und daher möglicherweise stabiler werden. Abb. 18 illustriert in der Ebene die Art der Umgebung eines Ions von seinen Nachbarionen. In Abb. 19 ist die Gitterenergie der drei besprochenen Gittertypen als Funktion des Verhältnisses der Ionenradien r_0/r_1 bei festgehaltenem (zur Bequemlichkeit gleich 1 gesetzten) Radius des größeren Ions r_1 aufgetragen. Jede dieser Kurven hat einen Knick an der Stelle, wo das Radienverhältnis so klein wird, daß die größeren Ionen zusammenstoßen, also

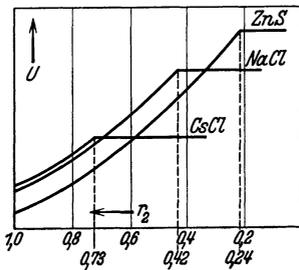


Abb. 19. Elektrostatische Gitterenergie als Funktion des Radienverhältnisses der Ionen.

der kürzeste Gitterabstand vom Radius des kleineren Ions unabhängig wird. Aus der Kurve sieht man, daß der CsCl-Typus stabil sein sollte, wenn das Radienverhältnis größer ist als 0,72, der NaCl-Typus, wenn es zwischen 0,72 und 0,32 ist, und bei noch kleinerem Radienverhältnis der Zinkblendetypus. Der Übergang vom NaCl- zum Zinkblendetyp steht in qualitativer Übereinstimmung mit diesen Überlegungen. So zeigt sich, daß in der Reihe der 16 Oxyde, Sulfide, Selenide, Telluride von Mg, Ca, Sr und Ba nur das MgTe, das das kleinste

¹ Vgl. z. B. V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. d. Min. Bd. 15, S. 73. 1931.

Radienverhältnis von 0,37 hat, in einem Typus mit der Koordinationszahl 4, nämlich dem Wurtzittyp, kristallisiert. Doch versagt diese Theorie vollständig beim Übergang vom NaCl- zum CsCl-Typus; die elektrostatischen Anteile der Gitterenergien dieser beiden Gitter sind so wenig verschieden, daß Abstoßungs- und VAN DER WAALSSche Kräfte eine sehr große Rolle spielen.

HUND¹ hat die Stabilität der verschiedenen Gittertypen unter Benutzung des mit der n ten Potenz abnehmenden Abstoßungspotentials untersucht. Vernachlässigt man die Verschiedenheit der Abstoßungskonstante $b_{kk'}$ der verschiedenen Ionen, nimmt also nur eine Konstante b an, so wird die Energie pro Molekül eines zweiatomigen Gitters als Funktion von b und n

$$\frac{U}{N} = \left(1 - \frac{1}{n}\right) z^2 e^2 \alpha \left[\frac{z^2 e^2 \alpha}{n b \sum_l \sum_k \left(\frac{r_0}{r'_{kk'}}\right)^n} \right]^{n-1} \quad (45)$$

Für die Stabilität ist also ausschließlich das Verhältnis von $\frac{\alpha^n}{\sum_l \sum_k \left(\frac{r_0}{r'_{kk'}}\right)^n}$ für die

verschiedenen Gittertypen maßgebend; von den Ionenkonstanten geht nur der Abstoßungsexponent n in die Bestimmung des Gittertypus ein. Die nach Formel (45) berechneten Gitterenergien für die drei zweiatomigen Ionengitter sind in Abb. 20 eingetragen. Es zeigt sich, daß der CsCl-Typ nur für $n = 35$, der NaCl-Typ zwischen $n = 6$ und 35, und unter 6 der Zinkblendetyp am stabilsten sind. Die n -Werte für den CsCl-Typ sind mit den gemessenen Kompressibilitäten unvereinbar. Die HUNDSche Betrachtung kann also das Wesen der Sache nicht treffen.

BORN und MAYER² haben mit ihrer in Ziff. 43 besprochenen Theorie auch die Stabilitätsfrage des CsCl-Typs untersucht; in dieser Theorie ist das Verhältnis der Abstoßungskonstanten zwischen gleichen und ungleichen Ionen festgelegt, es existiert also keine unbekannte Konstante mehr in der Theorie. Es zeigt sich dann, daß bei Vernachlässigung des VAN DER WAALSSchen Potentials in Übereinstimmung mit HUND die Stabilität des CsCl-Typ zu wesentlich zu kleinen

Kompressibilitäten führen würde. Berücksichtigt man aber den VAN DER WAALSSchen Anteil der Gitterenergie nach den LONDONSchen Formeln (35) und (35a), so wird zwar noch immer der CsCl-Typus für alle Alkalihalogenide stabil, doch ist immerhin für die Salze, die im CsCl-Typ kristallisieren, der Unterschied der Energien der Gittertypen besonders klein. Tabelle 23 enthält die berechneten Resultate; es wurde zunächst die Energieänderung beim Übergang vom NaCl-zum CsCl-Typ bei festgehaltenem kleinsten Gitterabstand berechnet und sodann für diese Abstandsänderung korrigiert. Da es verschiedene Anzeichen gab, die dafür sprachen, daß die VAN DER WAALSSchen Kräfte im Gitter tatsächlich größer sind, als nach (35a) berechnet, so enthält die zweitletzte Spalte die Änderung der Gitterenergie berechnet mit einem doppelt so großen VAN DER WAALS-

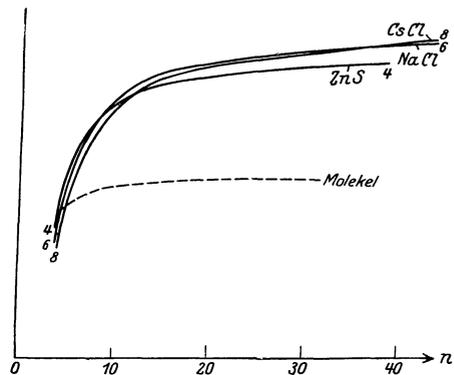


Abb. 20. Verlauf der Gitterenergie als Funktion des Abstoßungsexponenten n .

¹ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 833. 1925.

² M. BORN u. J. E. MAYER, l. c.

Tabelle 23. Berechnete Änderung der Gitterenergie in 10^{12} erg/Molekül bei Umwandlung vom NaCl-Typ zum CsCl-Typ bei 0° K.

1	2	3				6	7	8	9
Salz	Experimentell stabiler Typ	Änderung der Energie ohne Gitterabstandsänderung bei dem Gitterabstand des experimentell stabilen Typs				Gesamte Änderung der Gitterenergie	Gesamte Gitterenergieänderung berechnet mit doppeltem C-Werte	Experimentelle Werte aus BRIDGMAN'S Messungen	
		COULOMB-scher Anteil $\delta \frac{ae^2}{r_0}$	VAN DER WAALS-scher Anteil $\delta \frac{C}{r_0^6}$	Abstoßungsanteil $\delta B(r_0)$	Summe 3+4+5				
KF	NaCl	-0,128	-0,132	+0,861	+0,601	+0,534	+0,402		
Cl	„	-0,109	-0,140	+0,847	+0,598	+0,540	+0,400		
Br	„	-0,104	-0,135	+0,877	+0,638	+0,582	+0,447		
J	„	-0,097	-0,151	+1,140	+0,892	+0,849	+0,698		
RbF	NaCl	-0,121	-0,177	+0,820	+0,522	+0,458	+0,281	+0,09	
Cl	„	-0,105	-0,163	+0,651	+0,383	+0,327	+0,164	+0,11	
Br	„	-0,100	-0,149	+0,600	+0,351	+0,297	+0,148	+0,07	
J	„	-0,094	-0,150	+0,699	+0,454	+0,404	+0,254		
CsF	NaCl	-0,114	-0,289	+0,883	+0,413	+0,361	+0,072		
Cl	CsCl	-0,096	-0,184	+0,349	+0,069	+0,122	-0,062		
Br	„	-0,092	-0,164	+0,331	+0,075	+0,126	-0,038		
J	„	-0,087	-0,157	+0,332	+0,084	+0,133	-0,020		

schen Potential. Man sieht, daß diese Zahlen negativ werden, was bedeutet, daß der CsCl-Typ stabiler ist als der NaCl-Typ. MAYER¹ hat sodann diese zunächst hypothetische Verdopplung der VAN DER WAALSSchen Kräfte physikalisch gut begründet. Dabei ging er folgendermaßen vor: Die Quantentheorie liefert eine exakte Formel für die Konstante C (bzw. c_{++} , c_{+-} , c_{--}) des Potentials (35a), die als Integral über das kontinuierliche Absorptionsspektrum der Substanz erscheint; die LONDONSche Formel (35) ist eine Näherung, bei der das Absorptionsspektrum monochromatisch angenommen wird. Nun kennt man für die Salze NaCl, KCl und KJ den gesamten Absorptionsverlauf gut genug, um die exakte Formel für C auswerten zu können. Zur Kontrolle dient dabei die Berechnung des Dispersionsverlaufs, die gute Übereinstimmung mit der Erfahrung liefert. Nachdem so C bekannt ist, werden diejenigen Werte ϵ_j der LONDONSchen Näherungsformel gewählt, die gerade denselben C -Wert liefern. Man findet so eine Verhältniszahl, mit der man irgendeine charakteristische Energie des Ions (z. B. die Abtrennungsarbeit eines Elektrons) multiplizieren muß, um für die drei Salze die zur Darstellung von C geeigneten ϵ_j -Werte zu erhalten. MAYER wendet dann diese Faktoren auf die Salze vom CsCl-Typ an und erhält so wesentlich größere VAN DER WAALSSche Konstanten C . Überdies fügt er noch ein Korrektionsglied hinzu (Wechselwirkung von Dipol-Quadrupol). Die VAN DER WAALSSchen Kräfte sind danach wirklich so groß, daß sie das Umschlagen des Gittertyps von der NaCl- zur CsCl-Struktur erklären.

BRIDGMAN² hat gezeigt, daß die Rubidiums Salze unter hohem Druck von NaCl- in den CsCl-Typ übergehen; aus den Umwandlungsdrücken kann man die Energieänderung bei diesem Übergang schätzen; diese Werte sind in der letzten Spalte enthalten.

Dieselben Überlegungen hat MAYER für die Silber- und Thalliumhalogenide angestellt, und zwar in der schon in Ziff. 43 zitierten Arbeit³, in der er die Ab-

¹ J. E. MAYER, Journ. chem. phys. Bd. 1, 270. 1933.² P. W. BRIDGMAN, ZS. f. Krist. Bd. 67, S. 363. 1928.³ S. Fußnote 1, S. 727.

solwertwerte der Gitterenergien dieser Substanzen für den beobachteten Gittertyp berechnete. Er bildet dann die Differenzen dieser Energien gegen die für einen anderen Gittertyp und erhält so die Tabelle 24; in dieser bedeutet eine positive Änderung δU der Gitterenergie, daß der experimentelle Typus auch theoretisch auf Grund der gemachten Annahme der stabilere ist.

Bei der Rechnung zeigt sich, daß die VAN DER WAALSSchen Kräfte ganz wesentlich sind, und zwar nicht nur die Dipolglieder proportional r^{-6} , sondern auch die Quadrupolglieder mit r^{-8} (s. Ziff. 43 und 51). Die Tab. 24 zeigt Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ($\delta U > 0$) in allen Fällen außer bei AgJ, TlCl und TlBr. In den letzten beiden Fällen ist δU so klein, daß ein geringer Fehler bei der

Abschätzung der VAN DER WAALSSchen Kräfte der Grund des falschen Vorzeichens von δU sein könnte. Bei AgJ ist dieser Ausweg nicht möglich, da hier δU den beträchtlichen Wert $-0,43 \cdot 10^{-12}$ erg hat. MAYER schließt, daß bei diesem Salz die Annahme reiner Ionenbindung unzulässig ist und neben den polaren Kräften eigentliche Valenzkräfte (s. Ziff. 52) mitwirken.

Die beobachteten Gittertypen für zweiatomige Salze sind in Tabelle 25 eingetragen; 8 bedeutet den Cäsiumchlorid-, 6 den Steinsalz- und 4 den Zinkblende- oder Wurtzittyp, während mit N der hexagonale Nickelarsenidtyp (Rotnickelkies) bezeichnet ist, der kein Koordinationsgitter ist.

Entsprechend liegen die Verhältnisse bei den Verbindungen von der Form XY_2 . Koordinationsgitter sind möglich, wenn ein Ion von 8, das andere von 4 Nachbarn umgeben ist, oder das eine von 6, das andere von 3, oder endlich das eine von 4, das andere von 2 Nachbarn. Ihnen entsprechen der Flußspat, der Rutil- und Anatas- und der Cuprittyp. (Die Umgebung durch 6 und 3 Nachbarn läßt sich in einem reinen Koordinationsgitter nicht verwirklichen. Rutil und Anatas lassen sich nur in einer gewissen Näherung so auffassen. Infolgedessen sind diese Typen auch nicht parameterfrei.) Außerdem ist theoretisch ein Gittertyp mit den Koordinationszahlen 10 und 5 möglich.

Der Übergang vom Fluorit- zum Rutiltypus läßt sich auch in vielen Fällen durch die GOLDSCHMIDTSche Vorstellung starrer Ionen erklären.

Die Behandlung der Ionen als starre Kugeln liefert einen Grenzquotienten

Tabelle 24. Änderung der Gitterenergie (in 10^{-12} erg/Molekül) der Silber- und Thalliumhalogenide bei Wechsel des Gittertyps.

Salz	Experimenteller Typus	Hypothetischer Typus	δU
AgF	NaCl-Typ	ZnS-Typ	+ 0,58
		CsCl-Typ	+ 0,17
AgCl	"	ZnS-Typ	+ 0,61
		CsCl-Typ	+ 0,56
AgBr	"	ZnS-Typ	+ 0,49
		CsCl-Typ	+ 0,85
AgJ	ZnS-Typ	NaCl-Typ	- 0,43
TlCl	CsCl-Typ	NaCl-Typ	- 0,02
TlBr	"	"	- 0,01
TlJ	"	"	+ 0,03

Tabelle 25. Gittertypen zweiatomiger Salze.

Metall	F	Cl	Br	J	Metall	O	S	Se	Te
Li . .	6	6	6	6	Be . .	4	4	4	4
Na . .	6	6	6	6	Mg . .	6	6	6	4
K . .	6	6	6	6	Ca . .	6	6	6	6
Rb . .	6	6	6	6	Sr . .	6	6	6	6
Cs . .	6	8	8	8	Ba . .	6	6	6	6
Cu . .		4	4	4	Zn . .	4	4	4	4
Ag . .	6	6	6	4	Cd . .	6	4	4	4
					Hg . .		4	4	4
Tl . .		8	8	8	Mn . .	6	6 (4)	6 (4)	N
					Fe . .	6	N	N	N
					Co . .	6	N	N	N
					Ni . .	6	N	N	N
					Pb . .		6	6	6

Bedeutung der Zeichen: 8 Cäsiumchloridtyp, 6 Steinsalztyp, 4 Zinkblende-, Wurtzittyp, N Nickelarsenidtyp.

der Radien von 0,73 zwischen Rutil- und Fluoritstruktur. Offenbar kann man aber eine Übereinstimmung für dieses sehr rohe Bild starrer Ionen höchstens für edelgasähnliche Ionen erwarten, für die die Ionenschalen nicht stark deformierbar sind. Bei anderen wird die Polarisierbarkeit der Ionen eine Rolle spielen können und zu Bildung von Gittern führen, die nicht mehr Koordinationsgitter sind, nämlich Molekülgitter, Schichtengitter und der Pyrittyp (in Tab. 26 mit *M*, *S* und *P* bezeichnet). Wir kommen auf diese Dinge später noch zurück (s. Ziff. 49 und 50).

Tabelle 26. Gittertypen dreiatomiger Salze.

Metall	F ₂	Cl ₂	Br ₂	J ₂	Metall	O ₂	S ₂	Se ₂	Te ₂
Be . . .	4,2				C . . .	<i>M</i>	<i>M</i>		
Mg . . .	6,3	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	Si . . .	4,2			
Ca . . .	8,4				Ti . . .	6,3	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>
Sr . . .	8,4	8,4			Zr . . .	8,4	<i>S</i>	<i>S</i>	
Ba . . .	8,4				Hf . . .	8,4	<i>S</i>	<i>S</i>	
					Th . . .	8,4			
Zn . . .	8,4				Ge . . .	4,2 (6,3)			
Cd . . .	8,4	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	Sn . . .	6,3	<i>S</i>		
Hg . . .	8,4				Pb . . .	6,3			
Mn . . .	6,3				V . . .	6,3			
Fe . . .	6,3				Mn . . .	6,3	<i>P</i>		
Co . . .	6,3	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>					
Ni . . .	6,3	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	Nb . . .	6,3			
					Mo . . .	6,3	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>
Cu . . .		<i>S</i>			Ru . . .	6,3	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>
Rh . . .		<i>S</i>			Te . . .	6,3			
Pd . . .	6,3	<i>S</i>							
					W . . .	6,3	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>
Ir . . .		<i>S</i>			Os . . .	6,3	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>
Pt . . .		<i>S</i>			Ir . . .	6,3			
					Ce . . .	8,4			
Pb . . .	8,4			<i>S</i>	U . . .	8,4			

Bedeutung der Zeichen: 8,4 Flußspattyp, 6,3 Rutil-, Anatastyp, 4,2 Cuprittyp, *M* Molekülgitter, *S* Schichtengitter, *P* Pyrittyp.

Tabelle 26 enthält den beobachteten Gittertypus für eine Reihe von dreiatomigen Salzen. 4,2 bedeutet den Cuprittyp, in dem außerdem noch Cu₂O und Ag₂O kristallisieren, 6,3 den Rutil- und 8,4 den Flußspattyp.

VI. Gittertheorie des polarisierbaren Ions.

47. Die Polarisierbarkeit des Ions¹. In den vorangehenden Überlegungen wurden die Ionen als punktförmige Kraftzentren aufgefaßt. Da sie in Wirklichkeit ausgedehnte Gebilde sind, so ist es klar, daß man auf diese Weise nicht alle Eigenschaften der Kristalle quantitativ richtig erfassen kann. Übersieht man von diesem Standpunkte aus die vorhergehenden Erörterungen, so erkennt man, daß sie im wesentlichen solche Eigenschaften betreffen, bei denen die Ionen nur von allseitig gleichmäßigen oder wenigstens hochsymmetrisch verteilten Kräften angegriffen werden. Bei solchen wird eine Deformation des Ions höchstens in einer Art Kompression oder Dilatation bestehen können, wodurch die Voraussetzung der Zentralsymmetrie der vom Ion ausgehenden Kraft nicht verletzt wird. Wir haben jetzt diejenigen Erscheinungen zu behandeln, bei denen ein-

¹ Vgl. hierzu die Beiträge von GRIMM und WOLFF, Ziff. 11 bis 13, und von HERZFELD, Ziff. 70.

seitige Beanspruchungen des Ions vorkommen. Es handelt sich dabei 1. um Stabilitätsfragen der verschiedenen Gittertypen und 2. um Eigenschaften der Gitter bei Deformationen (z. B. Piezoelektrizität, elastischer Scherungsmodul und Reststrahlwellenlängen), in denen die Ionen nicht Symmetriezentren sind. In der Tat haben wir oben bei der Berechnung dieser Größen für die Zinkblende gesehen, daß die Relationen aus Abschn. I, Ziff. 10 zwischen den genannten Konstanten, die auf Grund der zentralsymmetrischen Kraftwirkung aufgestellt wurden, tatsächlich nicht erfüllt sind.

Wir haben also zu fragen, wie die Deformation der Ionen in einfacher Weise berücksichtigt werden kann. Hierzu stellt man sich vor, daß in erster Näherung das am Ion angreifende resultierende elektrische Feld als homogen angesehen werden kann. Ein homogenes Feld erzeugt an einem beliebigen Ladungssystem eine Verschiebung des Schwerpunktes der positiven gegen den der negativen Ladung, gemessen durch das elektrische Moment, den Vektor

$$p = \sum_k e_k r_k. \quad (1)$$

Ist die Feldstärke \mathcal{E} schwach, so wird zwischen p und \mathcal{E} in erster Näherung Proportionalität bestehen.

$$p = \alpha \mathcal{E}. \quad (2)$$

Der Proportionalitätsfaktor α ist eine individuelle Konstante des betreffenden Ions. Man bezeichnet sie als *Polarisierbarkeit* (oder auch *Deformierbarkeit*). Sie hat die Dimension eines Volumens.

Es handelt sich jetzt um die Bestimmung der Polarisierbarkeit α . Prinzipiell ist es möglich, sie nach den Gesetzen der Quantenmechanik zu berechnen, doch ist das nur für das Wasserstoffatom und andere einfache Gebilde¹ praktisch durchführbar. Da α aber mit vielen anderen physikalischen Erscheinungen in engem Zusammenhang steht, so ist es empirisch bestimmbar.

Bei Gasen (dünne Verteilung der Atome oder Moleküle vorausgesetzt) hängt α direkt mit der Dielektrizitätskonstante zusammen durch die Formel

$$\alpha = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi N}, \quad (3)$$

wo N die Anzahl der Moleküle pro Volumen ist. Bei Flüssigkeiten und isotropen festen Körpern gilt wegen der Wechselwirkung der Atome statt dessen die LORENTZ-LORENZsche Formel

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}. \quad (4)$$

Hierbei ist aber vorausgesetzt, daß die dielektrische Verschiebung nur auf der Verzerrung der Elektronenhülle der Moleküle durch das Feld beruht; in Wirklichkeit ist das häufig nicht der Fall, es können vielmehr Wirkungen durch die Bewegung der Kerne (Rotation oder Schwingung) hinzukommen. Die Formel (4) ist daher unmittelbar anwendbar nur bei einatomigen Gasen (insbesondere Edelgasen). Man benutzt übrigens bei Messungen nicht statische elektrische Felder, sondern Wechselfelder, und zwar am bequemsten langwelliges Licht, wo die durch die Trägheit der Elektronen erzeugte Resonanz und Phasenänderung noch keine Rolle spielt. Es gilt dann die MAXWELLSche Relation für den Brechungsindex

$$n^2 = \varepsilon. \quad (5)$$

Betrachtet man ein Mol der Substanz und bezeichnet jetzt mit N die LOSCHMIDTSche Zahl pro Mol, die aus der Anzahl pro Volumeneinheit durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht μ und Division mit der Dichte ρ hervorgeht, so ist die Größe

$$P = \frac{4\pi}{3} N \alpha = \frac{\mu}{\rho} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{\mu}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (6)$$

¹ Für das H₂-Molekül s. B. MROWKA, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 300. 1932.

eine Atomkonstante von der Dimension und der Größenordnung des Molvolumens und wird *Molrefraktion* genannt.

Die Mehrzahl der Gase ist jedoch mehratomig. In diesem Falle liefert die Messung der statischen Dielektrizitätskonstante im allgemeinen nicht die Molrefraktion P bzw. die Polarisierbarkeit α , denn das elektrische Feld wird außer einer Verzerrung der Elektronenhülle eine Richtwirkung auf das Molekül ausüben, und diese wird einen Beitrag zur Dielektrizitätskonstante liefern¹. Er ist besonders groß, wenn das Molekül polar ist, d. h. schon im natürlichen unverzerrten Zustande einen festen Dipol trägt. Dieser wird sich dem elektrischen Felde parallel zu stellen streben, woran er aber durch die Wärmebewegung der Moleküle gehindert wird, die einer Orientierung entgegenwirkt. Man erkennt daher, daß der entsprechende Anteil der Dielektrizitätskonstanten eine Temperaturabhängigkeit zeigen muß, und zwar ist er nach DEBYE proportional $1/T$. (Auch bei momentfreien [nichtpolaren] anisotropen Molekülen ist ein solcher allerdings sehr kleiner Anteil proportional $1/T^2$ vorhanden infolge der Richtwirkung des Feldes auf das Moment, das es selbst induziert hat.) Will man bei solchen Gasen die Polarisierbarkeit bestimmen, so muß man sich von dem temperaturabhängigen Anteil der dielektrischen Erregung befreien. Das kann entweder dadurch geschehen, daß man die Dielektrizitätskonstante als Funktion der Temperatur mißt und auf hohe Temperaturen extrapoliert oder, viel einfacher, indem man nicht statische Felder benutzt, sondern ultrarotes Licht, bei dem infolge der hohen Wechselzahl die schweren Kerne dem Felde nicht mehr folgen können, sondern in Ruhe bleiben. Man erkennt so, daß die Molrefraktion, gemessen für ultrarotes Licht, vermöge unserer Formel (6) erlaubt, die Polarisierbarkeit zu bestimmen.

Es muß hier noch eine Bemerkung über die Schwingungen der Moleküle gemacht werden. Auch diese geben einen Anteil zur Dielektrizitätskonstante, indem sich in statischen oder sehr langsam schwingenden Feldern die Ionen (mit ihren Kernen als ganzes) gegeneinander verschieben. Wir haben ja diese Schwingungen früher (Abschn. II) als Ursache der Reststrahlen ausführlich behandelt. Dieser Anteil läßt sich auch ziemlich leicht abtrennen, da er sehr weit im Ultraroten liegt (intermolekulare Schwingungen bei Molekülen zwischen 1 und 20μ , Ionenschwingungen in Kristallen zwischen 20 und 80μ). Wählt man nun bei der Messung Licht, das zwar noch ultrarot, aber kurzwelliger ist als dieses Gebiet, so bleiben die Ionen in Ruhe, und man erhält die gewünschte Wirkung der Deformation der Elektronenhülle allein.

Hier handelt es sich nun darum, diese Methode zur Bestimmung der Polarisierbarkeit von Ionen anzuwenden, wobei die Schwierigkeit besteht, daß sie nicht im freien Gaszustand oder rein vorkommen, sondern mindestens paarweise als Teile eines neutralen Moleküls. Die Aufgabe zerfällt daher in die beiden Teile: Bestimmung der Summe der Polarisierbarkeiten der Ionen eines Moleküls und Aufteilung in die Beträge der einzelnen Ionen.

Die erste Aufgabe ist entweder an wässrigen Lösungen von HEYDWEILLER² und WASASTJERNA³ oder an Salzkristallen von FAJANS und JOOS⁴ und Mitarbeitern angegriffen worden. Ferner hat PAULING⁵ eine halb theoretische, halb empirische Methode angewandt, indem er die aus der Molrefraktion ermittelten Polarisierbarkeiten der Edelgasatome mit denen der ähnlich gebauten Ionen

¹ P. DEBYE, Polare Molekeln. Leipzig 1929.

² A. HEYDWEILLER, Ann. d. Phys. Bd. 41, S. 499. 1913; Bd. 48, S. 681. 1915; A. HEYDWEILLER u. O. GRUBE Bd. 49, S. 653. 1916; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 722. 1914.

³ J. A. WASASTJERNA, Comm. Fenn. Bd. 1, S. 7. 1913.

⁴ K. FAJANS u. G. JOOS, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 1. 1924.

⁵ L. PAULING, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 114, S. 181. 1927.

in Beziehung setzte. Dabei ist es allerdings keineswegs sicher, daß in den Kristallen sich die Polarisierbarkeiten additiv aus den Anteilen der Ionen zusammensetzen. Es steht sogar auf Grund der Untersuchungen von FAJANS und JOOS fest, daß gerade bei den großen negativen Ionen der Alkalien eine beträchtliche Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von der Art des Einbaus in die Umgebung vorhanden ist.

Zur Aufteilung der so gefundenen Beträge genügt im Prinzip die Bestimmung weniger Einzelwerte, z. B. für die Gesamtheit der Alkalihalogenide die eines einzelnen Metall- und Halogenions. Das einfachste Verfahren besteht darin, die Annahme zu machen, daß kleine Ionen auch nur eine so kleine Deformation haben, daß sie in Verbindung mit einem großen Ion ganz vernachlässigt werden kann. So hat WASASTJERNA die Annahme gemacht, daß das Wasserstoffion eine verschwindend geringe Polarisierbarkeit hat. Ebenso würde man bei LiJ annehmen können, daß seine gemessene Polarisierbarkeit im wesentlichen die des Jodions ist. Sodann kann man aus diesen Einzelwerten durch Differenzbildung die der übrigen Salze bestimmen. Das einzige wirkliche Bestimmungsverfahren gerade für kleine Metallionen stammt von BORN und HEISENBERG¹ und beruht auf folgendem Gedanken: Die neutralen Alkaliatome, z. B. das Na-Atom, lassen sich auffassen als ein Rumpf, der mit dem Ion identisch ist, und um den das Valenzelektron umläuft. Wäre die Dimension des Rumpfes gegen den Bahndurchmesser zu vernachlässigen, so würde das Emissionsspektrum des Atoms (die Terme) mit dem des Wasserstoffatoms identisch sein. Nun ist aber der Rumpf endlich ausgedehnt und deformierbar. In erster Näherung ist das Feld des äußeren Elektrons im Gebiete des Rumpfes als homogen anzusehen, und seine Bewegung so langsam, daß die Verzerrung des Rumpfes als statische Polarisierung nach der Formel (1) erfolgt. Der so im Rumpf induzierte Dipol p kehrt seine positive Seite dem Elektron zu und erzeugt so eine kleine zusätzliche Anziehung. Hierdurch entsteht eine Abweichung von der wasserstoffähnlichen Bahn, die sich im Gesetz der Terme als sog. *Rydbergkorrektion* äußert. Der Term ist nicht wie bei Wasserstoff $\frac{R h}{n^2}$, sondern $\frac{R h}{(n + \delta)^2}$, wobei δ in einfach berechenbarer Weise von der Polarisierbarkeit des Rumpfes abhängt. Die Messung der höheren Serienglieder liefert δ und damit α . Auf diese Weise ist von den genannten Autoren die Polarisierbarkeit von Li, Na, Cs bestimmt worden. Die Ergebnisse sind aber vom heutigen Standpunkte anfechtbar, denn die Berechnung der Rydbergkorrektion ist in der genannten Arbeit nach der älteren BOHRschen Quantentheorie und nicht nach der neueren Quantenmechanik durchgeführt worden; ferner war damals die richtige Zuordnung der Hauptquantenzahl n zur Termnummer in der Serie nicht bekannt, und sie ist bei Cs um 1 falsch gewesen. Die von PAULING in der oben genannten Arbeit erhaltenen Werte, die auf Benutzung der gut bekannten Polarisierbarkeiten der Edelgasatome beruhen, weichen in einigen Fällen (besonders stark bei Li) von den BORN-HEISENBERGSchen ab, und zwar sind sie stets kleiner. Neuerdings ist nun die BORN-HEISENBERGSche Methode unter Vermeidung der genannten Mängel von J. u. M. MAYER² und auf Grund des neuesten spektroskopischen Materials durchgeführt worden. In dieser Arbeit wird die Berechnung der quantenmechanischen Wechselwirkung zwischen einem Atomrumpf (Ion) und einem äußeren Elektron als Störungsrechnung streng durchgeführt, und zwar nicht nur in der Näherung, bei der das Feld des Elektrons im Rumpfe als homogen betrachtet und die Reaktion des Rumpfes durch die Konstante α nach Formel (2) beschrieben wird (Dipolarisierbarkeit), sondern

¹ M. BORN u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 388. 1924.

² J. E. MAYER u. MARIA GÖPPERT-MAYER, Phys. Rev. Bd. 43, S. 605. 1933.

unter Berücksichtigung der nächsten Näherung (Inhomogenität des Feldes, Quadropolarisierbarkeit). Ferner wird eine Korrektur für solche Bahnen, die in den Rumpf eindringen (Tauchbahnen), angebracht; die hierzu erforderliche Kenntnis der Ladungsdichte im Rumpfe ist für viele Ionen vorhanden¹, da sie zur Berechnung der Streuung von Röntgenstrahlen (Formfaktor) gebraucht wird. Die so erhaltenen Zahlen, die mit den PAULINGSchen recht gut übereinstimmen, sind in Tabelle 27 zusammen mit den aus der Annahme der Additivität sich ergebenden eingetragen. Eingeklammert sind darin unsichere und extrapolierte Werte.

Tabelle 27. Polarisierbarkeiten der Ionen ($\alpha \cdot 10^{24}$).

		He	Li ⁺	Be ⁺⁺	B ⁺⁺⁺	C ⁺⁺⁺⁺
		0,204	0,025	0,007	0,0033	0,0015
O ⁻⁻	F ⁻	Ne	Na ⁺	Mg ⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Si ⁺⁺⁺⁺
(3,1)	0,99	0,396	0,17	0,10	0,53	(0,043)
S ⁻⁻	Cl ⁻	A	K ⁺	Ca ⁺⁺	Sc ⁺⁺⁺	Ti ⁺⁺⁺⁺
(7,25)	3,05	1,645	0,80	0,54	(0,38)	(0,27)
Se ⁻⁻	Br ⁻	Kr	Rb ⁺	Sr ⁺⁺	Y ⁺⁺⁺	Zr
(6,4)	4,17	2,49	(1,5)	1,0	(1,04)	(0,80)
Te ⁻⁻	J ⁻	X	Cs ⁺	Ba ⁺⁺	La ⁺⁺⁺	Ca ⁺⁺⁺⁺
(9,6)	6,28	4,05	2,35	(2,08)	(1,56)	(1,20)

Nach BORN und HEISENBERG gilt für Ionen mit ähnlicher Elektronenhülle, daß sich die α -Werte wie die dritten Wurzeln aus den effektiven Kernladungen verhalten. Dieses kann man zur Extrapolation benutzen. Man sieht aus der Tabelle, daß die Polarisierbarkeit mit steigender Atomnummer in den Horizontalreihen ab-, in den Vertikalreihen zunimmt. Ersteres beruht offenbar auf der zunehmenden Kernladung beim Auffüllen der Elektronenschale, letzteres auf der Anlagerung neuer Schalen. (Besonders unsicher sind noch die Werte für O⁻⁻, S⁻⁻.)

48. Polarisierbarkeit und Molekülbau. Die Polarisierbarkeit hat auf die Bindungskräfte zwischen Atomen oder Ionen auf verschiedene Weise Einfluß; und zwar handelt es sich dabei um drei Fragestellungen:

1. In einem aus Ionen gebauten Molekül wirkt auf das einzelne Ion im allgemeinen das resultierende elektrische Feld der übrigen und erzeugt in dem betrachteten Ion eine Deformation, die in größter Näherung als Polarisation aufgefaßt werden kann. So entsteht in jedem Ion ein induzierter Dipol; diese Dipole wirken elektrostatisch aufeinander und liefern Zusatzkräfte.

2. Diese Zusatzkräfte sind an die Voraussetzung gebunden, daß das von allen übrigen Ionen an der Stelle des einen erzeugte Feld nicht verschwindet. Das Feld verschwindet aber, wenn das Ion Symmetriezentrum ist. Geht man nun nicht von einer bestimmten symmetrischen oder unsymmetrischen Konfiguration aus, sondern fragt nach der Stabilität der verschiedenen möglichen Konfigurationen, so kann es vorkommen, daß die Größe der Polarisierbarkeit hierbei entscheidend ist. Es kann z. B. zwei Gleichgewichtslagen der Ionen sowohl bei Molekülen wie bei Kristallen geben, bei denen die eine so symmetrisch ist, daß keine Polarisation der Ionen eintritt und die Kräfte der induzierten Dipole fortfallen, während die andere asymmetrisch ist und daher Polarisation und Dipolzusatzkräfte auftreten. Im Grenzfall nicht polarisierbarer Ionen liegt im allgemeinen das absolute Minimum der Energie bei der hochsymmetrischen Konfiguration. Denkt man sich die Polarisation der Ionen von Null an wachsend,

¹ D. R. HARTREE, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 24, S. 89. 1927, gibt die Werte für Na⁺, Cl⁺, He, Rb⁺; J. HARGRAVES, ebenda Bd. 25, S. 75. 1928, für Li⁺; R. W. JAMES u. G. W. BRINDLEY, Proc. Roy Soc. London (A) Bd. 121, S. 155. 1928, für K⁺.

so wird sich zunächst nichts ändern; aber bei einer gewissen Größe der Polarisierung eines Ions kann es vorkommen, daß die asymmetrische Lage stabiler wird, indem durch die dabei eintretende Verzerrung der Ionen mehr Energie gewonnen wird, als durch die Aufgabe an Symmetrie verlorengelht. Bezüglich des Kristallbaues ist daher die Größe der Polarisierbarkeit entscheidend für das Auftreten verschiedener Gittertypen (Koordinationsgitter, Molekülgitter, Schichtengitter, vgl. Ziff. 49).

3. Die Polarisierbarkeit spielt aber noch eine ganz andere Rolle, nicht nur bei Ionen, sondern auch bei neutralen Atomen, indem sie auch ohne das Vorhandensein resultierender elektrischer Felder eine universelle Kohäsion bedingt, die sich bei Gasen als VAN DER WAALSSche Anziehungskraft äußert. Wenn diese auch bei größeren Abständen rasch sehr klein wird, so ist sie bei Gittern aus neutralen Atomen oder Molekülen ausschlaggebend für die Größe der Kohäsion. Ja, sie spielt sogar, wie schon oben (Ziff. 46) festgestellt ist, für die Stabilität gewisser Typen von Ionengittern eine entscheidende Rolle. Wir kommen hierauf in Ziff. 50 noch einmal zurück.

In dieser Ziffer behandeln wir die in Punkt 1 genannte Frage.

Das einfachste Beispiel, bei dem die auf der Polarisierbarkeit beruhenden sekundären Dipole zur Kohäsion einen Beitrag liefern, sind die Moleküle der Alkalihalogenide. Wenn sich ein polarisierbares Anion mit der Polarisierbarkeit α_1 einem polarisierbaren Kation mit der Polarisierbarkeit α_2 annähert, so erzeugt jedes Ion am andern einen Dipol, und diese sind, wie Abb. 21 zeigt, gleichgerichtet, ziehen sich also an. Zur Energiebilanz sind dann also folgende Energieanteile zu berücksichtigen: 1. die elektrostatische Anziehung der Ionen, 2. die Abstoßungskräfte, wie sie auch in der Gittertheorie der Alkalihalogenide angenommen werden, 3. die Anziehung der Ladung eines Ions auf den durch ihn am andern Ion induzierten Dipol und 4. die Anziehung der beiden induzierten Dipole aufeinander.

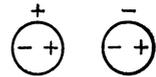
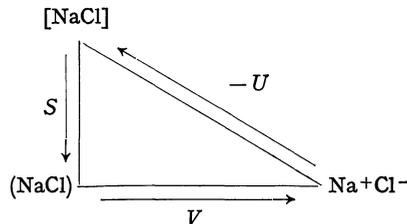


Abb. 21.
Induzierte Dipole.

Die ersten beiden Kraftanteile allein (also unter Vernachlässigung der Polarisierbarkeit) sind schon 1920 von REIS¹ zur Berechnung des Gleichgewichtsabstandes r_0 und der Gleichgewichtsenergie V benutzt worden. Er hat dabei mit einem Abstoßungsgesetz b/r^n gerechnet, wobei für b und n die gleichen Werte genommen wurden, die man aus der Gitterkonstanten und der Kompressibilität des zugehörigen Kristalls erhält (s. Ziff. 41). Die Energiewerte lassen sich prüfen mit Hilfe des folgenden Kreisprozesses:



Man denke sich den Kristall, z. B. $[\text{NaCl}]$, verdampft unter Aufwendung der Sublimationswärme S . Diesen Endzustand [neutrale Moleküle (NaCl)] kann man nun auch auf dem folgenden Umwege erreichen: Man verdampft den Kristall zunächst unter Zufuhr der Gitterenergie U in seine Ionen und vereinigt diese dann unter Gewinn der gesuchten Energie V zum Molekül. Dann gilt

$$V = U - S. \quad (7)$$

¹ A. REIS, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 294. 1920.

Natürlich erfordert eine genaue Berechnung die Reduktion der Sublimationswärme auf den absoluten Nullpunkt, für den die statischen Größen U und V gelten. Die einfache Rechnung von REIS ergab bereits recht gute Übereinstimmung mit den aus dem Kreisprozeß folgenden Werten.

BORN und HEISENBERG¹ haben später die Wirkung der Polarisierbarkeit berücksichtigt. Wir wollen ihren Energieausdruck angeben: Die quasielastische Energie, die bei Erregung eines Dipols von der Größe p entsteht, ist $p^2/2\alpha$; die Anziehungsenergie einer Ladung e auf einen Dipol p im Abstände r ist $-\frac{e p}{r^2}$; die Anziehungsenergie zweier Dipole aufeinander ist $-\frac{2 p_1 p_2}{r^3}$. Hiermit folgt für die Gesamtenergie

$$\varphi = -\frac{e^2}{r} + \frac{b e^2}{r^n} + \frac{p_1^2}{2\alpha_1} + \frac{p_2^2}{2\alpha_2} - \frac{p_1 e}{r^2} - \frac{p_2 e}{r^2} - \frac{2 p_1 p_2}{r^3}. \quad (8)$$

Die Gleichgewichtsbedingungen lauten

$$\frac{\partial \varphi}{\partial p_1} = 0; \quad (9a) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial p_2} = 0; \quad (9b) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial r} = 0. \quad (9c)$$

Eliminiert man mit Hilfe von (9a) und (9b) die Größen p_1 und p_2 , so wird φ (in erster Näherung) folgende Funktion des Abstandes r allein

$$\varphi(r) = -\frac{e^2}{r} + \frac{b e^2}{r^n} - \frac{(\alpha_1 + \alpha_2) e^2}{2 r^4} - \frac{2 e^2 \alpha_1 \alpha_2}{r^7}. \quad (10)$$

Nunmehr erhält man durch Anwendung von (9c) den Gleichgewichtsabstand r_0 und durch Einsetzen in (10) die Gleichgewichtsenergie φ_0 oder $V = N \varphi_0$, wo N die LOSCHMIDTSche Zahl bedeutet. Die Rechnung zeigt, daß die Anteile der Polarisierbarkeit 10 bis 20% der Energie ausmachen. Die von BORN und HEISENBERG berechneten V -Werte stimmten gut mit denen aus dem Kreisprozeß überein. Doch hat FAJANS² bemerkt, daß diese Übereinstimmung verlorengeht, wenn man die Sublimationswärme der Kristalle auf den absoluten Nullpunkt reduziert, was BORN und HEISENBERG unterlassen haben. Diese Korrektur von etwa 10 kcal/Mol bewirkt, daß die nach dem rohen Verfahren von REIS berechneten Werte besser stimmen als die nach der verfeinerten Methode von BORN und HEISENBERG.

Man darf jedoch auf diese Unstimmigkeiten aus folgenden Gründen kein so großes Gewicht legen: 1. ist das Abstoßungsgesetz b/r^n nur provisorisch und wurde in der Gittertheorie von BORN und MAYER durch einen Exponentialansatz ersetzt (vgl. Ziff. 41); 2. sind die Werte der Polarisierbarkeit von BORN und HEISENBERG durchaus anfechtbar (Ziff. 47); 3. ist der Abstand der Ionenschwerpunkte in den Molekülen so gering, daß das Feld des einen Ions an der Stelle des anderen von einem homogenen Felde abweichen wird. Es könnte daher sein, daß bereits Deformationen zu berücksichtigen sind, die sich nicht mehr durch die einfache Vorstellung der Polarisation darstellen lassen, und 4. spielen wie bei den Kristallen VAN DER WAALSsche Anziehung und Nullpunktsenergie gewiß eine Rolle. Die Rechnungen müßten daher unter Berücksichtigung aller dieser Umstände wiederholt werden.

Bemerkenswert ist, daß eine andere Eigenschaft der Alkalihalogenidmoleküle durch die Rechnung von BORN und HEISENBERG in recht guter Übereinstimmung mit der Erfahrung wiedergegeben wird; nämlich die Frequenz der *Eigenschwingung*

¹ M. BORN und W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 388. 1924.

² K. FAJANS, ZS. f. Krist. Bd. 61, S. 18. 1925.

der Ionen gegeneinander. Um diese zu erhalten, hat man das Potential (10) zweimal nach r zu differenzieren und bekommt für die Frequenz

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\varphi''(r)}{\mu}} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}. \quad (11)$$

Die Rechnung ergibt die Wellenlänge

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu r_0^3}{8e^2} \left(1 - \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{r_0^3}\right)}, \quad (12)$$

wo r_0 der schon berechnete Gleichgewichtsabstand ist. Die Eigenwellenlängen lassen sich durch Beobachtung der Bandenspektren der Salzdämpfe genau bestimmen. SOMMERMEYER¹ fand recht gute Übereinstimmung mit den nach der Formel (12) berechneten Werten; allerdings sind die berechneten Werte λ_{ber} fast alle ein wenig kleiner als die beobachteten Werte λ_{beob} , wie Tabelle 28 zeigt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß zwar noch keine quantitativ befriedigende Übereinstimmung erreicht ist, die Grundvorstellung aber soweit bestätigt wird, so daß man sie mit einigem Vertrauen auf diese Probleme anwenden kann.

49. Stabilität von Molekülen und Gittern polarisierbarer Ionen². Sobald man Moleküle betrachtet, die aus mehr

als zwei Ionen bestehen, erhebt sich die oben in Ziff. 48, unter 2 aufgestellte Stabilitätsfrage. Die ersten Probleme dieser Art sind unter Zugrundelegung der von BORN und HEISENBERG gemachten Annahmen über die Kräfte von HEISENBERG³ bearbeitet worden. Sodann hat HUND⁴ diese Theorie systematisch weiterentwickelt.

HEISENBERG betrachtet dreiatomige Gebilde, einmal die neutralen Moleküle H_2O und CO_2 , sodann die Molekülionen $(H_2Cl)^+$ und $(HCl_2)^-$, wobei er stets annimmt, daß die Atomionen auf einer Geraden liegen. Er macht weiter die Vereinfachung, daß nur eine der beiden Ionenarten M_0 merklich polarisierbar ist, und er betrachtet solche Konfigurationen, wo das Ion M_0 in der Mitte zwischen den beiden anderen liegt, wie Abb. 22 zeigt.

Das erste Beispiel, das er betrachtet, war das Wasser H_2O . Dieses besitzt einen sehr starken permanenten Dipol, wie aus der anomalen Dielektrizitätskonstante und ihrer Temperaturabhängigkeit nach DEBYE hervorgeht⁵. Daher kann es unmöglich die symmetrische Konfiguration $H-O-H$ sein. Es sind dann noch zwei Möglichkeiten, entweder die unsymmetrische Stabform $H-O-H$

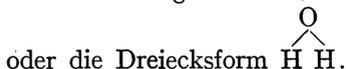


Tabelle 28. Vergleich der berechneten Eigenschwingungen der Alkalihalogenidmoleküle mit den experimentellen.

Substanz	λ beob. (μ)	λ ber. nach (12) (μ)
CsJ	71,5	65,5
RbJ	55,9	53,2
KJ	40,6	39,7
NaJ	35,8	26,0
CsBr	52,0	53,0
KBr	35,4	33,3
RbCl	39,5	33,8

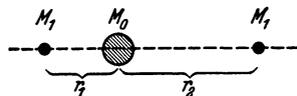


Abb. 22. Anordnung der Ionen nach HEISENBERG.

¹ K. SOMMERMEYER, ZS. f. Phys. Bd. 56, S. 548. 1929.
² Vgl. den Artikel von V. M. GOLDSCHMIDT, Kristallchemie in Fortschr. d. Min. Bd. 15. 1931.
³ W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 196. 1924.
⁴ FR. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 81. 1925; Bd. 32, S. 1. 1925; Bd. 34, S. 833. 1925.
⁵ Vgl. hierzu den Beitrag von HERZFELD, Ziff. 21 ff.

Genau wie Wasser verhalten sich auch Molekülionen wie $H^+Cl^-H^+$ oder $Na^+Cl^-Na^+$.

Auf Grund der HEISENBERGSchen Annahme erhält man analog zu (10) den Energieansatz

$$\varphi = z_0 z_1 e^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{z_1^2 e^2}{r_1 + r_2} + b e^2 \left(\frac{1}{r_1^n} + \frac{1}{r_2^n} \right) + \frac{p^2}{2\alpha} + p e z_1 \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} \right), \quad (13)$$

wo z_0 und z_1 die effektiven Ladungen der Ionen sind. Die Rechnung verläuft genau wie oben. HEISENBERG zeigte, daß es für kleine Polarisierbarkeiten eine, für große drei Gleichgewichtslagen gibt; und zwar ist die Grenze gegeben durch die Formel

$$\alpha = 1.37 \cdot (n b)^{\frac{3}{n-1}}. \quad (14)$$

Solange nur eine Gleichgewichtslage vorhanden ist, ist sie natürlich stabil. Sobald die zwei anderen hinzukommen, wird die mittlere symmetrische labil, die äußeren unsymmetrischen (spiegelbildlich gelegenen) stabil. Man sieht das anschaulich, indem man sich klarmacht, daß das Heranbringen des einen punktförmigen äußeren Ions an das deformierbare mittlere Ion mehr Gewinn an Energie durch die Polarisierbarkeit bedeutet, als durch das Abrücken des anderen äußeren Ions verlorengelht. Was die Moleküle vom Typus $O-C-O$ und $Cl-H-Cl$ betrifft, bei denen die äußeren Ionen viel stärker polarisierbar sind als das mittlere, so ist leicht einzusehen, daß hier die symmetrische Form immer stabil ist. Allerdings scheint CO_2 einen kleinen Dipol zu haben, was also auf Grund dieser Vorstellungen nicht erklärbar ist. Doch muß man bedenken, daß die Bindung in diesem Molekül keinen polaren Charakter hat und daher von unserer vorliegenden Theorie nicht erfaßt werden kann (s. Ziff. 52).

HUND hat in seiner ersten Arbeit die HEISENBERGSchen Überlegungen weitergeführt, indem er die Voraussetzung aufgab, daß die drei Teilchen auf einer Geraden liegen müssen. Dabei ergab sich bei H_2O das überraschende Resultat, daß auch die asymmetrische geradlinige Anordnung nicht stabil ist, sondern eine Anordnung im gleichschenkligen Dreieck. Experimentell ist diese Frage viel untersucht worden; schließlich aber hat sich die HUNDSche Behauptung vollständig bestätigt. Die Untersuchung des Bandenspektrums des Wassers hat nämlich gezeigt, daß dieses viel komplizierter ist, als bei stabförmiger Anordnung möglich wäre. Es deutet von Anfang an auf das Vorhandensein von drei Trägheitsmomenten hin. MECKE¹ hat das Bandenspektrum analysiert und die drei Trägheitsmomente A , B , C und damit die Molekülabstände und den Dreieckswinkel $H-O-H$ bestimmt, nämlich zu $A = 0,995 \cdot 10^{-40}$, $B = 1,908 \cdot 10^{-40}$, $C = 2,980 \cdot 10^{-40}$; $O-H = 0,970 \cdot 10^{-8}$ cm, $H-H = 1,516 \cdot 10^{-8}$ cm, $H-O-H = 105^\circ 6'$.

In ganz analoger Weise hat HUND gezeigt, daß das NH_3 in Ammoniak nicht ein ebenes gleichseitiges Dreieck mit N als Mittelpunkt, sondern eine gleichseitige Pyramide (Tetraeder) mit N als Spitze ist.

Auch in vielen anderen Fällen von Molekülen und Molekülionen des Typus XY_2 bzw. XY_3 ist die Stabilität der unsymmetrischen Formen (Dreieck bzw. Pyramide) empirisch sichergestellt (vor allem durch röntgenographische Untersuchungen von Kristallen, die solche Gruppen zu Bausteinen haben²). Trotzdem ist die HUNDSche Auffassung heute schwerlich haltbar, denn man neigt dazu,

¹ R. MECKE, Naturwissensch. Bd. 20, S. 657. 1932; ZS. f. Phys. Bd. 81, S. 313; W. BAUMANN u. R. MECKE, ZS. f. Phys. Bd. 81, S. 445; K. FREUDENBERG u. R. MECKE, ZS. f. Phys. Bd. 81, S. 465. 1933. Wir entnehmen die Zahlen der zweiten Arbeit; in der dritten sind die Trägheitsmomente als Funktionen der Schwingungsquantenzahlen angegeben.

² W. H. ZACHARIASEN, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 2123. 1931; Phys. Rev. Bd. 37, S. 775. 1932.

solche Verbindungen wie H_2O^- bzw. NH_3 nicht als polare Ionenbindung anzunehmen, sondern als homöopolare Valenzbindung. Wir kommen auf die Quantenmechanik dieser letzten Bindungsarten in Ziff. 52 noch zurück. Dort werden wir auch auf die Frage eingehen, wie man auf Grund der Valenztheorie der Bindung verstehen kann, daß mehr oder weniger feste Winkel zwischen verschiedenen Valenzrichtungen vorhanden sind und dadurch unsymmetrische Atomanordnungen entstehen können¹.

In seiner dritten Abhandlung hat HUND die Gedankengänge auf die Kristallgitter übertragen. (Den ersten Teil der Arbeit, in dem er das Umschlagen eines Gittertyps in einen anderen, z. B. NaCl-Typ in CsCl-Typ, ohne Berücksichtigung der Polarisierbarkeit auf die Größe des Abstoßungsexponenten n zurückführt, haben wir schon in Ziff. 46 besprochen und haben dabei gesehen, daß für diese Erscheinungen ganz andere Bedingungen, nämlich große Polarisierbarkeit der Ionen, maßgebend sind.)

Dem symmetrischen Molekül entspricht beim Kristall das reine Koordinationsgitter, bei dem jedes Ion symmetrisch von seinen Nachbarn umgeben ist und daher unpolarisiert bleibt. Ist nun eine Ionenart sehr stark polarisierbar, so wird die kleinste Verschiebung aus der symmetrischen Lage eine Polarisierung dieses Ions erzeugen, und wenn die Energie dieser Deformation rascher mit wachsender Störung ansteigt, als die übrigen Energien dabei abnehmen, so ist eben die symmetrische Koordinationslage labil, und statt ihrer tritt als stabile Lage ein Gitter von geringerer Symmetrie der Bausteine auf, bei dem einzelne Ionengruppen einen engen Verband bilden, andere in größerem Abstände liegen. HUND unterscheidet dabei zwei Hauptfälle.

1. *Molekülgitter*, bei denen Ionenpaare oder Ionengruppen zu festen Molekülen oder Molekülionen zusammentreten, die ihrerseits durch verhältnismäßig geringe Kräfte in größerem Abstand zusammengehalten werden, vgl. Abb. 23.

2. *Schichtengitter*, bei denen gewissermaßen zweidimensionale Koordinationsgitter vorliegen, die sich locker zum dreidimensionalen Kristall aufeinanderlagern (vgl. Ziff. 50).

Um abzuschätzen, bei welchem Werte der Polarisierbarkeit ein Umschlag von dem einen Typ zu dem anderen eintritt, verfährt HUND für den einfachsten Fall zweiatomiger Gitter so: Er vergleicht die Energie des Koordinationsgitters aus N Ionenpaaren mit dem N fachen der Molekülenergie und vernachlässigt ganz die Kohäsionsenergie, die diese N Moleküle zum Gitter zusammenfügt. Für ein solches Molekül hat man analog zu BORN und HEISENBERG die folgende Energieformel

$$U = -\frac{z^2 e^2}{r} + \frac{b e^2}{r^n} - \frac{\alpha z^2 e^2}{2r^4}. \quad (15)$$

Läßt man das zu α proportionale Zusatzglied zunächst weg, bestimmt r_0 aus der Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{\partial U}{\partial r} = 0$$

und setzt den so erhaltenen Wert r_0 in die Gleichung (15) ein, so kann man schreiben

$$U_{\text{Mol}} = -e^2 \sqrt{\frac{z^{2n}}{r_0 b}} \left(1 - \frac{1}{n} + \frac{\alpha}{2r_0^3} \right). \quad (16)$$

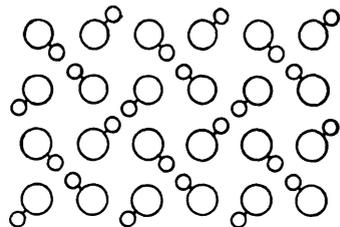


Abb. 23. Molekülgitter.

¹ Siehe die in Ziff. 52 besprochenen Arbeiten von SLATER, PAULING, HEITLER.

Andererseits ist die Energie des Koordinationsgitters pro Molekül nach Ziff. 46, (45)

$$U_{\text{Gitt.}} = -e^2 \sqrt[n-1]{\frac{z^2 n}{r_0 b}} \left(1 - \frac{1}{n}\right)^{n-1} \sqrt[n-1]{\frac{\alpha}{S}}, \quad (17)$$

wo α die MADELUNGSche Zahl und S die dort ausgeschriebene Gittersumme der Abstoßung ist. In Abb. 25 sind die Werte der Koordinationsgitterenergie für einige Gittertypen als horizontale Geraden (konstant, unabhängig von α/r^3) eingetragen nach (17); desgleichen die Molekülenergie U_{Mol} als geneigte gerade Linie (lineare Funktion von α/r^3). Die Schnittpunkte dieser schiefen Geraden mit den horizontalen Geraden liefern die α -Werte, bei denen das Koordinationsgitter in das Molekülgitter umschlägt.

Da es auf das Verhältnis α/r^3 ankommt und die Anionen in der Hauptsache die Träger der Polarisierbarkeit sind, so hat man zu erwarten, daß bei gleichen Anionen (d. h. bei gleichem α) Molekülgitter auftreten, wenn das Kation und damit der Abstand r klein ist. Tatsächlich kristallisieren von den Halogeniden gerade die Halogenwasserstoffe in ausgeprägten Molekülgittern (erkennbar schon durch die leichte Flüchtigkeit). Auch bei Stoffen mit komplizierter chemischer Formel kann man auf Grund des HUNDSchen Gesichtspunktes das Auftreten

Tabelle 29. Molekül- und Ionengitter bei den Fluoriden.

LiF	BeF ₂	BF ₃	CF ₄			
NaF	MgF ₂	AlF ₃	SiF ₄	PF ₅	SF ₆	
KF	CaF ₂	ScF ₃	TiF ₄	VF ₅		

der verschiedenen Gittertypen einigermaßen übersehen. Wir erwähnen hier eine Arbeit von KOSSEL¹, der für Stoffe vom Typus XY_n einen gesetzmäßigen Wechsel zwischen Ionen und Molekülgittern feststellt, wobei er als physikalisches Kriterium die Flüchtigkeit ansieht. Von den in Tabelle 29 zusammengestellten Fluoriden sind die oberhalb der Trennungslinie als Molekül-, die unterhalb davon als Ionengitter aufzufassen².

50. Schichtengitter. In diesem Zusammenhange hat HUND (wie schon in Ziff. 49 erwähnt) auf eine andere, bisher wenig beachtete Art von Gittern hingewiesen, die er als Schichtengitter bezeichnet. Eine Ebene von Ionen der einen Art wird auf beiden Seiten von je einer Ebene der anderen (stärker polarisierbaren) Art begleitet. Diese Schicht von drei Ebenen wiederholt sich

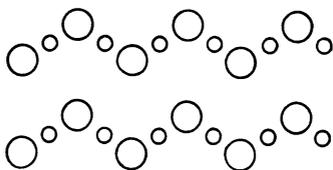


Abb. 24. Schichtengitter.

in regelmäßigem Abstand. Dahin gehören der Kadmiumjodid- und der Molybdänselenidtyp³.

Abb. 24 gibt entsprechend zu Abb. 23 das zweidimensionale Analogon eines Schichtengitters. Man sieht daraus deutlich, wie das Schichtengitter eine Mittelstellung zwischen Ionen- und Molekülgitter einnimmt. Die Ionen innerhalb einer Schicht sind heteropolar nach Art eines Ionengitters gebunden, die Schicht als Ganzes ist aber

elektrisch neutral, die Schichten untereinander sind also homöopolar nach Art eines Molekülgitters gebunden. Da diese Bindung natürlich viel schwächer ist, zeichnen sich die Schichtgitter durch eine blättrige Struktur aus.

Die stärker polarisierbaren Anionen liegen stets in der äußeren Schicht; sie werden infolgedessen einseitig beansprucht, d. h. also deformiert. HUND hat für den Grenzfall starrer Kugeln ($n \rightarrow \infty$) die Energie des Kadmiumjodidgitters berechnet. Sie ist in Abb. 25 ebenfalls als Funktion von α/r^3 eingezeichnet. Das

¹ W. KOSSEL, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 395. 1920.

² Vom Standpunkte der Chemie sind diese Verhältnisse behandelt im Beitrag von GRIMM und WOLFF, Ziff. 41 ff.

³ Vgl. den Artikel von P. P. EWALD des vorliegenden Handb., Bd. XXIII/2.

Schichtengitter verhält sich energetisch ganz ähnlich wie ein Molekülgitter. Zu einer Entscheidung zwischen diesen beiden Arten reicht die Genauigkeit der Rechnung nicht aus. Man hat Schichtengitter ebenfalls da zu erwarten, wo starke Polarisierbarkeit des Anions mit Kleinheit des Kations verbunden ist. Das stimmt in der Tat mit dem in Tabelle 26 zusammengestellten empirischen Befund überein. Schichtengitter finden sich bei den Schwefel- und Selenverbindungen, wo bei den entsprechenden Sauerstoffverbindungen noch Koordinationsgitter vorkommen, ebenso bei den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, wo die entsprechenden Fluorverbindungen noch in Koordinationsgittern kristallisieren. Das liegt in der verhältnismäßig geringen Polarisierbarkeit von Sauerstoff und Fluor (vgl. Tab. 27) begründet. GOLDSCHMIDT¹ hat auf Grund eines umfangreichen Beobachtungsmaterials angenäherte Verhältniszahlen für die Radien und Polarisierbarkeiten von Anionen und Kationen angegeben, bei denen das Umschlagen der verschiedenen Gittertypen ineinander, insbesondere in Molekül- und Schichtengitter eintritt.

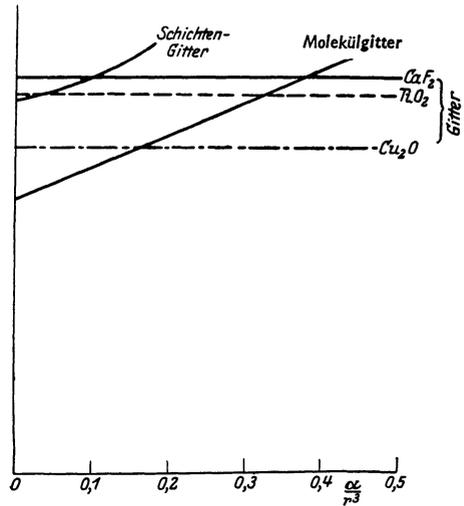


Abb. 25. Stabilität verschiedener Gittertypen.

Obgleich zur Zeit der Abfassung der HUNDSchen Arbeiten nur Schichtengitter vom Typus XY_2 bekannt waren, wo Y das stärker polarisierbare Ion ist, so hat HUND doch weitere Möglichkeiten diskutiert. Betrachtet man die Netzebene des schwächer polarisierbaren Ions, so gibt es tetragonale und zwei Arten hexagonaler Netze regulärer Ebnenteilungen. Nimmt man an, daß sich die stärker polarisierbaren Ionen Y immer abwechselnd über und

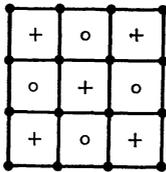


Abb. 26 a. Tetragonales Netz.

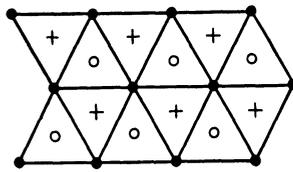


Abb. 26 b. Hexagonales Netz I.

● X
○ Y oben
+ Y unten

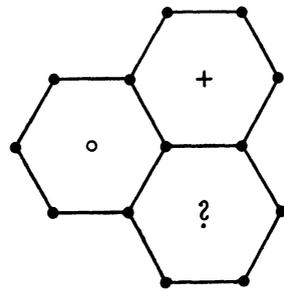


Abb. 26 c. Hexagonales Netz II.

unter der Mitte der Masche des X-Netzes befinden, so geht aus den Abb. 26 a, b, c hervor, daß das nur bei tetragonalen und trigonalen Netzen möglich ist. Das tetragonale Netz entspricht einem Gitter mit der chemischen Formel XY , das hexagonale I einer Formel XY_2 und der Typus X_2Y ist auf diese Weise nicht herstellbar. Man wird also erwarten, daß z. B. Verbindungen vom Typus XY tetragonale Schichtengitter bilden, wenn das eine Ion im Verhältnis zum anderen sehr stark polarisierbar ist. Diese Voraussage HUNDS ist nun durch das Experiment

¹ V. M. GOLDSCHMIDT, Trans. Faraday Soc. Bd. 25, S. 253. 1929; s. auch Geochemische Verteilungsgesetze, insbesondere Teil VIII, S. 101.

bestätigt worden, indem ERNST¹ gezeigt hat, daß die Verbindung LiOH, in der das Hydroxylion (OH)⁻ im Verhältnis zum Li⁺ sehr stark polarisierbar ist, tatsächlich als tetragonales Schichtengitter auftritt.

So erfolgreich diese Überlegungen zu sein scheinen, so läßt sich doch gegen sie der Einwand erheben, daß die gemachten Voraussetzungen extrem polarer Bindungsart wohl nur für die Alkalihalogenide erfüllt sind, während in allen anderen Fällen ein Bindungszustand herrscht, den man als ein Mittelding zwischen polarer und nichtpolarer Bindung ansehen muß. Die Bemühungen, ein Kriterium zur Unterscheidung der beiden Typen zu finden, haben zu einer ausgedehnten Literatur² geführt, bei der alle möglichen Eigenschaften der Kristalle, vor allem die Molrefraktion, der Schmelzpunkt, die elektrische Leitfähigkeit und die Gitterenergie (berechnet aus dem Kreisprozeß in Ziff. 48) herangezogen wurden.

51. VAN DER WAALSsche Kohäsion. Wir haben in den vorigen Ziffern bei der Untersuchung, ob ein Koordinationsgitter oder ein Molekülgitter bzw. ein Schichtengitter stabiler ist, mit HUND nur die innere Energie der einzelnen Moleküle berücksichtigt, die Wechselwirkungsenergie der Moleküle gegeneinander aber vernachlässigt. Tatsächlich ist letztere auch immer verhältnismäßig klein; sie ist ja nichts anderes als die Sublimationswärme, und diese beträgt bei typischen Molekülgittern nur wenige kcal/Mol gegenüber den 10- bis 20fachen Beträgen, die man für die Dissoziationsenergie der einzelnen Moleküle bzw. für die Gitterenergie der Kristalle erhält.

Läßt man nun die Frage der Stabilität beiseite und nimmt als Gitterbausteine die fertigen Moleküle, so erhebt sich die Frage, ob man nicht die zwischenmolekulare Bindungsenergie (Sublimationswärme) theoretisch berechnen kann. Es handelt sich nicht um chemische Valenzen im eigentlichen Sinne, da diese im Innern jedes (neutralen) Moleküls bereits abgesättigt sind, sondern um diejenigen Kräfte, die man als *allgemeine Kohäsion* oder auch wegen ihres Einflusses auf die Zustandsgleichung idealer Gase als *VAN DER WAALSsche Kräfte* bezeichnet³. Wir müssen kurz auf die verschiedenen Möglichkeiten der Erklärung dieser universellen Anziehung eingehen. Natürlich wird man sie auf elektrische Wechselwirkung zurückzuführen haben. Wenn es sich nun um neutrale Moleküle handelt, so sind vom Standpunkte der klassischen Mechanik in der Umgebung des Moleküls nur dann elektrische Felder vorhanden, wenn das Molekül einen permanenten Dipol, Quadrupol usw. trägt. Man suchte daher früher die *VAN DER WAALSsche Kohäsion* auf die molekularen Dipole und Quadrupole zurückzuführen, wobei man gezwungen war, auch einatomigen Gasen (Edelgasen) zum mindesten ein Quadrupolmoment zuzuschreiben. Die neuere Quantentheorie hat diese Schwierigkeit überwunden, indem nach ihren Vorstellungen der Grundzustand eines Atoms oder Moleküls nicht eine statische Gleichgewichtslage von Ladungen, sondern ein dynamischer Zustand ist, der Wechselfelder induziert.

Wir wollen zunächst kurz die ältere elektrostatische Theorie der Kohäsion besprechen, die von DEBYE⁴ und KEESOM⁵ ausgeführt worden ist. DEBYE ging davon aus, daß zwei neutrale elektrostatische Systeme im Mittel über alle Orientierungen der Dipole keine Kraft aufeinander ausüben. Er berücksichtigt daher die Deformation jedes Moleküls unter der Wirkung jedes anderen und zeigt, daß dann eine mittlere Anziehung herauskommt, die einerseits von dem elektro-

¹ TH. ERNST, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 20, S. 65. 1933.

² Siehe z. B. K. FAJANS, ZS. f. Krist. (A) Bd. 61, S. 18. 1925; (B) Bd. 66, S. 321. 1928; ZS. f. Elektrochem. Bd. 9, S. 502. 1928; W. KLEMM, ebenda Bd. 9, S. 704. 1930; ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 12, S. 1. 1930.

³ Vgl. hierzu auch den Beitrag von HERZFELD, Ziff. 78.

⁴ P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 21, S. 197. 1930; Bd. 22, S. 302. 1921.

⁵ W. H. KEESOM, Phys. ZS. Bd. 22, S. 129. 1921; Bd. 23, S. 225. 1922.

statischen Charakter (Dipol- bzw. Quadrupolmoment), andererseits von der Polarisierbarkeitskonstante α der Moleküle abhängt. KEESOM machte die wichtige Bemerkung, daß auch ohne Berücksichtigung der Polarisierbarkeit bei richtiger Mittelung auf Grund der BOLTZMANNschen Statistik eine Kohäsion zustande kommt. Es sind ja z. B. bei zwei aufeinander wirkenden Dipolen keineswegs alle Orientierungen gleich wahrscheinlich, sondern wegen der Drehwirkung der Dipole aufeinander werden gerade solche Orientierungen bevorzugt, bei denen Anziehung vorhanden ist. In der Tat kommt man so bei starken Dipol- und Quadrupolmolekülen zur Erklärung der universellen Kohäsion; und KEESOM hat aus den gemessenen Konstanten der Zustandsgleichung die Dipol- bzw. Quadrupolmomente der einzelnen Moleküle berechnet. Trotzdem kann diese Theorie bestenfalls nur einen Teil der wirklich vorhandenen Kohäsion erklären, wie aus der Betrachtung einatomiger Gase (z. B. Edelgase) hervorgeht. Konnte man vor der Quantenmechanik noch vermuten, daß ein Atom ein Quadrupolmoment hat, so ist dies heute nicht mehr zulässig; man weiß, daß insbesondere die Edelgasatome mit ihren abgeschlossenen Schalen kugelsymmetrisch sind. Hier muß also ein neues Prinzip zur Erklärung der Kohäsion gefunden werden. Wir kommen darauf nachher zurück.

Zunächst wollen wir untersuchen, ob man nicht mit rein elektrostatischen Kräften zum Ziele kommt, um das Zustandekommen der Kohäsionsenergie von Molekülgittern zu erklären. Hierüber liegt im wesentlichen nur eine quantitative Arbeit vor, nämlich von BORN und KORNFELD¹. Es handelt sich darin um die Halogenwasserstoffe, welche wegen der Ungleichheit ihrer beiden Atome starke Dipole sind. Über den Gitterbau der Halogenwasserstoffe war damals noch nichts bekannt. Beim absoluten Nullpunkt liegen die Moleküle nicht nur hinsichtlich ihres Schwerpunktes, sondern auch hinsichtlich ihrer Dipolrichtung im Kristall fest². Da sich nun Dipole nur in gewissen Stellungen anziehen, in anderen abstoßen, muß man eine ganz bestimmte Konfiguration der Dipolrichtungen suchen, die mit der Symmetrie des Gitters vereinbar ist. BORN und KORNFELD gaben ein Gitter an, bei dem sich die Dipole an den Ecken eines einfachen kubischen Gitters befinden und ihre Richtungen abwechselnd mit den vier Raumdiagonalen zusammenfallen (vgl. Abb. 27). Es zeigte sich, daß in einem solchen Gitter die Dipolwirkungen der Moleküle in der Tat eine Kohäsion ergeben. Indem sie aus der gemessenen Sublimationswärme das Dipolmoment berechneten, erhielten sie größenordnungsmäßige Übereinstimmungen mit den Werten, die man aus der Elektrostriktion der betreffenden Gase³ und der Temperaturabhängigkeit ihrer Dielektrizitätskonstante⁴ entnehmen kann. Die Übereinstimmung der Zahlenwerte war schlecht. Sie wird auch nicht verbessert⁵, wenn man berücksichtigt, daß nach späteren Messungen von SIMON und v. SIMSON⁶ das von ihnen vermutete Gitter falsch war. Die Messungen am Chlorwasserstoff

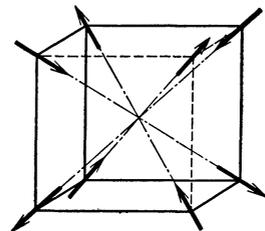


Abb. 27. Gitter mit Dipolen.

¹ M. BORN u. H. KORNFELD, Phys. ZS. Bd. 24, S. 121. 1923; H. KORNFELD, ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 27. 1924.

² Bei höherer Temperatur braucht das letztere nach neueren Untersuchungen nicht der Fall zu sein; es gibt im Kristall auch Rotation von Molekülen; siehe L. PAULING, Phys. Rev. Bd. 36, S. 430. 1930; vgl. auch dies. Handb. Beitrag von HERZFELD, Ziff. 35; Beitrag von KRONIG, Ziff. 17.

³ O. F. FRIVOLD u. E. HASSEL, Phys. ZS. Bd. 24, S. 82. 1923.

⁴ H. FALKENHAGEN, Phys. ZS. Bd. 23, S. 87. 1922.

⁵ H. KORNFELD, ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 27. 1924.

⁶ F. SIMON u. C. v. SIMSON, ZS. f. Phys. Bd. 21, S. 168. 1924.

ergaben ein kubisch flächenzentriertes Gitter; in diesem sind die Richtungskräfte so schwach, daß vermutlich schon die quantentheoretische Nullpunktsbewegung zu einer Rotation der Dipolachsen führt.

Spätere genaue Messungen der Dipolmomente haben überdies gezeigt, daß in der Reihe der Wasserstoffhalogenide HCl, HBr und HJ die Dipolmomente p abnehmen, während die Gitterabstände und die Sublimationswärmen zunehmen;

Tabelle 30. Dipolmoment, Polarisierbarkeit und Sublimationswärme einiger Wasserstoffhalogenide nach LONDON.

Salz	$p \cdot 10^{18}$	$\alpha \cdot 10^{24}$	$r \cdot 10^8$ (cm)	S in kcal/Mol
HCl . . .	1,03	2,63	3,89	5,05
HBr . . .	0,78	3,58	4,17	5,52
HJ . . .	0,38	5,39	4,50	6,21

hieraus geht hervor, daß es aussichtslos ist, die Gitterenergie der festen Wasserstoffhalogenide allein auf Dipolwirkungen zurückzuführen. Auch die Einführung induzierter Dipole würde nichts helfen; zwar steigt die Polarisierbarkeit α in der Reihe an, aber

die Symmetrie des Gitters schließt die Polarisation der einzelnen Moleküle aus; ferner nimmt das Produkt αp^2 , auf das es ankäme, in der betrachteten Reihe ab, wie Tabelle 30 zeigt.

Gegen die ganze Betrachtungsweise ist der Einwand zu machen, daß das Kristallisationsvermögen ebenso wie die allgemeine Kohäsion von Molekülen nicht an das Vorhandensein von Dipolen oder Quadrupolen gebunden ist. Auch die Edelgase mit dem hochsymmetrischen Bau ihrer Schalen kristallisieren bei hinreichend tiefen Temperaturen. Die elektrostatischen Kräfte werden zwar unter Umständen mitwirken; aber nicht den Hauptteil der Anziehung ausmachen.

Die Existenz der universellen Kohäsion blieb rätselhaft, bis LONDON¹ auf Grund der Quantenmechanik die richtige Erklärung fand. Sie beruht auf einem Umstand, der der klassischen Mechanik völlig fremd war, und konnte also auch

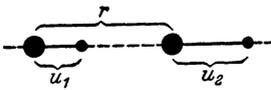


Abb. 28. Schwingende Dipole.

von deren Standpunkt aus nicht verstanden werden: nämlich auf dem Vorhandensein einer Nullpunktsbewegung.

Wir erläutern das mit LONDON an dem Beispiel zweier harmonischer Oszillatoren, von denen wir noch der Einfachheit halber annehmen wollen, daß sie nur in der Verbindungslinie ihrer Ruhelage schwingen können, wie Abb. 28 zeigt. Es sei r der Abstand der Gleichgewichtslage, u_1 , u_2 seien die Amplituden. Zur Vereinfachung nehmen wir an, daß sowohl die Massen m und die Ladungen e wie die quasielastische Kraft a gleich sein sollen. Die Wechselwirkungsenergie zwischen den beiden Oszillatoren ist nach dem COULOMBSchen Gesetz

$$e^2 \left(\frac{1}{r + u_2 - u_1} - \frac{1}{r + u_2} - \frac{1}{r - u_1} + \frac{1}{r} \right) = \frac{2e^2}{r^3} u_1 u_2 + \dots$$

Bricht man die Reihe bei dem hingeschriebenen Gliede ab, so bedeutet das, daß man nur die Wirkung Dipol—Dipol der beiden schwingenden Ladungen (variables Moment $e u_1$ und $e u_2$) berücksichtigt. Die folgenden Glieder würden der Wirkung Dipol—Quadrupol und Quadrupol—Quadrupol entsprechen.

Die gesamte Energie ist dann unter Vernachlässigung höherer Glieder als zweiter Ordnung in u_1 und u_2

$$H = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2) + \frac{a}{2} (u_1^2 + u_2^2) - \frac{2e^2}{r^3} u_1 u_2, \quad (18)$$

wobei $p_1 = m \dot{u}_1$ und $p_2 = m \dot{u}_2$ die mechanischen Impulse sind. Bei großem r

¹ F. LONDON, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 11, S. 222. 1930.

fällt das Wechselwirkungsglied fort. Beide Resonatoren schwingen dann unabhängig voneinander mit derselben Frequenz

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{a}{m}}. \quad (19)$$

Statt a kann man die Polarisierbarkeit α des einzelnen Ions einführen; man hat nämlich in einem statischen Felde E

$$au = eE,$$

also das Moment

$$p = eu = \frac{e^2}{a} E,$$

mithin

$$\alpha = \frac{e^2}{a}. \quad (20)$$

Bei Annäherung (Verkleinerung von r) bleiben die Schwingungen harmonisch, aber die Frequenz ν_0 spaltet in zwei Frequenzen ν_+ und ν_- auf. Man erhält sie durch Einführung von Normalkoordinaten

$$\xi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_1 + u_2); \quad \xi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_1 - u_2); \quad (21a)$$

die Auflösung dieser Gleichungen nach u_1 und u_2 ist

$$u_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi_+ + \xi_-); \quad u_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi_+ - \xi_-). \quad (21b)$$

Die zugehörigen Impulse lauten

$$p_+ = m \dot{\xi}_+; \quad p_- = m \dot{\xi}_-.$$

Die Energie lautet in den Normalkoordinaten

$$H = \frac{1}{2m} (p_+^2 + p_-^2) + \left(\frac{a}{2} - \frac{e^2}{r^3} \right) \xi_+^2 + \left(\frac{a}{2} + \frac{e^2}{r^3} \right) \xi_-^2. \quad (22)$$

Daher sind die Kopplungsfrequenzen

$$\nu_+ = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{m} \left(a - \frac{2e^2}{r^3} \right)}; \quad \nu_- = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{m} \left(a + \frac{2e^2}{r^3} \right)}.$$

Wenn man die Wurzeln entwickelt, erhält man

$$\nu_+ = \nu_0 \left(1 - \frac{e^2}{ar^3} - \frac{e^4}{2a^2r^6} + \dots \right), \quad (23a)$$

$$\nu_- = \nu_0 \left(1 + \frac{e^2}{ar^3} - \frac{e^4}{2a^2r^6} + \dots \right). \quad (23b)$$

Nun sind bekanntlich nach der Quantenmechanik die stationären Zustände eines harmonischen Oszillators gegeben durch

$$E_n = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (24)$$

Unser System ist offenbar äquivalent mit zwei unabhängigen harmonischen Oszillatoren mit den Frequenzen ν_+ und ν_- und hat daher die Energie

$$\begin{aligned} E_{n_+ n_-} &= h\nu_+ \left(n_+ + \frac{1}{2} \right) + h\nu_- \left(n_- + \frac{1}{2} \right) \\ &= h\nu_0 \left\{ n_+ + n_- + 1 + \frac{e^2}{ar^3} (n_- - n_+) - \frac{e^4}{2a^2r^6} (n_+ + n_- + 1) \right\}. \end{aligned} \quad (25)$$

Der Grundzustand $n_+ = 0$ und $n_- = 0$ hat die Nullpunktsenergie

$$E_{00} = h\nu_0 \left(1 - \frac{e^4}{2a^2r^6} \right). \quad (26)$$

Hierbei bedeutet $h\nu_0$ die Summe der Nullpunktenergien $h\nu_0/2$ der beiden ungekoppelten Oszillatoren. Die *Kopplungsenergie*

$$W = -\frac{C}{r^6} \quad (27)$$

mit [siehe (20)]

$$C = \frac{e^4}{2a^2} h\nu_0 = \frac{1}{2} h\nu_0 \alpha^2 \quad (28)$$

bedeutet wegen des negativen Vorzeichens immer Anziehung. Die Konstante C läßt sich aus der Eigenfrequenz und der Polarisierbarkeit (die übrigens zusammenhängen durch $\alpha\nu_0^2 = \frac{e^2}{4\pi^2 m}$) berechnen.

An diesem einfachen Modell sieht man, daß das Wesen der Kohäsionskraft auf der klassisch unerklärbaren Nullpunktenergie beruht.

LONDON hat gezeigt, daß sich eine entsprechende Überlegung für beliebige Moleküle durchführen läßt. Er gibt für die Konstante C einen Näherungsausdruck an, der auf der Annahme beruht, daß ein Quantensprung vom Grundzustand aus eine viel größere Übergangswahrscheinlichkeit (in Absorption) hat als alle übrigen. Dann kann man jedem Molekül eine Art mittlere Anregungsfrequenz ν_1 bzw. ν_2 zuordnen, die dem Übergang vom Grundzustand zu einem geeigneten mittleren Anregungszustand entspricht. Sind ferner α_1 und α_2 die statischen Polarisierbarkeiten der beiden Moleküle, so erhält man für die Konstante¹

$$C = \frac{3}{2} \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \alpha_1 \alpha_2. \quad (29)$$

Die Formel (27) ist, wie aus ihrer Ableitung ersichtlich ist, nur das erste Glied einer Reihenentwicklung nach $1/r$, wird also nur bei größeren Entfernungen der Atome zutreffen. Die Frage, wieviel die folgenden Glieder der Reihenentwicklung ausmachen, ist von MARGENAU² untersucht worden. Er findet durch Berechnung der höheren Glieder der Entwicklung (17) statt (27) folgende Formel:

$$-W = \frac{C}{r^6} + \frac{C_1}{r^8} + \frac{C_2}{r^{10}}. \quad (30)$$

Genau wie die Konstante C als Wirkung Dipol—Dipol zu deuten ist, so kann man die Zusatzglieder mit den Konstanten C_1 und C_2 als Wirkung Dipol—Quadrupol bzw. Quadrupol—Quadrupol auffassen. MARGENAU führt die Konstanten C_1 und C_2 auf gewisse quantenmechanische Mittelwerte (Diagonalglieder der entsprechenden Matrizen) von Potenzen der Entfernung ρ der Elektronen vom Kerne zurück. Näherungsweise gilt

$$\alpha = \frac{2}{3} \frac{e^2}{h\nu_0} \bar{\rho}^2. \quad (31)$$

Dann werden die Konstanten

$$C = \frac{1}{3} \frac{e^4}{h\nu_0} (\bar{\rho}^2)^2; \quad (32a) \quad C_1 = \frac{e^4}{h\nu_0} \bar{\rho}^2 \bar{\rho}^4; \quad (32b) \quad C_2 = \frac{7}{5} \frac{e^4}{h\nu_0} (\bar{\rho}^4)^2. \quad (32c)$$

Für Wasserstoff und Helium lassen sich die Mittelwerte quantenmechanisch ausrechnen. Man erhält numerisch in erg

$$\text{für H: } W = -\frac{2,58 \cdot 10^{-10}}{r^6} \left(1 + \frac{22,5}{r^2} + \frac{236}{r^4} \right), \quad (33a)$$

$$\text{für He: } W = -\frac{0,70 \cdot 10^{-10}}{r^6} \left(1 + \frac{7,9}{r^2} + \frac{30}{r^4} \right), \quad (33b)$$

¹ Die Formel (29) geht aus (28) hervor, indem man erstens wegen des Übergangs vom linearen zum räumlichen Gebilde mit 3 multipliziert und zweitens $\frac{1}{\nu_0} = \frac{1}{\nu_1} + \frac{1}{\nu_2}$ und $\alpha = \sqrt{\alpha_1 \alpha_2}$ setzt.

² H. MARGENAU, Phys. Rev. Bd. 38, S. 747. 1931.

wo als Einheit für r der erste BOHRsche Radius des H-Atoms = $0,528 \cdot 10^{-8}$ cm genommen ist.

Man sieht, daß für $r = 2$ (entsprechend etwa 1 Å) die Zusatzglieder bereits recht beträchtlich sind.

LONDON hat mit seiner einfachen Formel (27) die *Kohäsionsenergie oder Sublimationswärme* für eine Anzahl *Molekülgitter* berechnet. Dabei macht er die Annahme, daß die Moleküle starr sich nach dem Gesetz (27) anziehende Kugeln sind, d. h. er vernachlässigt die Energie der Abstoßungskräfte. Die Gitterenergie ist dann

$$U = -\frac{e}{2} N \sum_i \frac{1}{r_i^6} = -\frac{C}{2} \frac{N}{r_0^6} \sum_i \left(\frac{r_0}{r_i}\right)^6 = -\frac{59 CN}{r_0^6}, \quad (34)$$

wo r_0 die Gitterkonstante ist. Die Gittersumme ist dabei für das flächenzentrierte kubische Gitter ausgerechnet.

Zur Berechnung der Konstanten C benutzt er die einfache Formel (28). Dabei ist α die Polarisierbarkeit des Moleküls; ν_0 ist entweder aus einer eingliedrigen Dispersionsformel berechnet, oder es ist einfach die Seriegrenze genommen. In der folgenden Tabelle 31 sind die letzteren Werte in Klammern gesetzt. Ferner ist darin statt ν_0 die entsprechende Energie $I = N \cdot h\nu_0$ in

Tabelle 31. Vergleich der berechneten Sublimationswärme S_{ber} mit der beobachteten S_{beob} .

1	2	3	4	5	6
Substanz	$\alpha \cdot 10^{24}$ in cm^3	I in kcal/Mol	S_{ber} in kcal/Mol	S_{beob} in kcal/Mol auf 0° abs extrapoliert	Bemerkungen
Ne . . .	0,39	(491) 592	(0,40) 0,47	0,59	
N ₂ . . .	1,74	(391) 396	(1,61) 1,64	1,86	
O ₂ . . .	1,57	(299) 339	(1,48) 1,69	1,89 2,06	Obere Modifikation Untere „
A	1,63	(354) 402	(1,83) 2,08	2,03	
CO . . .	1,99	(329)	(1,86)	2,09	$p = 0,12 \cdot 10^{-18}$
CH ₄ . . .	2,58	(334) 326	(2,47) 2,42	2,70	
NO . . .	1,76	(235) 332	(2,04) 2,89	4,29	Polymerisation
HCl . . .	2,63	(315)	(4,04)	5,05	$p = 1,03 \cdot 10^{-18}$
HBr . . .	3,58	(306)	(4,53)	5,52	$p = 0,78 \cdot 10^{-18}$
HJ . . .	5,40	(292)	(6,50)	6,21	$p = 0,38 \cdot 10^{-18}$
Cl ₂ . . .	4,60	(419)	(7,18)	7,43	

kcal/Mol angegeben. Die Übereinstimmung ist erstaunlich gut; jedoch beruht dies zum Teil auf einem günstigen Zufall: Es sind nämlich bei den Rechnungen drei Wirkungen vernachlässigt, die gegeneinander gehen und sich wohl teilweise aufheben, die aber, einzeln betrachtet, eine größere Abweichung hervorrufen werden: nämlich 1. die Abstoßungskräfte, 2. die höheren Glieder der Entwicklung der allgemeinen Kohäsion nach $1/r$ und 3. bei Dipolmolekülen wie bei den Halogenwasserstoffen die direkte elektrostatische Anziehung (s. oben die Arbeit von KORNFIELD). Der Einfluß der Abstoßungskräfte ist wegen des hohen Exponenten der Anziehung $n = 6$ keineswegs unbedeutend. Bestimmt man aus der Gitterenergie

$$U = -\frac{e}{r^6} + \frac{B}{r^n} \quad (35)$$

den Gleichgewichtsabstand r_0 und setzt ihn in (35) ein, so erhält man

$$U = -\frac{C}{r_0^6} \left(1 - \frac{6}{n}\right). \quad (36)$$

Nimmt man also $n = 9$ wie bei den Alkalihalogeniden, so sieht man, daß die Abstoßungskräfte den Betrag der Kohäsionsenergie um $\frac{2}{3}$ verkleinern. Andererseits zeigt die oben besprochene Untersuchung von MARGENAU, daß die Kohäsionsenergie zu vergrößern ist um gewisse Beträge, die von der Wechselwirkung der Nullpunktsschwingungen Dipol—Quadrupol und Quadrupol—Quadrupol herühren; bei den Gasen mit permanentem Dipol ist auch nach KORNFELD die direkte elektrostatische Wirkung nicht außer acht zu lassen. Die LONDONSche Rechnung zeigt daher nicht viel mehr, als daß die richtige Größenordnung von der Theorie geliefert wird.

52. Die homöopolare Bindung.¹ Die polare Bindung ist ein Extremfall, dem als Gegensatz die nichtpolare *Valenzbindung* gegenübersteht (vgl. Ziff. 36). Während diese bei der Bildung von Molekülen eine überwiegende Rolle spielt, ist die Anzahl von Kristallgittern, die rein auf Valenzbindung beruhen, sehr beschränkt; denn es ist eben nur auf ganz spezielle Weise möglich, ein den ganzen Raum lückenlos füllendes Netzwerk sich gegenseitig absättigender Valenzen aufzubauen. Der Haupttypus eines reinen Valenzgitters ist das bekannte Diamantgitter.

Aber wenn auch die reinen Valenzgitter verhältnismäßig selten sind, so spielen die Valenzkräfte für die Kristalltheorie doch darum eine wesentliche Rolle, weil sie für den Zusammenhalt der Moleküle und Molekülonen maßgebend sind, die als selbständige Bausteine im Gitter auftreten. Wir müssen daher kurz auf die moderne Theorie der Valenz eingehen.

Der wichtigste Zug der homöopolaren chemischen Bindungskräfte ist die *Absättigung*; wenn sich z. B. zwei H-Atome zu einem Molekül H_2 vereinigt haben, so ist das neue Gebilde H_2 nicht mehr in der Lage, ein weiteres H-Atom zu binden: die Valenzen der beiden H-Atome sind abgesättigt. Dieser Tatsache stand die klassische Theorie ganz hilflos gegenüber. Ebenso war es klassisch unmöglich, die Bindung zwischen gleichartig geladenen Teilchen auf elektrische Kräfte zurückzuführen, da ja eine Anziehung nur zwischen ungleichen Ladungen stattfindet. Diese Schwierigkeiten wurden auch durch die Quantentheorie überwunden; und zwar zeigten HEITLER und LONDON², wie man hier vorzugehen hat.

Den Grundgedanken ihrer Arbeiten erläutern wir zuerst am Beispiel zweier H-Atome. Diese sind nach der Quantentheorie keine statischen Ladungsverteilungen, sondern auch im Grundzustand quantenmechanische Schwingungsvorgänge (Systeme virtueller Oszillatoren; wir haben das ja oben bei der Deutung der VAN DER WAALSSchen Kräfte nach LONDON benutzt). Überdies sind aber die beiden Atome vollständig gleich; sie entsprechen also einem Oszillatorensystem in Resonanz. Bei der durch die Annäherung bewirkten Kopplung der beiden Resonatoren tritt dann, ganz analog wie in der klassischen Mechanik, eine gegenseitige Verstimmung der Resonatoren ein, d. h. eine Aufspaltung der Nullpunktsfrequenz des einzelnen Atoms oder des daraus durch Multiplikation mit \hbar entstehenden Energiewertes. Das gekoppelte System hat also zwei etwas voneinander verschiedene stationäre Zustände mit den Energiewerten E_1 und E_2 , von denen der eine kleiner, der andere größer ist als die Energie der völlig getrennten Atome; und zwar wachsen die Unterschiede der Energien mit abnehmendem Abstände an. Für den einen der beiden Zustände hat man also

¹ Vgl. den Beitrag von HERZFELD, Ziff. 83ff.

² W. HEITLER u. F. LONDON, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 455. 1927; F. LONDON, ebenda Bd. 46, S. 455. 1927; W. HEITLER, Göttinger Nachr. Math. Phys. Kl. 1927, S. 368; Phys. ZS. Bd. 47, S. 835. 1928 (zusammenfass. Art.). Als Zusammenfassung vgl. auch M. BORN, Chemische Bindung und Quantenmechanik; Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. Bd. 10, S. 388. 1931.

eine bei Annäherung des Kerns aus dem Unendlichen absinkende Energie, d. h. Anziehung, beim andern Abstoßung. Dieser Anziehungszustand läßt sich nun weiter dadurch kennzeichnen, daß die SCHRÖDINGERSCHE Eigenfunktion des Gesamtsystems hinsichtlich der Elektronenbewegung symmetrisch, hinsichtlich des Spins der beiden Elektronen antisymmetrisch ist. Indem man jeden Spin durch einen Vektor der Länge $\frac{1}{2}$ darstellt, kann man auch sagen: Im Anziehungszustand heben sich die Spinvektoren auf (Gesamtspin = 0), im Abstoßungszustand addieren sie sich (Gesamtspin = 1). Was die SCHRÖDINGERSCHEN Eigenfunktionen in den beiden Zuständen betrifft, so entsprechen sie Schwingungen, deren Frequenz gegen die der ursprünglich isolierten Atome nach unten bzw. nach oben, verschoben ist. Das Zusammenwirken der beiden veränderten Frequenzen ergibt eine langsame Schwebung, die man als ein Hin- und Herschwingen der Ladungsdichte zwischen den beiden Atomen deuten kann; in der korpuskularen Sprache kann man von einem Austausch des Elektronenpaares zwischen den beiden Atomen sprechen. Das für die Frequenz- bzw. Energieverstimmung maßgebende Integral über die Eigenfunktionen wird demnach *Austauschintegral* genannt.

Bei großer Annäherung der Kerne tritt eine solche Überlagerung der Ladungswolken der Elektronen ein, daß die Anziehung des tiefsten Zustandes wieder in eine Abstoßung übergeht. Die Energiekurve hat also ein Minimum, und man erhält so eine stabile Gleichgewichtslage, die dem Molekül beim absoluten Nullpunkt entspricht (abgesehen von der Nullpunktsschwingung der Kerne gegeneinander). Die numerische Berechnung von Kernabstand (Trägheitsmoment), Bindungsenergie und Grundfrequenz der Schwingung für das H_2 -Molekül hat befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung ergeben.

Diese Betrachtungen lassen sich nun auch auf Systeme mit mehr als zwei Atomen übertragen. Die Anzahl freier (d. h. paralleler) Spins soll dabei immer dem chemischen Begriffe nicht abgesättigter Valenzen entsprechen. Es treten hierbei allerdings Schwierigkeiten auf, indem sich in komplizierten Fällen die Zuordnung Spin—Valenz nicht ohne weiteres durchführen läßt; doch sind diese Schwierigkeiten besonders durch Untersuchungen von WEYL¹ behoben worden. Wir können hier auf Einzelheiten nicht eingehen, sondern wollen nur einige allgemeine Betrachtungen über die Deutung dieser Theorie für die Gitterkräfte anstellen.

Es handelt sich vor allem um die Frage, wann eine Bindung als Ionenbindung und wann als Valenzbindung aufzufassen ist. In der HEITLER-LONDONschen Theorie werden die Atome, die die Bindung eingehen sollen, in einem bestimmten ungestörten Zustande vorausgesetzt, und es wird dann die Energieänderung bestimmt, die durch die Wechselwirkung der Atome erzeugt wird. Dieses Verfahren ist korrekt, wenn die resultierende Energieänderung klein ist gegen die Energieerhebung jedes anderen Zustandes der getrennten Atome über ihren neutralen Grundzustand. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, so muß man eben jene übrigen Zustände bei der Störungsrechnung mit berücksichtigen. Dabei kann es vorkommen, daß der neutrale Zustand gar nicht der energetisch tiefste der neutralen Atome ist; das ist der Fall, wenn der Austausch eines oder mehrerer Elektronen das Energieniveau senkt (d. h. wenn die Elektronenaffinität des einen Partners größer ist als die Ionisierungsarbeit des anderen). Dann ist der Ionenzustand energetisch der stabilste, und man hat ihn und nicht den neutralen Zustand als Ausgang des Näherungsverfahrens zu nehmen. In diesem Fall aber sind die Reaktionspartner geladen, und es überwiegen die COULOMBSCHEN Anziehungen bei weitem die Austauschenergien; man kommt so zu der einfachen Theorie der Ionenbindung, wie sie im vorhergehenden ausgeführt wurde.

¹ H. WEYL, Göttinger Nachr. 1930, S. 285; 1931, S. 33.

Es kann aber nun vorkommen, daß der Ionenzustand zwar energetisch höher liegt als der neutrale, aber doch so wenig, daß der Energieunterschied von derselben Größenordnung ist, wie die bei der Annäherung der Atome auftretende Bindungsenergie (Dissoziationswärme). In diesem Falle ist weder die Rechnung mit Ionen und COULOMBSchen Kräften, noch die Rechnung mit Atomen und Austauschkräften berechtigt, sondern man müßte eine Störungsrechnung durchführen, die die beiden etwa gleich tiefen Energieniveaus des ungestörten Zustandes gleichzeitig berücksichtigt. Dies ist im Prinzip quantenmechanisch möglich, aber noch nicht durchgeführt worden. Es kommt hier nur darauf an, einzusehen, daß es alle möglichen Übergänge zwischen reiner Ionen- und reiner Valenzbindung geben wird, und daß man schon aus den Energieverhältnissen der getrennten Atome und Atomionen vorhersehen kann, ob einer der reinen Fälle oder ein Mischfall eintritt. Hinsichtlich der Kristalle seien als Beispiel des Mischfalles die Silberhalogenide genannt; diese bilden ein Koordinationsgitter; aber viele ihrer Eigenschaften, z. B. anomal hohe Molrefraktion, deuten darauf hin, daß neben den elektrostatischen Kräften der Ionen noch andere Bindungskräfte im Spiele sind. Ähnliches gilt von den Titanoxyden (Rutil und Anatas).

Der störende Nachbarzustand zum neutralen Grundzustande braucht keineswegs der Ionenzustand zu sein; es gibt vielmehr viele Fälle, wo angeregte Zustände dem Grundzustand sehr benachbart sind. Als Beispiel nennen wir das Kohlenstoffatom, das im Grundzustand der Gesamtspin $1 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$, also nach HEITLER-LONDON zwei freie Valenzen hat. Bekanntlich tritt aber der Kohlenstoff in der großen Mehrzahl seiner Verbindungen vierwertig auf. Dieses kommt daher, daß dicht über dem Grundzustand ein angeregter Zustand mit dem Gesamtspin $2 = 4 \cdot \frac{1}{2}$ liegt, dessen Einfluß bei der Wechselwirkung mit einem anderen Atom überwiegt.

Eine andere Komplikation der HEITLER-LONDONSchen Theorie tritt dann ein, wenn der Grundzustand eines oder mehrerer der reagierenden Atome entartet ist. Es gibt ja viele Atome, bei denen der Grundzustand kein S-Term, sondern ein *P*- oder *D*-Term usw. ist. Bei einem Elektron besteht die Entartung des *P*-Terms (Richtungsentartung der alten Quantentheorie) darin, daß zu dem Grundzustand drei Eigenfunktionen der Form

$$f(r) \sin \vartheta \cos \varphi; \quad f(r) \sin \vartheta \sin \varphi; \quad f(r) \cos \vartheta \quad (37)$$

gehören, wo r , ϑ , φ die Polarkoordinaten des Elektrons sind. Die zugehörigen Ladungswolken haben ihre Haupterstreckung in den drei zueinander senkrechten Koordinatenrichtungen. Im ungestörten Atom ist jede lineare Verbindung dieser drei Funktionen Eigenfunktion zu demselben Energiewert. Sobald aber eine Störung, etwa durch Annäherung eines anderen Atoms, eintritt, spaltet der Energiewert auf, und die drei gestörten Eigenfunktionen gehören zu verschiedenen stationären Zuständen. Man kann sich daher in diesem Falle gewissermaßen gerichtete Valenzen vorstellen; denn im Falle der Annäherung von zwei Atomen werden die HEITLER-LONDONSchen Austauschintegrale besonders groß, wenn sich die Ladungswolke des einen Atoms mit der des anderen möglichst stark überlagert. Da sich nun bei einem Atom im *P*-Zustande die Ladungswolke hauptsächlich in drei aufeinander senkrechte Richtungen erstreckt, so wird die Tendenz bestehen, daß sich Nachbaratome hauptsächlich in diesen Richtungen anlagern. Diese Vorstellung ist zuerst von SLATER¹ und PAULING² qualitativ erörtert worden. Als Beispiel nennen wir das Wassermolekül HOH. Da das O-Atom im *P*-Zustande ist, so werden sich die beiden H-Atome in zwei aufeinander

¹ J. C. SLATER, Phys. Rev. Bd. 37, S. 481. 1931.

² L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 1367. 1931.

senkrechten Richtungen anlagern, in denen die Ladungswolke des O-Atoms eine maximale Erstreckung hat. Natürlich wird der Winkel des Dreiecks nicht genau 90° sein, weil die gegen O abgesättigten H-Atome sich abstoßen. SLATER¹ hat dieses qualitative Bild durch eine quantitative Rechnung bestätigt. Er zieht nicht nur den Grundterm 3P des O-Atoms in Betracht, sondern die dicht darüberliegenden 1D - und 1S -Terme und bestimmt die tiefsten Molekülwerte nach der quantenmechanischen Störungsrechnung für die zwei Spezialfälle des geradlinigen und rechtwinkligen Modells. Es ergibt sich, daß die Energie des rechtwinkligen Moleküls tiefer liegt. Weiter zeigt er noch durch eine Überschlagsrechnung, daß durch die Abstoßung der H-Atome eine leichte Spreizung des rechten Winkels eintritt. Eine systematische Darstellung dieser Verhältnisse gibt HEITLER². Wir sehen also, daß die Tatsache unsymmetrischer Moleküle und Molekülionen, die von HUND durch die starke Polarisation des Zentralions erklärt wurde (s. Ziff. 49), auch auf Grund der quantenmechanischen Valenztheorie verständlich wird. Solche dreieckige, pyramidenförmige (asymmetrische) Gruppen spielen nun als Bausteine in der Kristallstruktur eine große Rolle, und es ist daher auch vom Standpunkte der Gittertheorie von großer Wichtigkeit, entscheiden zu können, ob dabei die Ionen- oder Valenzbindung ausschlaggebend ist. So kommt z. B. nach ZACHARIASEN³ auf Grund der Röntgenanalyse die XO_3 -Gruppe sowohl als ebene Konfiguration (zentrisches gleichseitiges Dreieck) wie auch als Pyramide vor; und zwar besteht das einfache Kriterium dafür, daß der erste Fall eintritt, darin, daß die Anzahl der Valenzelektronen $24 = 3 \cdot 8$ beträgt (BO_3 , CO_3 , NO_3), und dafür, daß der zweite Fall eintritt, daß die Anzahl aller Valenzelektronen, geteilt durch 8, einen Rest gibt (SO_3 , ClO_3 , AsO_3 , BrO_3 , SbO_3). Man könnte das vom Standpunkte der Ionenauffassung so deuten, daß die O-Atome sich zu vollen Achterschalen aufzufüllen streben; wenn dann kein Valenzelektron für das Zentralatom übrigbleibt, so ist dieses nicht polarisierbar und die Konfiguration bleibt eben; im anderen Falle ist es polarisierbar und kann nach HUND aus der Ebene herausrücken. Aber diese Auffassung ist unbefriedigend, weil doch die Polarisierbarkeit des Zentralatoms nach HUND groß sein muß, um eine unsymmetrische Konfiguration zu ergeben. Andererseits erklärt zwar auch die Valenzauffassung nach SLATER und PAULING die Möglichkeit der Pyramidenanordnung, gibt aber wieder vorläufig keine Deutung des oben angegebenen Kriteriums, betreffend der Anzahl der Valenzelektronen. In Wirklichkeit wird auch hier ein Mischfall zwischen Ionen- und Valenzbindung vorliegen.

Wie schon gesagt, sind die reinen Valenzgitter selten. Es sind die Verbindungen von Diamant-, Zinkblende- und Wurtzittypus. An diesen ist besonders merkwürdig, daß sie teilweise Isolatoren (z. B. SiC, AgJ), zum Teil Metalle (z. B. Si, Ge, Sn) sind. Eine Erklärung hierfür ist von HUND⁴ auf Grund der Quantenmechanik gegeben worden; doch gehört dies nicht in den Rahmen unserer Darstellung.

53. Einfluß der Polarisierbarkeit auf die physikalischen Eigenschaften der Kristalle. Die in Abschn. I entwickelte Theorie der elastischen, dielektrischen und optischen Eigenschaften der Kristalle setzt voraus, daß die Gitterbausteine als geladene Massenpunkte bzw. punktförmige Kraftzentren anzusehen sind. Sobald man die Deformierbarkeit der Ionen berücksichtigt, ist diese Annahme durch einen allgemeineren Ansatz zu ersetzen. Bei einer Deformation wird im allgemeinen die Symmetrie um ein Ion verändert; dadurch entsteht ein resul-

¹ J. C. SLATER, Phys. Rev. Bd. 38, S. 1109. 1931.

² W. HEITLER, Handb. d. Radiologie, 2. Aufl., Bd. VI/2, 4. Kap.

³ Vgl. die Literaturangabe in Ziff. 49.

⁴ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 74, S. 1. 1932.

tierendes Feld an der Stelle des Ions, und dieses induziert in ihm ein Moment, das von der Polarisierbarkeit abhängt. Dieses Moment seinerseits wirkt auf die Ladungen und Dipolmomente der übrigen Ionen und erzeugt so Abweichungen von den einfachen Gesetzen. Die Rechnung, die für zweiatomige Diagonalgitter von HECKMANN¹ durchgeführt wurde, verläuft im Prinzip genau so, wie wir es früher für Moleküle erörtert haben; der Ansatz für die Energie wird durch die Zusatzglieder, die von den induzierten Momenten herrühren, ergänzt, und diese werden dann mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingungen, die durch Differenzieren der Energie nach den Momentkomponenten entstehen, eliminiert.

Diejenigen physikalischen Konstanten, die nicht von inneren Verrückungen der einfachen Gitter abhängen, werden natürlich nicht durch die Polarisation beeinflusst. Das sind vor allem die elastischen Konstanten c_{11} und c_{12} (und die daraus zusammengesetzte Kompressibilität κ).

Wesentlich beeinflusst werden die elastische Konstante c_{44} , die piezoelektrische Konstante e_{14} , ferner die Dielektrizitätskonstante (bzw. ihr von der Ionenverschiebung herrührender Anteil $\epsilon - \epsilon_0$) und die ultraroten Eigenfrequenzen der Ionen (Reststrahlen). So kommt es, daß die beiden Identitäten in Abschn. I, (54), und Abschn. II, (22) bzw. (23), verändert werden.

Die numerische Rechnung von HECKMANN zeigt nun, daß man ganz falsche Zahlenwerte erhält, wenn man die Polarisierbarkeit der Ionen benutzt, wie sie gewöhnlich angenommen wird (vgl. Tab. 27, S. 742). Dies ist wohl nicht weiter verwunderlich; wir haben ja schon bei der Aufstellung dieser Werte Kritik an ihrer Begründung geübt, die vor allem darauf hinauslief, daß die gesamte Polarisation eines Kristalls sich nicht additiv aus denen der einzelnen Ionen zusammensetzt. Man kann das auch so aussprechen, daß die effektive Polarisierbarkeit eines Ions verschieden ist je nach der Umgebung, in der es sich befindet. Hierüber gibt es umfangreiche Untersuchungen von FAJANS², bei denen ein gesetzmäßiges Verhalten der Änderung der Polarisierbarkeit eines Ions in Abhängigkeit von der chemischen Natur der umgebenden Ionen festgestellt wird. HECKMANN berücksichtigt diese Einflüsse dadurch, daß er in[¶] der Energieentwicklung diejenigen Glieder, die auf Dipolwirkungen beruhen, mit einem Faktor β multipliziert. So erhält man statt der Formel (23) aus Abschn. II für einen Kristall des Typus XY aus z -wertigen Ionen

$$\omega^{(0)2} = \frac{z^2 e^2}{A} \frac{4\pi}{\epsilon - \epsilon_0} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \left(1 + \frac{\epsilon_0 - 1}{3} \beta \right)^2. \quad (38)$$

HECKMANN benutzt diese Formel zur Berechnung von β und erhält die Tabelle 32. Die negativen β -Werte zeigen, daß die ältere Gittertheorie durch Berücksichtigung

Tabelle 32. Werte des Faktors β für verschiedene Salze.

Stoff	NaCl	KCl	KBr	KJ	AgCl	AgBr	ZnS	TlCl	TlBr	TlJ
β	-0,15	-0,16	-0,28	+0,09	+0,14	+0,17	+0,134	+0,69	+0,75	+0,64

der Polarisierbarkeit im Grunde nicht verbessert wird. Die Wechselwirkung der deformierten Ionen läßt sich wohl nicht durch einfache Dipolkräfte beschreiben.

Auch der Wert der piezoelektrischen Konstanten, die HECKMANN für die Zinkblende berechnet hat, wird durch die Einführung der Polarisierbarkeit nicht besser. Es zeigt sich, daß sie außerordentlich empfindlich ist gegen kleine Ände-

¹ G. HECKMANN, ZS. f. Krist. Bd. 61, S. 250. 1925; ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 47. 1924; Bd. 33, S. 646. 1925.

² Vgl. die Literaturangabe in Ziff. 50 und K. FAJANS u. C. A. KNORR, Chem. Ber. Bd. 59, S. 249. 1926; siehe auch den Beitrag von GRIMM und WOLFF, Ziff. 14.

rungen des Ansatzes, insbesondere für die Abstoßungskraft, für die HECKMANN das Gesetz b/r^n wählt. Es bliebe zu untersuchen, ob durch den neuen Kraftansatz von BORN und MAYER bessere Ergebnisse erzielt werden können.

VII. Oberflächenenergie und Zerreißfestigkeit.

54. Oberflächenenergie und Tracht von Kristallen. Der in Ziff. 3 aufgestellte Ansatz für die Gitterenergie gilt nur für den unendlich ausgedehnten Kristall. Bei endlichem Kristall hat man die *Besonderheiten der Oberfläche* in Rücksicht zu ziehen. Hierzu denkt man sich ein großes (unendliches) Kristallstück durch eine Ebene in zwei Teile (1) und (2) zerlegt, und die beiden Teile unendlich langsam voneinander entfernt. Die hierbei geleistete Arbeit, die der Entstehung zweier neuer Grenzflächen je von der Oberfläche F entspricht, wird mit $2\sigma F$ bezeichnet; dann ist σ die *spezifische Oberflächenenergie*. Diese Arbeit ist strenggenommen nicht gleich der potentiellen Energie des Kristallstückes (1) auf das Stück (2) im unzerlegten Zustande, denn die Trennung wird eine schwache Deformation der Oberflächenschichten der beiden Gitterhälften verursachen. Jedoch ist diese sehr geringfügig. Man kann sich die Verhältnisse an einem eindimensionalen Modell klarmachen, wie wir es in Ziff. 5 besprochen haben. Dort wurde angenommen, daß in einer linearen Kette von geladenen Punkten jeder Punkt nur auf seine nächsten beiden Nachbarn wirkt mit dem Potential $\varphi(x_n - x_{n-1})$. Die Spannungsfreiheit der Kette ergab für die Gitterkonstante die Gleichung $\varphi'(\delta) = 0$. Teilt man nun die Kette in zwei Stücke, so sind die Grenzbedingungen an den neuen Enden ebenfalls $\varphi'(\delta) = 0$. Es tritt also keine Randdeformation auf. Wenn man aber annimmt, daß die Molekularkräfte weiter reichen, etwa bis zu den zweiten oder dritten Nachbarn, so sieht man leicht, daß die Bedingung der Spannungsfreiheit im Innern und an der Oberfläche verschieden sind, da ein innerer Punkt Nachbarn an beiden Seiten hat, ein Randpunkt aber nur an einer Seite. In diesem Falle wird also der Rand deformiert sein.

Überträgt man das auf räumliche Kristalle, die von einer Netzebene begrenzt sind, so wird auch hier die Oberfläche deformiert, weil der Abstand der äußersten Netzebene von der darunterliegenden nicht nur von der Wechselwirkung ihrer Teilchen abhängt, sondern auch ein wenig von der Wirkung der darunterliegenden Netzebene. Wegen der geringen Reichweite der Molekularkräfte jedoch ist diese Wirkung sehr klein. Auch im Falle elektrostatischer Kräfte ergeben die Formeln von Ziff. 38, daß die Wirkung neutraler Netze aufeinander sehr schnell (exponentiell) mit der Entfernung abnimmt. Allerdings kann im letzteren Falle die Erscheinung auftreten, daß Ionen verschiedener Art der äußersten Netzebene verschiedene Verschiebungen erleiden. MADELUNG¹ hat diese Verzerrung am Steinsalztyp genauer untersucht. Die relative Verschiebung der beiden Ionenarten gegeneinander, die ins Innere des Kristalls exponentiell abfällt, muß sich in dem Auftreten einer elektrischen Doppelschicht äußern. MADELUNG hat versucht, durch Bestäubung frischer Bruchflächen mit Schwefelmennigepulver die Wirkung der Doppelschichten als Ladungen der Kanten nachzuweisen. Die Versuche blieben ergebnislos. Man muß daraus schließen, daß die Oberflächenverzerrung äußerst gering ist.

Vernachlässigt man die Verzerrung, so hat man also für die Oberflächenenergie

$$\sigma = - \frac{\Phi_{12}}{2F}, \quad (1)$$

¹ F. MADELUNG, Phys. ZS. Bd. 20, S. 494. 1919.

wo Φ_{12} die wechselseitige Energie zweier durch die Trennungsfläche geschiedenen Gitterhälften des unverzerrten Kristalls ist. Hier kann man nun zur Grenze $F \rightarrow \infty$ übergehen; enthält F n primitive Parallelelogramme der Grenznetzebene, so wird mit wachsendem n die wechselseitige Energie Φ_{12} sich immer mehr dem n -fachen des Wertes annähern, der die Energie eines unendlichen Halbgitters auf die parallelepipedische Säule angibt, die im anderen Halbgitter über einem Parallelogramm errichtet ist. Sind a_1, a_2 die primitiven Translationen der Netzebene, so ist $F = n |a_1 \times a_2|$, daher erhält man

$$\sigma = - \frac{1}{2 |a_1 \times a_2|} \sum_{k k'} \sum_{l_3 \geq 0} \sum_{p=1}^{\infty} \varphi_{k k'}^{l_3, l_3+p}, \quad (2)$$

wo der Index p die Zellen der parallelepipedischen Säule durchläuft. Die Summation nach p läßt sich ausführen; denn jedes Glied $\varphi_{k k'}^{l_3, l_3+p}$ kommt $l_3 + p$ mal in der Summe vor (s. Abb. 29). Es wird also

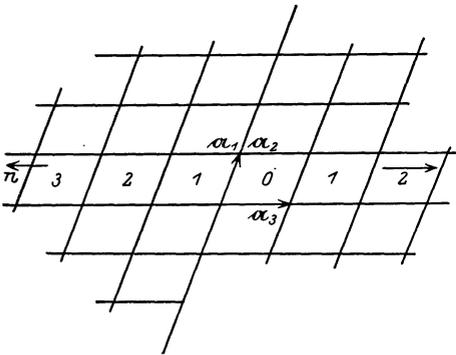


Abb. 29. Zur Berechnung der Oberflächenenergie.

$$\sigma = - \frac{1}{2 |a_1 \times a_2|} \sum_{k k'} \sum_{l_3 \geq 0} l_3 \varphi_{k k'}^{l_3}. \quad (3)$$

Nimmt man das Potentialgitter in der einfachen Form $\varphi(r) = -\frac{e^2}{r} + \frac{b}{r^n}$, so läßt sich der von den COULOMBSCHEN Kräften herrührende Anteil nach der MADELUNGSCHEN Methode, der der Zusatzkräfte durch direkte Summation berechnen.

Die so berechnete Oberflächenenergie bezieht sich auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur. Der Vergleich mit der Erfahrung ist schwierig, da die Oberflächenenergie fester Körper nur indirekt und ungenau bestimmt werden kann; auch werden die Messungen stets bei höherer Temperatur ausgeführt, und die Reduktion auf den Nullpunkt ist nur mit großer Unsicherheit möglich. Von den Methoden, die angeblich die Oberflächenenergie im festen Zustande direkt bestimmen sollen, mögen zwei erwähnt werden. ANTONOFF¹ nimmt an, daß die Oberflächenenergie eines Kristalls die gleiche ist wie die einer Flüssigkeit, die in einer Kapillarröhre aus dem Stoff des betrachteten Kristall weder steigt noch fällt. Aus den leicht zu messenden Oberflächenenergien der Flüssigkeiten werden so die der Kristalle bestimmt. Jedoch ist die Richtigkeit dieser Methode von ADAM² angezweifelt worden. KUSNEZOW und KUDRJAWZEWA³ benutzen ein grobes mechanisches Verfahren, indem sie die Arbeit messen, die nötig ist, um den Kristall mit Hilfe einer Rasierklinge zu spalten. Die Schwierigkeiten dieser Messung liegen darin, daß ein Teil der aufgewandten Arbeit in Wärme und Schallenergie umgewandelt wird, ein anderer Teil zur Zerstörung von Kristallteilchen in feines Kristallpulver dient. Alle Messungen geben in Übereinstimmung wenigstens dieselbe Größenordnung, und zwar gerade die, die auch aus der Theorie folgt, nämlich $\sigma = 100$ bis $1000 \text{ dyn cm}^{-1} = 10^{-4}$ bis $10^{-3} \text{ g cm}^{-1}$. Eine ausführlichere Zusammenstellung solcher Messungen findet man bei A. SMEKAL, Handb. d. physikal. u. techn. Mechanik Bd. IV/2 (s. Tab. 8, S. 32).

¹ G. N. ANTONOFF, Phil. Mag. Bd. 1, S. 1258. 1926.

² N. K. ADAM, Phil. Mag. Bd. 3, S. 863. 1927.

³ W. D. KUSNEZOW u. W. M. KUDRJAWZEWA, ZS. f. Phys. Bd. 42, S. 302. 1927.

Die Berechnung nach Formel (3) ist von BORN und STERN¹ für einige Flächen des Steinsalztyps ausgeführt worden. Die Spalte 1 der folgenden Tabelle 30 enthält die so gewonnenen Werte für die Würfel­fläche (100) einiger Salze. Zum Vergleich sind in Spalte 3 die experimentellen Werte der Oberflächenenergie für die geschmolzenen Salze angegeben. Man sieht, daß diese viel kleiner sind, was in Anbetracht der hohen Temperatur des Schmelzpunktes auch zu erwarten ist.

Die Theorie ist von BIEMÜLLER² durch Berücksichtigung der Deformation von Ionen verbessert worden (vgl. Abschn. VI). Die so erhaltenen Werte sind in Spalte 2 von Tabelle 33 angegeben. Sie sind wesentlich kleiner als die von Spalte 1. Doch ist Übereinstimmung mit den beobachteten Werten wegen der Temperaturabhängigkeit nicht vorhanden.

Eine wichtige Frage, die an die Theorie der Oberflächen anknüpft, betrifft die sog. *Tracht des Kristalls*; das ist die Form, die er im Gleichgewicht mit der Lösung (oder dem Dampf) annimmt. Von GIBBS³ und CURIE⁴ wurde der Versuch gemacht, das Auftreten der verschiedenen möglichen Grenzflächen (Netzebenen) als Lösung eines statischen Problems zu behandeln; sie stellten die Forderung, daß die Energie (genauer die freie Energie bei der Temperatur T) des Kristalls im Gleichgewicht ein Minimum ist:

$$\sum_p \sigma_p F_p = \text{Min.}, \quad (4)$$

mit der Nebenbedingung $V = \text{konst.}$ Dabei bedeutet F_p den Flächeninhalt einer Oberfläche mit der spezifischen

Oberflächenenergie σ_p , V das Gesamtvolumen. Die Lösung dieser Minimalaufgabe wird nach WULFF⁵ folgendermaßen gewonnen: Man konstruiere von einem Punkt O die Normalen auf alle möglichen Kristallflächen und trage auf ihnen von O aus Strecken ab, die den zugehörigen σ -Werten proportional sind; bringt man in den Endpunkten dieser Strecken die Normalebene an, dann umhüllen diese einen O umgebenden Raum, der die gesuchte Kristallform darstellt. Daraus folgt, daß nur Flächen mit relativ kleinen σ an der Begrenzung des Kristalls teilnehmen können.

Im Hinblick auf diesen Gedanken haben BORN und STERN für das Steinsalz­gitter die Oberflächenenergie verschiedener Netzebenen berechnet und verglichen. So erhalten sie z. B. für das Verhältnis der Energien der Würfel (100)-Ebene zu der durch eine Kante und eine Flächendiagonale bestimmten (011)-Ebene

$$\frac{\sigma_{011}}{\sigma_{100}} = 2,71. \quad (5)$$

¹ M. BORN u. O. STERN, Berl. Ber. 1919, S. 901. Nach einer etwas anderen Methode sind diese Rechnungen auch ausgeführt worden von J. E. LENNARD-JONES u. P. A. TAYLOR, Proc. Roy. Soc. London Bd. 109, S. 476. 1925; B. M. DENT, Phil. Mag. Bd. 8, S. 530. 1929.

² J. BIEMÜLLER, Göttinger Diss. 1926.

³ J. W. GIBBS, Connecticut Acad. III. New Haven 1876 u. 1878; Scient. Pap. Bd. 1, S. 55.

⁴ P. CURIE, Bull. Soc. Min. de France Bd. 8, S. 145. 1885; Œuvres S. 153; vgl. auch P. EHRENFEST, Ann. d. Phys. Bd. 48, S. 360. 1915.

⁵ G. WULFF, ZS. f. Krist. Bd. 34, S. 559. 1901. — Der Beweis von WULFF war noch unvollständig und wurde später von HILTON verbessert. H. HILTON, Zentralbl. f. Min. 1901, S. 753; Math. Crystallogr. Oxford 1903, S. 106; vgl. auch H. LIEBMANN, ZS. f. Krist. Bd. 53, S. 171. 1914.

Tabelle 33. Vergleich der berechneten Oberflächenenergie σ_{ber} mit der beobachteten σ_{beob} in dyn cm⁻¹.

Substanz	1	2	3
	σ_{ber} Kristall punkt- förmiger Ionen	σ_{ber} Kristall defor- mierbarer Ionen	σ_{beob} aus der Schmelze
NaCl . . .	150,2	86,7	66,5
NaBr . . .	118,7	69,3	49,0
NaJ . . .	95,9	50,7	—
KCl . . .	107,5	91,4	69,3
KBr . . .	99,6	67,6	48,4
KJ . . .	74,9	59,4	59,3

Hieraus würde es nach der WULFFSchen Konstruktion verständlich sein, daß die (011)-Ebene an der Begrenzung des Steinsalzkristalls nicht teilnehmen kann. BIEMÜLLER hat in der oben zitierten Arbeit für eine große Zahl von Grenzflächen die Oberflächenenergien berechnet und bestätigt, daß die Würfel­fläche (100) die bei weitem kleinste Oberflächenenergie hat.

EITEL¹ hat in ähnlicher Weise die Oberflächenenergien einiger Ebenen des Zinkblendekristalls, und KLOBE² einige des Flußspattyps untersucht. Wir geben in Tabelle 34 die von KLOBE erhaltenen Werte wieder.

Tabelle 34. Oberflächenenergie einiger Flächen vom Flußspatgitter in dyn cm^{-1} .

Fläche:	(110)	(211)	(310)	(321)	(332)	daher: (111)
CaF_2 . .	1019	2735	3141	1541	3608	< 1019
SrCl_2 . .	416	1257	1487	666	1686	< 416

YAMADA³ hat ein Verfahren angegeben, nach dem man beim Steinsalztyp die Energien der übrigen Flächen berechnen kann, wenn die (etwa nach BORN und STERN berechnete) Energie der Würfel­fläche bekannt ist. Beschränkt man sich zunächst auf solche Flächen, die die Würfelebene parallel zu einer Würfel­kante schneiden, so ist deren Energie gleich der einer Treppenfläche (vgl. Abb. 30),

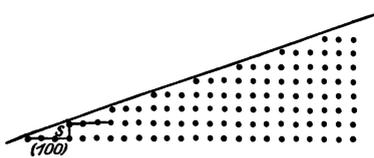


Abb. 30. Oberflächenenergie nach YAMADA.

deren Stufenhöhe gleich dem Durchmesser einer einatomigen Schicht und deren Stufenbreite gleich einem kleinen ganzzahligen Vielfachen davon ist. Man kann die Stufenenergie berechnen als die halbe Arbeit, die nötig ist, um ein ebenes Ionennetz längs einer Geraden zu trennen, und die gesamte Energie der Oberfläche zusammensetzen aus der bekannten Energie der Würfelebene und den Stufenenergien. Schneidet die Fläche, deren Energie zu berechnen ist, die Würfel­fläche längs einer beliebigen Geraden, so hat man entsprechend die Gerade durch einen rechtwinkligen Polygonzug zu ersetzen, und die Energie der neuen Stufen aus denen der alten und der Energie der einen Hälfte einer eindimensionalen Ionenreihe auf die andere zusammensetzen. YAMADA konnte auf diese Weise zeigen, daß für eine geringe Reichweite der Atomkräfte die Flächen, deren Stufen durch kleine ganze Zahlen bestimmt sind, von den anderen energetisch ausgezeichnet sind (Gesetz der rationalen Indizes). Dieselbe Methode läßt sich auch auf beliebige andere Kristalle übertragen. YAMADA glaubte, auch die Spaltbarkeit auf diesem Wege erklären zu können.

Gegen die statische Erklärung der Kristalltracht werden mit Recht starke Einwände erhoben. Vielleicht ist sie richtig für die Ausbildung der aller­kleinsten Kriställchen, bei denen die Oberflächenenergie im Verhältnis zur Volumenenergie in Betracht kommt. Das Weiterwachsen dieser kleinen Kristalle hängt aber von anderen Bedingungen ab. Vor allem ist zu berücksichtigen, daß die Lösung, aus der der Kristall sich bildet, gerade dort an Ionen oder Atomen verarmt, wo er rasch wächst. Wegen der endlichen Diffusionsgeschwindigkeit handelt es sich also um eine Art dynamisches Gleichgewicht zwischen dem Wachstumsbestreben des Kristalls und der Nachlieferung neuer Partikel aus der Flüssigkeit.

Um dies theoretisch zu fassen, wird man ein Maß für dieses Wachstumsbestreben suchen müssen. KOSSEL⁴ hat den Gedanken ausgesprochen, daß man

¹ W. EITEL, *Senckenbergiana* Bd. 2, S. 81. 1920.

² Privatmitteilung von A. SMEKAL.

³ M. YAMADA, *Phys. ZS.* Bd. 24, S. 364. 1923; Bd. 25, S. 52. 1924.

⁴ W. KOSSEL, *Göttinger Nachr.* 1927, S. 135; *Naturwissensch.* Bd. 18, S. 901. 1930. Vgl. dazu Kap. 5 (A. SMEKAL), Ziff. 7.

hierfür den Energiegewinn zu nehmen hat, den der Kristall durch Anlagerung eines Ions an eine Stelle seiner Oberfläche erfährt. Diese Energiebeträge sind sehr verschieden, je nachdem ob ein Ion sich an einer fertig oder halb ausgebildeten Netzebene bzw. an einer Kante oder an einer ein- oder ausspringenden Ecke anlagert. KOSSEL führt das am Beispiel des Steinsalzes aus, wobei er nur die elektrostatischen Kräfte nach dem Verfahren von MADELUNG berücksichtigt.

Er schreibt die Energiewerte in der Form $\Phi \frac{e^2}{d}$, wo d die Gitterkonstante ist, und gibt die Φ -Werte für verschiedene Anlagerungsflle an. Abb. 31 zeigt sein Resultat für die drei wichtigsten Anlagerungsflle. Am kleinsten (0,0662) ist die Energie, die bei Anlagerung an einer fertigen Netzebene frei wird, einen etwa dreimal so großen Energiebetrag (0,1807) erhält man durch Weiterbau einer schon halb ausgebildeten Netzebene, und noch viel größer (0,8738) ist der Energiewert beim Weiterbau einer halbausgebildeten Kette, die den Abschluß der halben Netzebene bildet. Den letzteren Fall kann man auch charakterisieren als Ausfllung einer einspringenden Ecke. Er hat zwei wichtige Eigenschaften: 1. ist er reproduzierbar, d. h. die Konfiguration bleibt nach der Anlagerung dieselbe wie vorher, 2. ist der Energiewert der Anlagerung genau die Hälfte der früher mit φ_0 bezeichneten Loslsungsarbeit eines Ions aus dem Innern eines Gitters (denn der in Abb. 31 gezeichnete Block läßt sich durch einen genau gleich großen zum Vollgitter ergänzen) oder, was dasselbe ist, gleich der Gitterenergie¹ pro Ion. Nimmt man nun an, daß die Anlagerung vorzugsweise dort erfolgt, wo am meisten Energie gewonnen wird, so sieht man, daß zunächst alle Halbketten zu Vollketten auswachsen werden, dann alle Halbebenen zu Vollebenen, und daß sich zuletzt erst an eine fertige Netzebene ein neues Teilchen anlagern wird. So versteht man, daß ein Kristall ebene Grenzflächen auszubilden sucht. Weiter ergibt sich, daß beim Steinsalz z. B. die Netzebene (110) gar nicht als Grenzfläche selbst auftreten wird, sondern, wie Abb. 32 zeigt, eine solche Grenzfläche in Wirklichkeit aus ein- und ausspringenden Kanten besteht, die von Wrfflchen gebildet werden. Die dadurch erzeugte Streifung ist tatsächlich beobachtet worden². Durch diese Betrachtungen scheint ein wesentlicher Beitrag zum Verständnis der Kristalltracht geliefert zu sein, doch fehlen noch die Ausführungen für Einzelheiten.

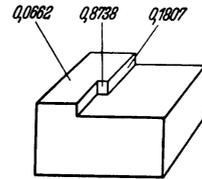


Abb. 31. Anlagerung eines Ions an einen Halbkristall nach KOSSEL.

Abb. 32 zeigt die (110)-Ebene von NaCl. Die Abbildung zeigt eine perspektivische Darstellung der (110)-Ebene eines NaCl-Kristalls. Die Ebene ist als eine Kette von abwechselnd ein- und ausspringenden Kanten dargestellt, die durch Wrfflchen gebildet werden. Die Kanten sind durch gestrichelte Linien markiert, die die Ebenen (110) und (110) darstellen.

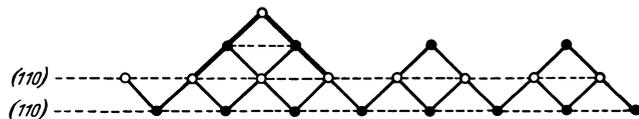


Abb. 32. Die (110)-Ebene von NaCl.

Die dadurch erzeugte Streifung ist tatsächlich beobachtet worden². Durch diese Betrachtungen scheint ein wesentlicher Beitrag zum Verständnis der Kristalltracht geliefert zu sein, doch fehlen noch die Ausführungen für Einzelheiten.

55. **Zerreißfestigkeit und Mosaikstruktur.** Die Definition der Oberflächenenergie als die bei der Teilung eines Kristalls längs einer Fläche in zwei Stücke geleistete Arbeit legt den Gedanken nahe, daß dieselbe Größe σ auch für die *Zerreißfestigkeit* maßgebend ist³. Jedoch gibt es keinen direkten einfachen Zusammenhang. Man sieht dies schon an dem denkbar einfachsten Modell: Ein Teilchen sei an eine Gleichgewichtslage gebunden mit einer vom Abstände r abhängigen potentiellen Energie $\varphi(r)$, die durch Abb. 33 dargestellt sei. Sie habe

¹ Die Zahlenwerte beziehen sich natürlich nur auf den elektrostatischen Anteil.

² K. SPANGENBERG, ZS. f. Krist. Bd. 59, S. 375 u. 383. 1924.

³ über den Zusammenhang der Oberflächenenergie mit der Zerreißfestigkeit der festen Körper s. A. A. GRIFFITH, Phil. Trans.(A) Bd. 221, S. 163. 1920; M. POLANYI, ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 323. 1921; A. SMEKAL, Naturwissensch. Bd. 10, S. 799. 1922 (vgl. auch Ziff. 55).

ein Minimum bei $r = r_0$ und gehe über einen Wendepunkt bei $r = r_w$ asymptotisch gegen die r -Achse. Wir denken uns außerdem an dem Teilchen eine konstante Kraft K angreifen, die es aus dem Gleichgewicht zu entfernen sucht. Dann ist die gesamte potentielle Energie

$$\psi(r) = \varphi(r) - Kr \quad \text{mit } K > 0. \tag{6}$$

Das verschobene Gleichgewicht wird bestimmt durch die Gleichung

$$\psi'(r) = \varphi'(r) - K = 0, \tag{7}$$

die aussagt, daß die äußere Kraft der inneren das Gleichgewicht hält. Die Kurve $\varphi'(r)$ ist gestrichelt in Abb. 33 eingezeichnet; sie geht durch Null beim ungestörten Gleichgewicht $r = r_0$ und hat ein Maximum beim Wendepunkt $r = r_w$. Wegen $K > 0$ hat die Gleichung (7) nur Lösungen, wenn K kleiner ist als das Maximum von $\varphi'(r)$, das am Wendepunkt von φ bei $r = r_w$ liegt, wo

$$\varphi''(r_w) = 0 \tag{8}$$

ist; dieses Maximum ist die „Zerreißfestigkeit“ der Bindung:

$$K_Z = \varphi'(r_w). \tag{9}$$

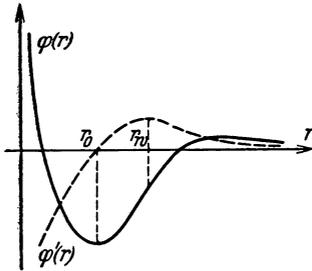


Abb. 33. Verlauf des Potentials und seiner Ableitung.

Die Bindungsenergie $W = \varphi(r_0)$ wäre das Analogon zur Oberflächenenergie; man sieht, daß zwischen W und $K_Z = \varphi'(r_w)$ keine direkte Beziehung besteht. Der Unterschied hängt ganz vom Verlauf von $\varphi(r)$ zwischen r_0 und r_w ab.

Um die Verhältnisse beim Kristall zu übersehen, wird man zunächst die *lineare Kette* betrachten. Wir nehmen jetzt an, daß der erste Punkt (1) der Kette an einen festen Punkt (0) mit derselben potentiellen Energie $\varphi(r)$ gebunden ist, wie die Punkte der Kette untereinander; der letzte Punkt (N) werde von einer konstanten Kraft K angegriffen, die die Kette zu verlängern strebt. Dann ist die gesamte potentielle Energie

$$\Psi = \varphi(x_1) + \varphi(x_2 - x_1) + \varphi(x_3 - x_2) + \dots + \varphi(x_N - x_{N-1}) - Kx_N. \tag{10}$$

Die Gleichgewichtsbedingungen lauten

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial x_1} &= \varphi'(x_1) - \varphi'(x_2 - x_1) = 0, \\ \frac{\partial \Psi}{\partial x_2} &= \varphi'(x_2 - x_1) - \varphi'(x_3 - x_2) = 0, \\ &\dots \\ \frac{\partial \Psi}{\partial x_N} &= \varphi'(x_N - x_{N-1}) - K = 0. \end{aligned} \right\} \tag{11}$$

Man sieht, daß die homogene Verzerrung, bei der alle Abstände gleich sind, eine Lösung von (11) ist,

$$x_1 = x_2 - x_1 = x_3 - x_2 = \dots = x_N - x_{N-1} = r. \tag{12}$$

Der Abstand r muß dann der letzten Gleichung $\varphi'(r) = K$ genügen. Man kommt also auf die Bedingung (7) für die Festigkeit des einzelnen Kettengliedes zurück und erhält als Zerreißfestigkeit der Kette den Wert (9) des einzelnen Kettengliedes.

Wenn die Voraussetzung, daß nur Nachbarpunkte aufeinander wirken, nicht erfüllt ist, so bleiben die Überlegungen im wesentlichen dieselben. Man führt von vornherein die homogene Deformation ein und bekommt dann die

Gesamtenergie als Funktion des Nachbarabstandes r , $\Phi(r)$; die Zerreißfestigkeit ist gegeben durch das Maximum von $\Phi'(r)$.

Diese Betrachtung kann man ohne weiteres auf einen *Kristall mit kubischer Symmetrie* für den Fall übertragen, daß man eine *allseitige Dilatation* betrachtet. Benutzen wir insbesondere den Ansatz $\varphi(r) = -\frac{e^2}{r} + \frac{b}{r^n}$ für die potentielle Energie, so erhält man für das ganze Gitter einwertiger Ionen im Dehnungszustand, bei dem die Gitterkonstante den Wert r hat,

$$\Phi = -\frac{\alpha e^2}{r} + \frac{B}{r^n} = -\frac{\alpha e^2}{r} \left(1 - \frac{1}{n} \left(\frac{r_0}{r}\right)^{n-1}\right), \quad (13)$$

wo r_0 die Gitterkonstante des unverzerrten Zustandes ist, die der Gleichung $\Phi'(r_0) = 0$ genügt. Der Wendepunkt von $\Phi(r)$ liegt da, wo

$$\Phi''(r) = -\frac{\alpha e^2}{r^3} \left(2 - (n+1) \left(\frac{r_0}{r}\right)^{n-1}\right) = 0 \quad (14)$$

ist, also bei

$$r_w = r_0 \sqrt[n-1]{\frac{n+1}{2}}. \quad (15)$$

Die Zerreißfestigkeit ist der Wert von

$$\Phi'(r) = \frac{\alpha e^2}{r^2} \left(1 - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{n-1}\right), \quad (16)$$

an der Stelle $r = r_w$

$$K_Z = \Phi'(r_w) = \frac{\alpha e^2}{r_w^2} \frac{n-1}{n+1} = \frac{\alpha e^2}{r_0^2} \frac{n-1}{n+1} \cdot \left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{2}{n-1}}. \quad (17)$$

Dies ist die an einem Ion angreifende Kraft im Augenblicke des Reißens. Man mißt aber die Zerreißfestigkeit gewöhnlich durch eine Spannung Z (Kraft/Flächen-einheit), die man aus K_Z durch Division durch r_0^2 erhält:

$$Z = \frac{\alpha e^2}{r_0^4} \cdot \frac{n-1}{n+1} \cdot \left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{2}{n-1}}. \quad (18)$$

Für ein Gitter vom NaCl-Typ ist die MADELUNGSche Zahl/Ion, auf den krztsten Gitterabstand bezogen, nach Tabelle 13 $\alpha = \frac{1}{2} \cdot 1,748$. Setzt man ferner $n = 9$, so wird

$$Z = \frac{1,06 \cdot 10^{-19}}{r_0^4} \text{ dyn cm}^{-2}. \quad (19)$$

Für NaCl mit $r_0 = 2,812 \cdot 10^{-8}$ cm ist dann

$$Z = 17 \cdot 10^{10} \text{ dyn cm}^{-2}. \quad (20)$$

Gewöhnlich beansprucht man einen Körper jedoch nicht durch allseitige gleichförmige Dehnung, sondern durch einseitigen Zug. Für kubische Kristalle, die parallel zu einer Würfelkante gedehnt werden, kann man wieder dieselben Überlegungen durchführen, wenn man die Querkontraktion vernachlässigt. Man hat dann für die Gitterkonstante r die Länge der durch Zug vergroerten Würfelkante zu nehmen. Dasselbe gilt sogar dann noch, wenn man die Querkontraktion in Rechnung setzt. Ist a die Gitterkonstante in der Längsrichtung, b die Gitterkonstante in der Querrichtung, so liefert die Bedingung, daß in dieser Richtung das Gitter spannungsfrei sein soll, eine Gleichung, aus der b als Funktion von a berechnet werden kann; die Gitterenergie, die vorher eine Funktion von a und b war, kann jetzt durch a allein ausgedrückt werden. Diese Rechnung ist von ZWICKY¹ für das Steinsalzgitter unter Berücksichtigung der COULOMBSchen und der Abstoßungskräfte von der Art $\frac{\text{konst.}}{r^n}$ ausgeführt worden. Sein Resultat war

$$Z = 2 \cdot 10^{10} \text{ dyn cm}^{-2}. \quad (21)$$

¹ F. ZWICKY, Phys. ZS. Bd. 24, S. 131. 1923.

Die durch Experimente am Steinsalz gefundenen Werte liegen in einer ganz anderen Größenordnung; sie sind etwa 400mal kleiner als die berechneten.

Nach BURGSMÜLLER¹ hat die Zerreißfestigkeit reiner synthetischer Steinsalzkristalle für Zug senkrecht zur Würfelebene bei 40° C ein Minimum und beträgt dort etwa $2 \cdot 10^7$ dyn cm⁻². Die Frage, warum die einfache Theorie der Zerreißfestigkeit so kraß versagt, läßt sich wohl am einfachsten schon bei der linearen Kette durch den Hinweis beantworten, daß dabei die Voraussetzung gemacht worden ist, daß alle Kettenglieder gleich stark seien. Ist das nicht der Fall, so zerreißt die Kette dort, wo sie am schwächsten ist. Beim Kristall gibt es die verschiedensten Ursachen dafür, daß einzelne Stellen schwächer sind: Kleine Unregelmäßigkeiten beim Erstarren, winzige Spalte oder Risse, eingesprengte Fremdatome und schließlich die Schwingungen infolge der Wärmebewegung, die nach der Quantentheorie auch beim absoluten Nullpunkt nicht aufhören.

Aber auch ohne diese Annahme kann man einsehen, daß unsere Behandlung der Kette keineswegs so zwingend ist, wie es den Anschein hat. Denken wir uns nämlich, daß der letzte Punkt x_N der Kette an einen festen Punkt $x = l$ mit derselben Kohäsionsenergie gebunden ist, durch die die Kettenglieder alle zusammengehalten werden; dann ist die letzte Gleichung des Systems (11) zu ersetzen durch

$$\varphi'(x_N - x_{N-1}) - \varphi'(l - x_N) = 0. \quad (21)$$

Wenn nun l allmählich vergrößert wird, so wird es zunächst nur die oben berücksichtigte homogene Verzerrung der Gleichgewichtslage geben. Sobald aber l die Länge l_0 der ungespannten Kette um wesentlich mehr als die ursprüngliche Gitterkonstante r_0 übertrifft, so gibt es eine große Anzahl (N) anderer Gleichgewichtslagen mit tieferer Energie: nämlich solche, bei denen die Kette an irgendeiner Stelle zerrissen ist. Tritt der Bruch zwischen x_K und x_{K+1} ein, so kann man in den Gleichungen (11) $\varphi'(x_{K+1} - x_K)$ streichen; denn bei großem $x_{K+1} - x_K$ verschwindet die Kohäsionskraft zwischen den beiden Punkten x_K und x_{K+1} . Die Gleichungen (11) zerfallen dann in zwei unabhängige Reihen, von denen die erste mit $\varphi'(x_K - x_{K-1}) = 0$ aufhört und die zweite mit $\varphi'(x_{K+2} - x_{K+1}) = 0$ anfängt. Daher ist in beiden der Abstand zweier Nachbarpartikel gleich den ursprünglichen r_0 . Die Gesamtenergie ist also

$$\Phi_0 = N \varphi(r_0). \quad (22)$$

Dagegen ist die Energie der unzerrienen Kette der Länge 1

$$\Phi = (N + 1) \varphi(r) \quad \text{mit} \quad r = \frac{l}{N + 1}. \quad (23)$$

Da nun $\varphi(r)$ größer als $\varphi(r_0)$ ist, so wird für große N auch Φ größer Φ_0 sein.

Gibt man also nicht die Dehnungskraft, sondern die Gesamtdeformation (l) vor, so hat die gesamte Energie zwar für die homogene Verzerrung ein Minimum, solange die früher berechnete ideale Zerreißgrenze nicht überschritten wird; aber dieses Minimum ist nicht absolut, sondern nur relativ, denn es gibt N andere Zustände, entsprechend den N Möglichkeiten der Stellen des Bruches, bei denen zur selben Gesamtdehnung eine kleinere Energie gehört.

Ein relatives Minimum der potentiellen Energie ist im Sinne der klassischen Mechanik stabil zu nennen, wenn das System bei hinreichend kleinen Störungen harmonische Schwingungen ausführt. Aber dieses Stabilitätskriterium ist für die physikalische Festigkeitsfrage wertlos, denn infolge der thermischen Bewegung sind immer Oszillationen mit allen möglichen Amplituden vorhanden; und wenn auch große Ausschläge nach dem BOLTZMANNschen Gesetz relativ selten sind, so

¹ W. BURGSMÜLLER, ZS. f. Phys. Bd. 80, S. 299. 1933.

kommen sie doch vor und werden immer zu einem Umschlagen in die stabilere Konfiguration führen. Ja sogar beim absoluten Nullpunkt der Temperatur bestehen nach der Quantentheorie noch Nullpunktsschwingungen mit statistischer Verteilung der Amplitude. Es ist also strenggenommen nur eine Frage der Zeit, daß jeder makroskopisch gezernte Kristall reißt; allerdings werden bei geringen Dehnungen diese Zeiten enorm groß sein. Die Zerreißfestigkeit wird also durch jene Dehnung zu definieren sein, bei der der Bruch innerhalb der Beobachtungszeit erfolgt. Diese für die lineare Kette geltende Betrachtung wird bei räumlichen Gittern dadurch komplizierter, daß hier nicht nur eine Dehnungsfestigkeit, sondern auch eine Gleitungs- oder Scherungsfestigkeit in Betracht kommt. Die meisten Kristalle besitzen *Gleitebenen* und *Gleitrichtungen*, in denen die Scherungsfestigkeit sehr gering ist, so daß man ohne Zerstörung des Zusammenhalts der Substanz ein Stück des Kristalls verschieben kann¹. Durch Gleitungen wird das Gefüge eines Einkristalls zerstört, und es entsteht ein Konglomerat verschieden orientierter Einzelkristllchen, die durch ihre Lagen die Schiebungsmglichkeiten gegenseitig sperren.

Man sieht aus diesen qualitativen Überlegungen, daß die Festigkeitserscheinungen außerordentlich mannigfaltig und verwickelt sein werden; das zeigt auch die darüber vorhandene Literatur. Es ist der Gebrauch entstanden, die Beschreibung dieser und ähnlicher theoretisch noch nicht geklärter Erscheinungen als eine Lehre vom „Realkristall“ der Theorie des „Idealkristalls“, wie er im voranstehenden entwickelt ist, gegenüberzustellen. In diesem Handbuch² wird diese Unterscheidung in dem Sinne gebraucht, daß die Lehre vom Realkristall die „strukturempfindlichen Eigenschaften“ (wie Festigkeit, Plastizität, Selbstdiffusion u. dgl.) betrifft. Bei diesen spielen zweifellos nach SMEKAL *Kristallbaufehler* eine große Rolle; SMEKAL spricht von der *Mosaik- oder Blockstruktur* der Kristalle. Ob der chemisch reine Kristall von solchen frei ist, ist wohl noch nicht endgültig entschieden. Die wirklichen Kristalle sind stets durch Beimengungen verunreinigt.

ber die Ergebnisse der Festigkeitsversuche und ihre Deutung wird im Artikel von SMEKAL (Abschnitt III B) berichtet. Für die Gittertheorie ist der wesentlichste Punkt der, daß man durch geeignete Versuchsanordnung zu dem Schlusse gelangt, daß die kleinsten fehlerfreien Blöcke, aus denen sich ein makroskopischer Kristall zusammensetzt, eine Festigkeit von der Größenordnung der theoretisch berechneten haben³. Die ersten Versuche in dieser Richtung stammen von JOFFÉ und seiner Schule⁴; doch sind ihre Ergebnisse nicht so einfach zu

¹ Von anderen endlichen Deformationen, die manche Kristalle zulassen, wie Umklappung, soll hier nicht die Rede sein.

² Vgl. ds. Handb. Art. von A. SMEKAL. Die Verfasser dieses Artikels sind der Meinung, daß diese praktisch nützliche Unterscheidung nicht zu der Ansicht führen sollte, die Ansätze der Idealtheorie über Kräfte und Dynamik der Bausteine des Gitters reichen nicht zur Erklärung der Eigenschaften der Realkristalle aus, sondern es müsse noch etwas prinzipiell Neues hinzukommen. Natürlich sind die Hypothesen der Gittertheorie in quantitativer Hinsicht ständig verbesserungsbedürftig; aber grundsätzlich sollten sie alles Wesentliche des Gitterbaues enthalten. Nur gibt es Probleme, die heute noch nicht lösbar sind, entweder weil die mathematische Theorie noch zu unvollkommen ist oder weil unübersichtliche äußere Bedingungen vorliegen. Letzteres ist in höchstem Maße bei der Entstehung eines Kristalles der Fall; man muß sich daher vorläufig nach SMEKAL mit der Feststellung begnügen, daß dabei Fehlstellen auftreten, und empirisch deren Gesetzmäßigkeiten untersuchen.

³ Als theoretische Vermutung zuerst formuliert von A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 27, S. 837. 1926; ZS. f. techn. Phys. Bd. 7, S. 535. 1926.

⁴ A. JOFFÉ, M. W. KIRPITSCHewa u. M. A. LEWITZKY, ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 286. 1924. Ihre Ergebnisse werden von EWALD und POLANYI bezweifelt: ZS. f. Phys. Bd. 28, S. 29. 1924; Bd. 31, S. 746. 1924; A. JOFFÉ u. M. A. LEWITZKY, ebenda Bd. 31, S. 576. 1924; ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 442. 1926; s. auch H. MLLER, Phys. ZS. Bd. 25, S. 223. 1925.

deuten, wie die Verfasser annahmen. Neuerdings sind auch SMEKAL und seine Mitarbeiter¹ zu den gleichen Folgerungen gelangt. Die Schwierigkeit beruht darauf, daß Ionenkristalle außer bei sehr tiefen Temperaturen (und Metallkristalle immer) plastisch sind, d. h. bleibende Formänderungen erfahren, die noch dazu mit *Verfestigung* verbunden sind.

Es liegen auch Ansätze vor, die geringe „technische“ Festigkeit dadurch rechnerisch zu erfassen, daß man, wie wir es oben für eine lineare Kette angedeutet haben, den Energiewert bei einer homogenen Verzerrung der unverletzten Substanz vergleicht mit dem Energiewert einer von Sprüngen durchsetzten. GRIFFITH², POLANYI³, SMEKAL⁴ und ANTONOFF⁵ haben dabei zur Vereinfachung die Substanz als kontinuierliches Elastikum angenommen und die zur Bildung von Spalten aufzuwendende Energie mit Hilfe der Oberflächenspannung ausgedrückt. Wird die elastische Substanz gedehnt, so erreicht man einen Zustand, bei dem die Energie unstetig dadurch verkleinert werden kann, daß sich kleine Spalte unter Freiwerden von Oberflächenenergie bis zum Bruch vergrößern. Tatsächlich scheint dies ein rationeller Weg zu sein, um die „technische“ Festigkeit theoretisch zu behandeln.

In engem Zusammenhang mit diesen Festigkeitsuntersuchungen steht eine Behauptung, die zuerst ZWICKY⁶ ausgesprochen hat: Die ideale gitterförmige Lagerung der Gitterteilchen soll (auch beim absoluten Nullpunkt) rein statisch nicht die stabile Konfiguration des unverzerrten Kristalls sein; sondern es sollen sich von selbst *sekundäre Perioden* ausbilden derart, daß für gewisse Richtungen nach etwa 20 bis 30 Netzebenen eine Netzebene dichter mit Ionen besetzt ist als die übrigen. ZWICKY spricht von *sekundärer Struktur*. Die erste Behauptung ZWICKYS, der solche sekundären Strukturen für Zentralkräfte ableiten wollte (COULOMBSche und Abstoßungskräfte), sind zweifellos falsch. Später hat er dann die Polarisierbarkeit der Ionen berücksichtigt⁷. Wir haben ja oben (Ziff. 50) gesehen, daß man mit Hilfe der Polarisierbarkeit die Entstehung von Schichtgittern erklären kann, bei denen immer verschiedene Netzebenenabstände in einer gewissen Periodizität einander folgen. ZWICKY glaubte in ähnlicher Weise auch das Vorkommen längerer Perioden ableiten zu können. Doch sind seine Rechnungen anfechtbar und von OROWAN⁸ widerlegt worden. ZWICKY hat aber jedenfalls das Verdienst, auf die Wichtigkeit dieser sekundären Strukturen hingewiesen und die Experimentalforschung angeregt zu haben⁹.

VIII. Elektromagnetische Gitterwellen.

56. Allgemeine Fragestellung. Die in Abschn. III behandelte Optik der Kristalle war eine eigenartige Vermengung von Molekular- und Kontinuumsphysik. Es wurde schon dort darauf hingewiesen, daß sie einer strengen Begründung auf rein atomistischer Grundlage bedarf. Man berechnete dort auf

¹ Literatur s. im Artikel von A. SMEKAL, Abschnitt III B.

² A. A. GRIFFITH, Phil. Trans. (A) Bd. 221, S. 163. 1920.

³ M. POLANYI, ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 323. 1921.

⁴ A. SMEKAL, Naturwissensch. Bd. 10, S. 799. 1922.

⁵ G. M. ANTONOFF, Phil. Mag. Bd. 10, S. 62. 1922.

⁶ F. ZWICKY, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 15, S. 253, 816. 1929; Bd. 16, S. 211. 1930; Bd. 17, S. 524. 1931; Phys. Rev. Bd. 35, S. 283. 1930. Siehe hierzu auch die kritische Stellungnahme von A. SMEKAL in seinem Artikel, Ziff. 5.

⁷ F. ZWICKY, Helv. Phys. Acta Bd. 3, S. 269. 1930; Bd. 4, S. 49. 1931.

⁸ E. OROWAN, ZS. f. Phys. Bd. 79, S. 573. 1932.

⁹ A. GOETZ, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 16, S. 99. 1930.

gittertheoretischem Wege die in den MAXWELLSchen Gleichungen vorkommenden Materialkonstanten (dielektrischer Tensor) und wandte dann die für ein kontinuierliches Dielektrikum gültigen MAXWELLSchen Gleichungen an. Vom strengen Standpunkte der Gittertheorie aus hat man folgendes Problem: Die Partikel des Gitters sind absorbierende und emittierende Zentren, die durch das Vakuum getrennt sind. Fällt eine elektromagnetische Welle auf dieses System auf, so werden die mit den Partikeln verbundenen Resonatoren zu Schwingungen angeregt und strahlen Kugelwellen aus. Diese interferieren miteinander, und das resultierende Feld ihrer Superposition beeinflußt seinerseits die Resonator-schwingungen. Zu zeigen ist, daß hierdurch im Mittel ein elektromagnetisches Feld entsteht, das durch dieselben Gesetze beschrieben wird, die wir in Abschn. III angewandt haben. Es sollen also, kurz gesagt, aus den MAXWELLSchen Gleichungen im Vakuum die MAXWELLSchen Gleichungen in einem Dielektrikum abgeleitet werden mit Hilfe der Vorstellungen, daß das Dielektrikum ein Resonatoren-gitter ist.

Es handelt sich hierbei um die Berechnung von elektromagnetischen Feldern, die sich in einem Gitter ausbreiten, und um die Kopplung dieser Felder mit den Gitterresonatoren. Die hierzu gehörige mathematische Theorie ist eine Verallgemeinerung der elektrostatischen Gittertheorie, die wir in Abschn. V behandelt haben. Der Unterschied besteht in der Berücksichtigung der zeitlichen neben der räumlichen Periodizität der Felder und der damit verbundenen endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit. Bevor wir diesen Gedanken durchführen, seien einige Worte über seine Entwicklung gesagt.

Der erste Versuch, das Verhalten der Dielektrika durch die Wechselwirkung von Atomen zu erklären, geht auf eine Arbeit von LORENTZ¹ aus dem Jahre 1879 zurück, die noch auf dem Boden der HELMHOLTZschen Fernwirkungstheorie steht. Später hat LORENTZ dieselben Gedanken mit der MAXWELLSchen Feldtheorie dargestellt. Nahe verwandt damit ist eine Theorie von PLANCK². Das wichtigste Resultat dieser Untersuchungen ist der Satz, daß die von allen Partikeln auf eine ausgeübte elektrische Kraft pro Ladungseinheit nicht gleich der mittleren (optischen) Feldstärke \mathcal{E} , sondern gleich $\mathcal{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}$ ist, wo \mathfrak{P} das elektrische Moment der Volumeneinheit bedeutet. Man denkt sich den Aufpunkt von einer Kugel umgeben und nimmt an, daß die innerhalb derselben befindlichen Partikel im Mittel keine Wirkung auf das Zentrum ausüben; die außerhalb befindlichen Partikel aber ersetzt man durch ein Kontinuum vom Moment \mathfrak{P} , und es ist leicht zu zeigen, daß dieses auf die im Kugelmittelpunkt befindliche Einheitsladung die Kraft $\frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}$ ausübt. Die Ableitung dieser Zusatzkraft mit strengeren Methoden und ihre Verallgemeinerung bildet den Hauptinhalt der im folgenden aufgezählten Abhandlungen.

Auf die Wichtigkeit der streng atomistischen Auffassung haben gelegentlich v. LAUE³ und VOIGT⁴ hingewiesen. Die erste Arbeit, die den alten LORENTZschen Gedanken in moderner Form neu aufnahm, ist die Dissertation von EWALD⁵ vom Jahre 1912, die eine strenge Lösung für rhombische Gitter gibt und auf die wir unten zurückkommen. Von da an setzte ein größeres Interesse für die atomistische Auffassung der Wellenfortpflanzung ein.

¹ H. A. LORENTZ, Verh. d. K. Akad. v. Wet. Amsterdam Bd. 18. 1879.

² M. PLANCK, Berl. Ber. Bd. 24, S. 470. 1902.

³ M. v. LAUE, Ann. d. Phys. Bd. 18, S. 550. 1905.

⁴ W. VOIGT, Phys. ZS. Bd. 8, S. 841. 1907.

⁵ P. P. EWALD, Diss. München 1912; Intern. Congr. of Mathem. Cambridge 1912.

ESMARCH¹, NATANSON², BOTHE³, OSEEN⁵, LUNDBLAD⁴, FAXÉN⁶ behandeln isotrope Körper, wobei sie besonders den Übergang einer Welle aus dem Vakuum in das dispergierende Medium (Reflexion und Brechung) verfolgen. OSEEN zeigte, daß die von den Elektronenschwingungen herrührenden Wellen sich so in zwei Teile zerlegen lassen, daß der eine Teil im Innern des Körpers die einfallende Welle gerade aufhebt, während der zweite Teil die reflektierte und die gebrochene Welle erzeugt; zu demselben Resultat kam EWALD vom Standpunkt der Gittertheorie aus. (Dieser sog. *Auslöschungssatz* von OSEEN und EWALD wurde übrigens schon vor OSEEN von BOTHE⁷ ausgesprochen.)

Einen Übergang von diesen Untersuchungen der isotropen Medien zur Gittertheorie der Kristalle bildet eine Arbeit von HAVELOCK⁸; dieser nimmt an, daß der kugelförmige Hohlraum der LORENTZschen Theorie in einem Kristall durch einen anders geformten, in erster Näherung ein Ellipsoid, zu ersetzen ist, derart, daß die Wirkung der im Innern befindlichen Partikel auf den Aufpunkt sich im Mittel aufhebt. Auf diesem Wege kann er die Doppelbrechung ableiten und durch die Exzentrizität des Ellipsoids ausdrücken, ohne daß es ihm gelingt, diese mit anderen physikalischen Eigenschaften des Gitters in Verbindung zu bringen. Letzteres gilt auch von der Theorie der Doppelbrechung von LANGEVIN⁹, der diese einfach dadurch gewinnt, daß er jede (isolierte) Molekel als anisotrop annimmt. Das Hauptresultat dieser beiden Arbeiten ist der Nachweis, daß eine gewisse einfache Kombination der Hauptbrechungsindizes eine von der Wellenlänge unabhängige Konstante ist. Die eigentlichen gittertheoretischen Arbeiten verfolgen in erster Linie zwei Ziele: die strenge Begründung der LORENTZschen Zusatzkraft $\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$ bzw. ihrer Verallgemeinerung und die Ableitung der Doppelbrechung als Wirkung der Gitterstruktur.

Die älteste dieser Arbeiten ist wohl die von Lord RAYLEIGH¹⁰, die hauptsächlich das erstgenannte Ziel verfolgt.

Er betrachtet die Fortpflanzung von Wellen in einem Medium, in dem „Hindernisse“, d. h. Kugeln oder unendlich lange, parallele Zylinder von abweichenden Eigenschaften, gitterartig verteilt sind. Dabei beschränkt er sich auf unendlich lange Wellen, d. h. auf die Potentialgleichung $\Delta\varphi = 0$. An diese Arbeit knüpft eine Abhandlung von HAVELOCK¹¹ an, der in formaler Weise eine Dispersionsformel erhält, indem er die für das zusammengesetzte Medium gefundene Dielektrizitätskonstante als Funktion der Wellenlänge gemäß der CAUCHYschen Formel ansetzt. Die eigentliche Lösung des RAYLEIGHschen Problems für endliche Wellen gelang KASTERIN¹²; er fand ein Integral der Wellengleichung $\Delta\varphi + k^2\varphi = 0$, das die Grenzbedingungen an den Hindernissen erfüllt und eine ebene Welle darstellt.

Im folgenden werden an Stelle der Hindernisse die Partikel des Gitters treten, die wegen ihrer Ladung als Dipole wirken. Der Übergang von den Arbeiten

¹ W. ESMARCH, Ann. d. Phys. Bd. 42, S. 1257. 1913.

² L. NATANSON, Krakauer Anzeiger (Bull. intern.) (A) 1914, S. 1, 335; 1916, S. 221.

³ W. BOTHE, Diss. Berlin 1914; Ann. d. Phys. Bd. 64, S. 693. 1921.

⁴ C. W. OSEEN, Ann. d. Phys. Bd. 48, S. 1. 1915; Phys. ZS. Bd. 16, S. 404. 1915.

⁵ R. LUNDBLAD, Untersuchungen über die Optik der dispergierenden Medien vom molekulartheoretischen Standpunkt. Upsala 1920.

⁶ H. FAXÉN, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 218. 1920.

⁷ W. BOTHE, Diss. Berlin 1914; Ann. d. Phys. Bd. 64, S. 693. 1921.

⁸ T. H. HAVELOCK, Proc. Roy. Soc. London Bd. 77, S. 170. 1906.

⁹ P. LANGEVIN, Le Radium Bd. 7. 1910.

¹⁰ Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. Bd. 23, S. 481. 1892; Scient. Pap. (Cambridge) Bd. 4, Nr. 200, S. 19. 1903.

¹¹ T. H. HAVELOCK, Proc. Roy. Soc. London Bd. 77, S. 170. 1906; Bd. 80, S. 28. 1907.

¹² N. KASTERIN, Lorentz-Jubelband u. Proc. Amsterdam 1897/98, S. 460.

RAYLEIGHS und KASTERINS zu der hier behandelten Gittertheorie wird durch die Bemerkung hergestellt, daß die Beeinflussung einer ebenen Welle durch ein kleines kugelförmiges Hindernis in erster Näherung durch eine von dem Hindernis ausgehende Dipolwelle beschrieben werden kann.

Die schon genannte Arbeit von EWALD behandelt die Fortpflanzung einer ebenen Welle in einem rhombischen Dipolgitter¹. Dabei wird nicht wie in der gewöhnlichen Dispersionstheorie zwischen der einfallenden, erregenden Welle und den erzwungenen Schwingungen der Resonatoren unterschieden, sondern der Vorgang des Fortschreitens einer elektromagnetischen Störung, bei der die Dipole gleichphasig mit dem Feld im Vakuum schwingen, wird als Einheit aufgefaßt; es handelt sich nicht um erzwungene, sondern um freie Schwingungen des aus Feld und eingelagerten Dipolen bestehenden Systems (s. Ziff. 57 bis 60). Die Anregung dieser Schwingungen durch eine von außen auf den Kristall auffallende Welle führt auf das Problem der Reflexion und Brechung; auch diese hat EWALD² vom Standpunkte der Gittertheorie aus entwickelt (s. Ziff. 61). Seine Formeln gelten für beliebige Wellenlängen, also auch im Gebiet der Röntgenstrahlen; hierdurch wurde EWALD³ auf eine Vertiefung der LAUESchen Theorie der Röntgeninterferenzen geführt (s. Ziff. 62). Die hieraus folgenden kleinen Abweichungen vom BRAGG'schen Reflexionsgesetz⁴ sind durch die Erfahrung bestätigt worden⁵.

Die EWALD'schen Resultate wurden von HILBERT in seinen Vorlesungen in eine mathematisch durchsichtige Form gebracht und von BORN⁶ der allgemeinen Gittertheorie eingeordnet.

57. Der HERTZsche Vektor einer ebenen Welle. Die bei schnellen Schwingungen von den geladenen Gitterpartikeln ausgehenden elektromagnetischen Wellen kann man so berechnen, als rührten sie von Dipolen her. Das Gitter der ruhenden Ladungen trägt nichts zu den bei Schwingungen auftretenden, zeitlich veränderlichen Feldern bei. Das Feld des Dipolgitters läßt sich aus dem HERTZ'schen Vektor \mathfrak{J} ableiten vermöge der Formeln⁷

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{E} &= \text{grad div } \mathfrak{J} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{J}}{\partial t^2}, \\ \mathfrak{H} &= \frac{1}{c} \text{rot } \frac{\partial \mathfrak{J}}{\partial t}. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

\mathfrak{J} genügt der Wellengleichung

$$\Delta \mathfrak{J} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{J}}{\partial t^2} = 0. \quad (2)$$

Das direkte Verfahren zur Lösung unseres Problems würde darin bestehen, daß man zunächst diejenige Lösung von (2) sucht, die einer Kugelwelle entspricht und dann diese Wellen summiert. Um den dabei auftretenden Konvergenzschwierigkeiten zu entgehen, verfährt man nach HILBERT besser so (analog dem

¹ L. SILBERSTEIN [Phil. Mag. (6) Bd. 33, S. 92. 1917; Bd. 37, S. 396. 1919] hat eine Theorie der Dispersion in Dipolgittern entwickelt, ohne die EWALD'schen Methoden zu kennen, und hat sie auf das Diamantgitter angewandt.

² P. P. EWALD, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 1, 117. 1916.

³ P. P. EWALD, Habilitationsschrift München 1917; abgedr. Ann. d. Phys. Bd. 54, S. 519, 557. 1917; Phys. ZS. Bd. 21, S. 617. 1920; ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 332. 1920.

⁴ Siehe Enzyklopädie d. Mathem. Wissenschaften Bd. 5, S. 24.

⁵ M. STENSTRÖM, Exper. Unters. d. Röntgenspektren. Lund 1919; E. HJALMAR, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 439. 1920; M. SIEGBAHN, ebenda Bd. 9, S. 68. 1922; Paris C. R. Bd. 174, S. 745. 1922; BERGEN DAVIS u. H. M. TERRIL, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 8, S. 357. 1922.

⁶ M. BORN, Dynamik der Kristallgitter, Teil II. Leipzig 1915.

⁷ Siehe etwa M. ABRAHAM, Theorie der Elektrizität Bd. II, 3. Aufl. Leipzig 1914. Formeln (48c), (48d), S. 55.

Vorgehen in der elektrostatischen Gittertheorie in Ziff. 38), daß man gleich das durch Superposition entstehende Feld der Differentialgleichung (2) unter Berücksichtigung der Singularitäten in den Gitterpunkten bestimmt.

Eine ebene elektromagnetische Welle im Gitter besteht aus Verrückungen der Gitterpunkte nach Formel (13) aus Abschn. II

$$u_k^l = u_k e^{-i\omega t} e^{iq\mathfrak{s}r_k^l}, \quad \left(\text{mit } q = \frac{2\pi}{\lambda}\right) \quad (3)$$

begleitet von einem elektromagnetischen Felde

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{C} e^{-i\omega t} e^{iq\mathfrak{s}r}, \quad (3a)$$

wo der Vektor \mathfrak{C} eine Ortsfunktion ist, die offenbar folgende Eigenschaften haben muß:

1. Sie ist überall regulär analytisch außer in den Gitterpunkten r_k^l , wo sie Pole erster Ordnung mit den Residuen

$$p_k = e_k u_k \quad (4)$$

hat, d. h. eine Entwicklung der Form¹

$$\mathfrak{C} = \frac{p_k}{|r_k^l - r|} + \text{A.F.}$$

zuläßt;

2. sie ist periodisch im Gitter, d. h. sie nimmt in entsprechenden Punkten der Zellen gleiche Werte an;

3. sie genügt der aus (2) durch die Substitution (3a) hervorgehenden Differentialgleichung

$$\Delta \mathfrak{C} + 2iq(\mathfrak{s} \text{ grad}) \mathfrak{C} + (q_0^2 - q^2) \mathfrak{C} = 0, \quad (5)$$

wo

$$q_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}; \quad q = \frac{2\pi}{\lambda}$$

und

$$n = \frac{cq}{\omega} = \frac{c}{\lambda\nu} = \frac{\lambda_0}{\lambda} = \frac{q}{q_0}$$

der Brechungsindex ist.

Durch diese Bedingung ist \mathfrak{C} eindeutig bestimmt, wie sich aus der im folgenden mitgeteilten Darstellung ergibt (oder sich mit Hilfe der GREENSchen Sätze leicht beweisen läßt).

Man genügt der Forderung (4) dadurch, daß man

$$\mathfrak{C} = \sum_k p_k S(r - r_k) \quad (6)$$

setzt, wo $S(r)$ eine skalare Ortsfunktion ist, die

1. periodisch ist im Gitter,

2. überall in der Basis analytisch außer im Nullpunkt, wo ihr Verhalten durch die Gleichung

$$S = \frac{1}{r} + \text{A.F.}$$

beschrieben wird, d. h. wo sie einen Pol erster Ordnung mit dem Residuum 1 hat,

3. der Differentialgleichung

$$\Delta S + 2iq\mathfrak{s} \text{ grad} S + (q_0^2 - q^2) S = 0 \quad (7)$$

genügt.

Man kann diese Funktion S leicht durch eine Fourierreihe darstellen:

$$S = \sum_l s^l e^{iq^l r},$$

¹ Das Zeichen A.F. bedeutet hier und im folgenden eine in dem betrachteten (für \mathfrak{C} singulären) Punkte und seiner Umgebung regulär analytische Funktion.

wo q^l der durch Ziff. 38 (9) definierte Vektor ist. Nach allgemeinen Sätzen¹ konvergiert diese Reihe überall außer in den Punkten der durch die Gitterpunkte r^l gehenden, zu den Zellenkanten parallelen Geraden, da der Pol der Funktion S im Nullpunkt von niederer als zweiter, nämlich erster Ordnung ist.

Die Koeffizienten

$$s^l = \frac{1}{\Delta} \iiint S e^{-iq^l r} dx dy dz \quad (7a)$$

lassen sich mit Hilfe der GREENSchen Formel

$$\iiint (f \Delta g - g \Delta f) dx dy dz = \iint \left(f \frac{\partial g}{\partial \nu} - g \frac{\partial f}{\partial \nu} \right) d\sigma$$

aus der Differentialgleichung (7) berechnen.

Dabei soll das dreifache Integral hier und im folgenden stets über die Zelle erstreckt werden, ausgenommen unendlich kleine Kugeln, durch welche die etwa vorhandenen Singularitäten der Funktionen f und g ausgeschlossen werden. Das Flächenintegral soll über die Begrenzung der Zelle und über die Oberfläche der kleinen Kugeln erstreckt werden; ν bedeutet die äußere Normale.

Man wähle nun

$$f(r) = e^{-iq^l r}, \quad g(r) = S(r);$$

dann ist f regulär in der Zelle und genügt der Differentialgleichung

$$\Delta f = -|q^l|^2 f,$$

während g im Nullpunkt einen Pol hat und der Differentialgleichung (7) genügt. Schließt man nun diesen Pol durch eine kleine Kugel aus und beachtet, daß die Oberflächenintegrale über je zwei gegenüberliegende Grenzflächen der Zelle sich wegen der Periodizität von f und g aufheben, so erhält man

$$\iiint \{-f[(q_0^2 - q^2) S + 2iq\mathfrak{z} \text{grad} S] + |q^l|^2 f S\} dx dy dz = 4\pi.$$

Das Integral des zweiten Gliedes kann man durch partielle Integration umformen; dabei liefert das Oberflächenintegral über die kleine Kugel keinen Beitrag und das über die Begrenzung der Zelle fällt wegen der Periodizität fort. Man hat also

$$\iiint f \mathfrak{z} \text{grad} S dx dy dz = - \iiint S \mathfrak{z} \text{grad} f dx dy dz = -i\mathfrak{z} q^l \iiint S f dx dy dz.$$

Setzt man das ein, so erhält man schließlich

$$\{|q^l|^2 + 2q\mathfrak{z} q^l - (q_0^2 - q^2)\} \iiint S f dx dy dz = 4\pi$$

oder nach (7a)

$$\Delta \cdot s^l = \frac{4\pi}{|q^l|^2 + 2q\mathfrak{z} q^l + (q^2 - q_0^2)} = \frac{4\pi}{(q^l + q\mathfrak{z})^2 - q_0^2}.$$

Danach wird

$$S = \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l \frac{e^{-iq^l r}}{(q^l + q\mathfrak{z})^2 - q_0^2}. \quad (8)$$

Setzt man (8) in (6) und dies wieder in (3a) ein, so erhält man den gesuchten HERTZschen Vektor für eine ebene Dipolwelle von gegebener Frequenz ω_0 (oder λ_0 bzw. q_0)

$$\mathfrak{Z} = e^{-i\omega_0 t} \cdot \frac{4\pi}{\Delta} \sum_k e_k \mathfrak{U}_k \sum_l \frac{e^{-iq^l r}}{(q^l + q\mathfrak{z})^2 - q_0^2} e^{i(q^l + q\mathfrak{z}) r}. \quad (9)$$

Man sieht, daß zu der einfachen harmonischen Dipolwelle (3) ein elektromagnetisches Feld derselben Frequenz gehört, dessen räumliche Verteilung durch eine Fourierreihe gegeben ist, und deren Glieder man alle als ebene Wellen mit verschiedenen Amplituden auffassen kann. Die Wellenlänge λ (oder der Brechungsindex λ_0/λ) ist vorläufig noch willkürlich; er bestimmt sich erst nachträglich aus

¹ Siehe etwa M. BORN, Dynamik der Kristallgitter, Anhang, S. 114.

der Bedingung, daß die am einzelnen Oszillator infolge der Zustrahlung aller übrigen Oszillatoren angreifende Kraft den dynamischen Schwingungsgleichungen genügen muß.

58. Das mittlere elektromagnetische Feld und die Rechtfertigung der MAXWELLSCHEN Kontinuumstheorie. Die Weiterbehandlung gliedert sich nun in verschiedene Fälle je nach der Größe der Wellenlänge. Der einfachste Fall ist der der gewöhnlichen Optik, wo λ groß ist gegen die Gitterkonstante a ; diesen werden wir zunächst behandeln. Viel komplizierter ist der andere Fall, wo λ mit a vergleichbar oder kleiner ist; das letztere gilt für Röntgenstrahlen, worauf wir in Ziff. 62 zurückkommen werden.

Im optischen Falle wird man S nach Potenzen von a/λ entwickeln. Nun ist q^l bis auf den Faktor 2π der Gitterabstand im (einfachen) reziproken Gitter, also ist $a q^l$ eine dimensionslose Zahl, und da $\lambda_0 = n\lambda$ ist, haben die Nenner der Amplituden die Form

$$\left(a q^l + \frac{2\pi a}{\lambda} \xi\right)^2 - \left(\frac{2\pi a}{n\lambda}\right)^2. \quad (10)$$

Die Entwicklung nach a/λ der Amplituden von S liefert ein endliches konstantes Glied, solange $a q^l \neq 0$ ist; für $a q^l = 0$, d. h. für das konstante Glied der Fourierreihe $l_1 = l_2 = l_3 = 0$ ist aber die Amplitude proportional $(a/\lambda)^{-2}$. Sie hat also beim Nullpunkt des Entwicklungsparameters a/λ einen Pol zweiter Ordnung und ist nicht nach a/λ entwickelbar. Dieses Nullglied der Fourierreihe von S muß man daher zunächst abtrennen; alle übrigen Glieder von S sind nach Potenzen von a/λ entwickelbar. Das Nullglied liefert den Mittelwert des Feldes und überwiegt für sichtbares Licht wegen der Proportionalität mit $(a/\lambda)^{-2}$ die übrigen periodischen Glieder außerordentlich. Wir zeigen, daß dieses mittlere Feld den Formeln genügt, die sich aus der MAXWELLSCHEN Theorie eines kontinuierlichen Dielektrikums ergeben. Man hat nämlich

$$\bar{S} = \frac{4\pi}{A} \frac{1}{q^2 - q_0^2} = \frac{4\pi}{A} \frac{n^2 q^2}{n^2 - 1}. \quad (11)$$

Setzt man (11) an Stelle von S in (6) und dies wieder in (3a) ein, so wird der HERTZSCHE Vektor des mittleren Feldes

$$\bar{\mathfrak{H}} = 4\pi \mathfrak{P}_0 \frac{n^2 q^2}{n^2 - 1} e^{-i\omega t} e^{iqr\xi}, \quad (12)$$

wo $\mathfrak{P}_0 = \frac{1}{A} \sum_k \mathfrak{p}_k$ die Amplitude des Moments \mathfrak{P} pro Volumeneinheit ist. \mathfrak{P} ist

natürlich nur in den Gitterpunkten \mathbf{r}_k^l definiert. Man kann es aber sinngemäß für die Zwischenräume interpolieren, indem man

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_0 e^{-i\omega t} e^{iqr\xi} \quad (13)$$

setzt. Dann hat man

$$\bar{\mathfrak{H}} = 4\pi \mathfrak{P} \frac{n^2 q^2}{n^2 - 1}. \quad (14)$$

Jetzt können wir nach den Formeln (1) das mittlere Feld (genauer das Feld mit gemittelter Amplitude) berechnen und erhalten

$$\bar{\mathfrak{E}} = 4\pi \frac{1}{n^2 - 1} \{ \mathfrak{P} - n^2 \xi (\mathfrak{P} \xi) \}, \quad (15a)$$

$$\bar{\mathfrak{D}} = 4\pi \frac{n}{n^2 - 1} (\xi \times \mathfrak{P}). \quad (15b)$$

Es ist nun leicht zu sehen, daß diese Beziehungen völlig äquivalent sind mit denen, die man aus den MAXWELLSCHEN Gleichungen in Abschn. III, Ziff. 18, Formel (1a) erhält, wenn man nach Ziff. 18 (2) die Verschiebung \mathfrak{D} in \mathfrak{E} und

$4\pi\mathfrak{B}$ aufspaltet und $\mathfrak{B} = \mathfrak{H}$ setzt. Die Gleichung (15a) stimmt nämlich mit Gleichung (4) aus Ziff. 18 überein, und unsere Gleichung (15b) folgt ebenso leicht aus der zweiten MAXWELLSchen Gleichung (1a) der genannten Ziffer.

Damit ist die Anwendung der elektromagnetischen Lichttheorie MAXWELLS, die für Kontinua gültig ist, auch für Kristalle von atomistischer Struktur gerechtfertigt.

Unsere Theorie führt aber darüber hinaus in verschiedener Richtung: 1. enthalten unsere Ausgangsformeln neben dem mittleren Feld noch periodische Zusatzglieder, die um so merklicher werden, je kürzer die Wellenlänge im Verhältnis zur Gitterkonstante a ist. Schon in der eigentlichen Optik ist die Berücksichtigung der Glieder (a/λ) nötig zum Verständnis der optischen Aktivität (vgl. Ziff. 24). Aber die strengen Formeln gelten ja für jeden Wert (a/λ) und führen daher zu einer strengen Gitteroptik der Röntgenstrahlen; 2. erlaubt unsere Theorie, das an den Gitterresonatoren angreifende *wirkende* Feld (das sich von dem mittleren Felde wesentlich unterscheidet) zu berechnen, und damit ist die Dispersionstheorie der Kristallgitter exakt durchzuführen.

59. Das wirkende elektromagnetische Feld und die Kopplungskräfte. Der periodische Feldanteil unserer Theorie wird bestimmt durch die Funktion

$$\tilde{S} = S - \bar{S} = \frac{4\pi}{A} \sum' \frac{e^{iq^l r}}{(q^l + q\mathfrak{B})^2 - q_0^2}, \quad (16)$$

wo der Strich am Summenzeichen bedeutet, daß das Nullglied wegzulassen ist. Der zu \tilde{S} gehörige HERTZsche Vektor sei $\tilde{\mathfrak{B}}$. Das gesamte an einem Gitterdipol angreifende Feld erhält man, indem man von $\mathfrak{B} = \bar{\mathfrak{B}} + \tilde{\mathfrak{B}}$ das Feld des betrachteten Dipols selbst abzieht. Der Gitterpunkt (kl) hat nach (3) und (4) das Moment

$$p_k^l = e u_k^l = p_k e^{-i\omega t} e^{iq\mathfrak{B}^l r_k^l}. \quad (17)$$

Die von ihm ausgehende Kugelwelle hat also den HERTZschen Vektor

$$\mathfrak{B}_k^l = p_k e^{-i\omega t} \frac{e^{iq\mathfrak{B}^l r_k^l + iq_0 |r - r_k^l|}}{|r - r_k^l|}. \quad (18)$$

Die am Gitterpunkt (kl) angreifende wirkende Kraft ist bestimmt durch

$$\mathfrak{B}_k^l(r) = \mathfrak{B} - \mathfrak{B}_k^l = \bar{\mathfrak{B}} + \tilde{\mathfrak{B}} - \mathfrak{B}_k^l = \bar{\mathfrak{B}} - \mathfrak{B}_k^{l*}. \quad (19)$$

Das zum mittleren Feld \mathfrak{B}^* hinzukommende Zusatzfeld läßt sich nun so schreiben

$$\mathfrak{B}_k^{l*} = \tilde{\mathfrak{B}} - \mathfrak{B}_k^l = e^{-i\omega t} \cdot e^{iq r_k^l \mathfrak{B}} \sum_{k'} p_{k'} \left\{ \tilde{S}(r - r_{k'}) e^{iq(r - r_k^l) \mathfrak{B}} - S_{kk'} \frac{e^{iq_0 |r - r_k^l|}}{|r - r_k^l|} \right\}. \quad (20)$$

Der in der Klammer stehende Ausdruck ist periodisch im Gitter. Es genügt daher, ihn für $l = 0$ anzugeben.

Wir setzen

$$\mathfrak{B}_k^{l*} = \tilde{\mathfrak{B}} - \mathfrak{B}_k^l = e^{-i\omega t} \cdot e^{iq r_k^l \mathfrak{B}} \mathfrak{E}_k^*, \quad (21)$$

wo

$$\mathfrak{E}_k^*(r) = p_k \left[\tilde{S}(r - r_k) e^{iq(r - r_k) \mathfrak{B}} - \frac{e^{iq_0(r - r_k)}}{|r - r_k|} \right] + \sum_{k'} p_{k'} e^{iq(r_{k'} - r_k) \mathfrak{B}} \tilde{S}(r - r_{k'}) e^{iq(r - r_{k'}) \mathfrak{B}}; \quad (22)$$

und mit

$$\Psi(r) = \tilde{S}(r) e^{iq r \mathfrak{B}} = \frac{4\pi}{A} \sum' \frac{e^{i(q^l + q\mathfrak{B})r}}{(q^l + q\mathfrak{B})^2 - q_0^2}, \quad (23a)$$

$$\bar{\Psi}(r) = \Psi(r) - \frac{e^{iq_0 r}}{|r|} \quad (23b)$$

wird (22)

$$\mathfrak{C}_k^*(\mathbf{r}) = p_k \bar{\Psi}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) + \sum_{k'} p_{k'} e^{iq(\mathbf{r}_{k'} - \mathbf{r}_k)} \Psi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{k'}). \quad (24)$$

Hieraus berechnen wir nun das zugehörige Feld nach (1). Man erhält es, indem man die Amplituden

$$\mathfrak{E}_k^* = \text{grad div } \mathfrak{C}_k^* + q_0^2 \mathfrak{C}_k^*, \quad (25)$$

$$\mathfrak{H}_k^* = iq_0 \text{rot } \mathfrak{C}_k^* \quad (26)$$

bildet und dann mit $e^{i\omega t} e^{iq\mathbf{r}_k^{\frac{2}{3}}}$ multipliziert.

Wir wiederholen die Bedeutung dieser Größen: Sie stellen den periodischen Teil des Gesamtfeldes abzüglich der von k ten Teilchen ausgehenden Kugelwelle dar. Die Ausführung der Operationen (26) ergibt

$$\mathfrak{E}_{kx}^* = \sum_y p_{ky} \left(\frac{\partial^2 \bar{\Psi}}{\partial x \partial y} + q_0^2 \bar{\Psi} \right)_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_k} + \sum_{k'} \sum_y p_{k'y} e^{iq(\mathbf{r}_{k'} - \mathbf{r}_k)^{\frac{2}{3}}} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial y} + q_0^2 \Psi \right)_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_{k'}} \quad (27)$$

und einem ähnlichen Ausdruck für \mathfrak{H}_{kx}^* .

Wir wollen von jetzt an die magnetische Wirkung vernachlässigen. Allerdings ist das, strenggenommen, nur erlaubt, wenn man sich auf unendlich lange Wellen beschränkt, d. h. auf Glieder nullter Ordnung bezüglich q und q_0 in \mathfrak{E}^* und \mathfrak{H}^* . Aber schon in der Theorie des optischen Drehungsvermögens (Ziff. 21), bei der die Glieder erster Ordnung berücksichtigt werden, ist der Einfluß des Magnetfeldes von gleicher Größenordnung wie der des elektrischen Feldes und muß eigentlich mitgenommen werden. Doch ist dies für Kristalle noch nie konsequent durchgeführt worden und soll daher hier unterbleiben.

Man erhält die auf den k ten Dipol der Zelle $l = 0$ von allen übrigen ausgeübte elektrische Kraft, indem man in (27) $\mathbf{r} = \mathbf{r}_k$ setzt und mit e_k multipliziert. Wegen $p_k = e_k u_k$ hat man

$$\mathfrak{F}_{kx}^* = e_k \mathfrak{E}_{kx}^* = \sum_{k'} \sum_y \left[\left| \frac{kk'}{xy} \right| \right]^{(e)} u_{k'y}, \quad (28)$$

wo

$$\left[\left| \frac{kk}{xy} \right| \right]^{(e)} = e_k^2 \left(\frac{\partial^2 \bar{\Psi}}{\partial x \partial y} + q_0^2 \bar{\Psi} \right)_{\mathbf{r}=0} \quad (29)$$

und

$$\left[\left| \frac{kk'}{xy} \right| \right]^{(e)} = e_k e_{k'} \left[\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial y} + q_0^2 \Psi \right) e^{-iq\mathbf{r}^{\frac{2}{3}}} \right]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_{k'}} \quad (30)$$

sind. Der Index (e) deutet darauf hin, daß es sich um elektrodynamische Anteile handelt. Die Formeln (29) und (30) zeigen, daß die Amplituden der elektrodynamischen Wechselwirkungskräfte, die an einer Partikel angreifen, simultan von den Verrückungen aller übrigen abhängen, genau so, wie wir es in der elementaren Theorie [Abschn. I, Ziff. 12 (14)] für die statischen Kopplungen angesetzt hatten.

Wir können nun die Schwingungsgleichungen von Ziff. 14 (27) aufschreiben, wo rechts für \mathfrak{F} die Amplitude des gesamten wirkenden Feldes am Punkte (k) einzusetzen ist, das sich aus dem mittleren Felde $\mathfrak{F} = e_k \mathfrak{E}_k$ und dem eben berechneten \mathfrak{F}_k^* zusammensetzt. Bezeichnen wir die früher allein berücksichtigten statischen Bindungskräfte durch den Index a (Atomkräfte), so erhalten wir

$$\omega^2 m_k u_{kx} + \sum_{k'} \sum_y \left[\left| \frac{kk'}{xy} \right| \right]^{(a)} u_{k'y} = -e_k \mathfrak{E}_x - \sum_{k'} \sum_y \left[\left| \frac{kk'}{xy} \right| \right]^{(e)} u_{k'y}, \quad (31)$$

wo beim mittleren Felde die Amplituden gemeint sind. Nun kann man die elektrodynamischen Wechselwirkungen mit den statischen vereinigen und bekommt so wieder die alten Gleichungen (27) von Ziff. 14

$$\omega^2 m_k u_{kx} + \sum_{k'} \sum_y \left[\left| \frac{kk'}{xy} \right| \right] u_{k'y} = -e_k \mathfrak{E}_x, \quad (32)$$

wo die Kopplungskoeffizienten sich additiv aus den statischen und elektrodynamischen Wirkungen zusammensetzen

$$\left[\begin{array}{c} k k' \\ xy \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} k k' \\ xy \end{array} \right]^{(a)} + \left[\begin{array}{c} k k' \\ xy \end{array} \right]^{(e)}. \quad (33)$$

Der elektrodynamische Kopplungsanteil ist bei bekannter Gitterstruktur nach unseren Formeln (29) und (30) berechenbar. Die Schwierigkeit hierbei beruht wie in der elektrostatischen Gittertheorie auf der schlechten Konvergenz der Fourierreihe (23 a) von $\Psi(\mathbf{r})$; man kann diese genau so überwinden, wie wir es im elektrostatischen Falle ($q = q_0 = 0$) in Ziff. 38 ausgeführt haben. Wir wollen jedoch darauf verzichten, die allgemeinen Formeln anzugeben¹; denn wie wir sahen, hat man in der Optik mit dem Grenzfall $\frac{a}{\lambda} \rightarrow 0$, d. h. $q, q_0 \rightarrow 0$ zu tun. Die Optik nichtaktiver Kristalle erhält man, indem man $q = q_0 = 0$ setzt; für aktive Kristalle sind noch die in q und q_0 linearen Glieder mitzunehmen. Jedoch lohnt es sich nicht, die Formeln hierfür anzugeben, denn einmal stimmt diese Theorie formal mit der in Ziff. 21 gegebenen überein, und andererseits ist eine quantitative Berechnung der Kopplungskoeffizienten nur von geringem Wert, da wir ja die magnetische Wechselwirkung, die von gleicher Größenordnung ist, weggelassen haben. Wir betrachten also nur den Grenzfall $q = q_0 = 0$; dann gehen aber die Funktionen $\Psi(\mathbf{r})$ und $\bar{\Psi}(\mathbf{r})$ in die in Ziff. 38 mit $\psi(\mathbf{r})$ und $\bar{\psi}(\mathbf{r})$ bezeichneten Funktionen über, und damit ist der Gebrauch der Funktion ψ zur Berechnung der Schwingungen in Ionengittern (s. Ziff. 45) gerechtfertigt; ferner fallen in (30) die Zusatzglieder² mit q_0^2 und die Exponentialfaktoren der Summen fort, so daß man erhält

$$\left[\begin{array}{c} k k \\ xy \end{array} \right]^{(e)} = e_k^2 \left(\frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial x \partial y} \right)_{\mathbf{r}=0} \quad (34)$$

und

$$\left[\begin{array}{c} k k' \\ xy \end{array} \right]^{(e)} = e_k e_{k'} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} \right)_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_{kk'}}. \quad (35)$$

Mit den gleichen nach den EWALDSchen Summationsmethoden von Ziff. 38 leicht berechenbaren Funktionen ψ und $\bar{\psi}$ lassen sich also auch die elektrodynamischen Kopplungskräfte des Resonatorensystems numerisch bestimmen³. Aus (35) folgt

$$\left[\begin{array}{c} k k' \\ xx \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} k k' \\ yy \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} k k' \\ zz \end{array} \right] = \frac{4\pi e_k e_{k'}}{A}, \quad (36)$$

weil nach Ziff. 38, Formel (11) und (13) sowohl ψ als auch $\bar{\psi}$ der Gleichung $\Delta\psi = \frac{4\pi}{A}$ genügen.

¹ Sie sind im zitierten Buch von M. BORN (Atomtheorie des festen Zustandes) zu finden, wo jedoch die Bezeichnungen von den unserigen abweichen. Die dort genannte Funktion S^* hängt mit unseren Formeln zusammen durch

$$\Psi = S^* e^{i q \cdot \mathbf{r}}.$$

² Diese Zusatzglieder lassen sich im allgemeinen Falle auf die Form bringen

$$\omega^2 \sum_{k'} m_{kk'} \mathbb{1}_{k'z};$$

die $m_{kk'}$ kann man auffassen als eine Art elektromagnetischen Massentensor der Kopplungskräfte. Sie hängen mit der elektrostatischen Gitterenergie durch die Beziehung

$$\sum_{k'} m_{kk'} = \frac{q_0}{c^2}$$

zusammen, wie es nach den allgemeinen Überlegungen der EINSTEINSchen Relativitätstheorie der Fall sein muß.

³ Eine exakte Berechnung des gesamten ultraroten Schwingungsspektrums für Kristalle vom NaCl-Typus unter Berücksichtigung der elektrischen Kräfte und der Abstoßungskräfte zwischen Nachbarionen allein (Potential $b r^{-n}$) ist von M. BORN und J. H. C. THOMPSON ausgeführt worden (erscheint demnächst).

Wenn insbesondere das Gitter regulär und ein Gitterpunkt so symmetrisch gelagert ist, daß das resultierende Feld aller übrigen Gitterpunkte in seiner unmittelbaren Umgebung kugelsymmetrisch ist, so hat man

$$\left[\begin{array}{c} k k' \\ x x \end{array} \right]^{(e)} = \left[\begin{array}{c} k k' \\ y y \end{array} \right]^{(e)} = \left[\begin{array}{c} k k' \\ z z \end{array} \right]^{(e)} = \frac{4\pi}{3} \frac{e_k e_{k'}}{\Delta}; \quad \left[\begin{array}{c} k k' \\ x y \end{array} \right]^{(e)} = \dots = 0. \quad (37)$$

Es wird daher die resultierende Kopplungskraft

$$\sum_{k'} \sum_y \left[\begin{array}{c} k k' \\ x y \end{array} \right]^{(e)} \mathfrak{U}_{k'y} = \frac{4\pi}{3\Delta} e_k \sum_{k'} e_{k'} \mathfrak{U}_{k'x} = \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}_x e_k. \quad (38)$$

Setzt man das in die Schwingungsgleichung (32) ein, so sieht man, daß man in einem Gitter, wo alle Punkte die genannte Symmetrieeigenschaft haben, die Kopplung einfach dadurch berücksichtigen kann, daß man das mittlere Feld $\bar{\mathfrak{E}}$ ersetzt durch

$$\bar{\mathfrak{E}} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}. \quad (39)$$

Man hat also die bekannte einfache *Lorentzkraft* hinzuzufügen. Im allgemeinen Fall aber muß man die Kopplungskoeffizienten von (32) numerisch berechnen, wobei die Symmetrieeigenschaften des Gitters unter Umständen Vereinfachungen ergeben. Im übrigen ist dann die Theorie in genauer Übereinstimmung mit der Kristalloptik in Abschn. III.

Was die statischen Atomkräfte $\left[\begin{array}{c} k k' \\ x y \end{array} \right]^{(a)}$ betrifft, so hängt deren Größe und Verhalten von der Art der Gitterteilchen und zugleich von der Struktur des Gitters ab. Man wird aber im allgemeinen annehmen können, daß die optischen Verschiebungen \mathfrak{U}_k von verschiedenen Gitterpunkten statisch nicht miteinander gekoppelt sind, d. h.

$$\left[\begin{array}{c} k k' \\ x y \end{array} \right]^{(a)} = \left[\begin{array}{c} k \\ x y \end{array} \right]^{(a)} \delta_{kk'}. \quad (40)$$

Die hier auftretenden Größen $\left[\begin{array}{c} k \\ x y \end{array} \right]^{(a)}$ sind also den Gitterpunkten zugeordnete Raumtensoren, hängen aber trotzdem im allgemeinen nicht nur von den Eigenschaften des Gitterteilchens k , sondern auch von der ganzen Struktur ab; denn das Teilchen wird durch den Einbau in das Gitter verändert und kann, auch wenn es ursprünglich isotrop ist, infolge der Gitterstruktur anisotrop werden. Dieser Effekt ist im allgemeinen nicht abzuschätzen; nur im Falle von *Ionen-gittern* kann man ihn näherungsweise bestimmen. Bei diesen wird er durch die Ladung der Ionen im Gitter erzeugt. Ist ein Ion z_k -wertig, so ist seine Ladung $z_k e$, wo e das Elementarquantum ist. Diese Ladung ist wohl zu unterscheiden von der effektiven Ladung e_k des optischen Dipols mit der Amplitude \mathfrak{U}_k . Wir wollen im folgenden wieder mit den Dipolmomenten $\mathfrak{p}_k = e_k \mathfrak{U}_k$ rechnen. Die am k ten Dipol angreifende Feldstärke \mathfrak{E} wirkt dann mit einer Kraft $e_k \mathfrak{E} = l_k e \mathfrak{E}$, wo man $l_k = \frac{e_k}{e}$ als „Hebelarm“ des Dipols bezeichnen kann. (l_k ist dimensionslos und =1 für ein punktförmiges Elektron.)

Die Wirkung aller Nachbarionen auf das betrachtete k te Ion entspricht einem Felde

$$e_k z_k \left(\frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial x \partial y} \right)_0 + e \sum_{k'} z_{k'} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} \right)_{r_{kk'}}, \quad (41)$$

wo ψ und $\bar{\psi}$ dieselben Funktionen sind, die auch oben in den Formeln (34) und (35) auftreten (s. auch elektrostatische Gittertheorie, Abschn. V, Ziff. 38). Nehmen wir zunächst an, daß das einzelne Ion im freien Zustand isotrop ist, und daß

seine optischen Eigenschaften durch eine quasielastische Kraft auf die Ver-
rückung \mathfrak{U}_k vom Betrage $m_k \omega_k^2 \mathfrak{U}_k$ bestimmt seien ($m_k =$ effektive Masse, $\omega_k =$
Frequenz), so wird

$$\left[\begin{array}{c} k \\ x y \end{array} \right]^{(a)} = -m_k \omega_k^2 \delta_{xy} + e_k e \left\{ z_k \left(\frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial x \partial y} \right)_0 + \sum_{k'}' z_{k'} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} \right)_{\tau_{kk'}} \right\}. \quad (42)$$

Führen wir in die Gleichungen (32) die Momente $\mathfrak{p}_k = e_k \mathfrak{U}_k$ ein, so lassen sie sich
schreiben

$$\sum_y A_{xy}^k \mathfrak{p}_{ky} - \sum_y \left(\frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial x \partial y} \right)_0 \mathfrak{p}_{ky} - \sum_{k'}' \sum_y \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} \right)_{\tau_{kk'}} \mathfrak{p}_{k'y} = \mathfrak{G}_x. \quad (43)$$

Hierbei ist gesetzt

$$A_{xx}^k = \frac{1}{\alpha^k} - \frac{1}{l_k} \left\{ z_k \left(\frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial x^2} \right)_0 + \sum_{k'}' z_{k'} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right)_{\tau_{kk'}} \right\}, \quad (44)$$

$$A_{xy}^k = -\frac{1}{l_k} \left\{ z_k \left(\frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial x \partial y} \right)_0 + \sum_{k'}' z_{k'} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} \right)_{\tau_{kk'}} \right\}, \quad (45)$$

$$\alpha^k = \frac{\alpha_0^k}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_k^2}}, \quad (46)$$

$$\alpha_0^k = \frac{e_k^2}{m_k \omega_k^2} = f_k \frac{e^2}{4\pi^2 m \nu_k^2} = f_k l_k^2 \frac{e^2}{4\pi^2 m c^2} = 7,08 \cdot 10^{-25} l_k^2 f_k. \quad (47)$$

Hierbei bedeutet α^k die Polarisierbarkeit des isolierten k ten Ions für ein Feld
von der Frequenz ω , α_0^k seine Polarisierbarkeit für ein statisches Feld; wir haben
 α_0^k als Vielfaches der Polarisierbarkeit eines einzelnen Elektronenresonators aus-
gedrückt, wobei der Proportionalitätsfaktor f_k als Anzahl solcher (unabhängiger)
Resonatoren pro Ion angesehen werden kann¹. Der Tensor A_{xy}^k bestimmt die
durch die statische Einwirkung der Nachbarionen abgeänderte Polarisierbarkeit;
läßt man nämlich in (43) die elektrodynamischen Kopplungsglieder weg, so bleibt

$$\sum_y A_{xy}^k \mathfrak{p}_{ky} = \mathfrak{G}_x \quad (48)$$

oder aufgelöst

$$\mathfrak{p}_{kx} = \sum_y \alpha_{xy}^k \mathfrak{G}_y, \quad (49)$$

woraus hervorgeht, daß A_{xy}^k der reziproke Tensor zu dem Polarisierungstensor
 α_{xy}^k des Ions unter der elektrostatischen Einwirkung der Nachbarionen ist².
Für ein Gitter aus neutralen Atomen ist natürlich nach (44)

$$\left. \begin{array}{l} A_{xx}^k = \frac{1}{\alpha^k}, \\ A_{xy}^k = 0. \end{array} \right\} \quad (50)$$

¹ In der Quantenmechanik nennt man f_k die Stärke des Oszillators, vgl. Ziff. 18.

² Dasselbe gilt auch für Gitter vom NaCl-Typus, denn bei diesem ist jedes Ion Sym-
metriezentrum für das zugehörige einfache Gitter. Daher ist

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial x^2} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right)_{\tau_{12}} = \frac{1}{3} \cdot \frac{4\pi}{l};$$

die gemischten Glieder sind

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial x \partial y} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} \right)_{\tau_{12}} = 0.$$

Da ferner $z_1 = 1, z_2 = -1$ ist, heben sich die Zusatzglieder in (44) und (45) weg. Hieraus
folgt dann leicht, daß die Molrefraktionen additiv sind. Wenn, wie die Beobachtung zu
zeigen scheint, letzteres nicht der Fall ist, so läßt es sich nicht durch die hier gegebenen ein-
fachen Formeln erklären.

Zu diesen statischen Kopplungen treten dann noch die elektrodynamischen, d. h. die Glieder, die Formel (43) und (48) unterscheiden und bei denen die Dipol-schwingungen verschiedener Ionen miteinander gekoppelt werden.

Man kann die Gleichungen (44) bis (47) aufrechterhalten, auch wenn das einzelne Ion mehr als eine Resonanzfrequenz hat. Dann treten an Stelle von (46) und (47) Summen über die verschiedenen Eigenfrequenzen des Ions. Jedoch braucht man diesen Ausdruck gar nicht zu kennen, wenn man nur den Einfluß der Kristallstruktur auf die Doppelbrechung studieren will. Man sehe dann die Polarisierbarkeit α_k des einzelnen Ions als bekannte Funktion von ω an.

60. Berechnung der Doppelbrechung aus der Gitterstruktur. EWALD¹ hat schon in seiner ersten Arbeit über die Gitteroptik eine numerische Rechnung ausgeführt, und zwar für einen rhombischen Kristall, bestehend aus einem ein-

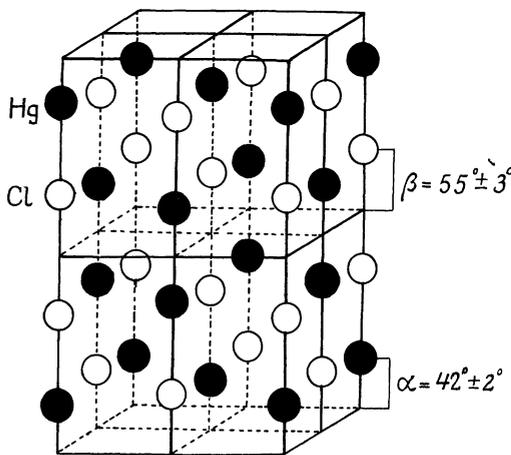


Abb. 34. Hg₂Cl₂-Gitter.

facher Gitter erzielt werden könnte; jedenfalls schließt er, daß die Erklärung der optischen Anisotropie rein aus der Gitterstruktur bei Annahme isotroper Teilchen möglich sei.

Eine vollständige Berechnung der Doppelbrechung eines Gitters, dessen Bausteine isotrope Atomionen sind, hat HYLLEAAS² beim Kalomel, Hg₂Cl₂, durchgeführt. Die Gitterstruktur dieses sowie der analogen Gitter Hg₂Br₂ und Hg₂J₂ hat er in derselben Abhandlung röntgenographisch bestimmt. Das Gitter ist tetragonal und wird durch Abb. 34 dargestellt. Die physikalischen Annahmen seiner Arbeit sind: Jedes Chlorion trägt f isotrope gebundene Elektronen der Eigenschwingungszahl ν_0 . Es werden sowohl die elektrostatischen als auch die elektrodynamischen Kopplungsglieder berücksichtigt; dabei ist der Hebelarm $l_k = 1$ gesetzt, entsprechend der Annahme unabhängiger Elektronenoszillatoren im Cl-Ion. Die Berechnung der beiden Hauptbrechungsindizes als Funktion der Frequenz liefert Ausdrücke, in denen f und ν_0 als Parameter vorkommen. Außerdem aber wird noch einer der Gitterparameter β als Unbekannte angesehen (β ist in der Abb. 34 in Graden angegeben, wobei die Grundkante der Quaderzelle = 360° gesetzt ist). Durch geeignete Wahl der drei Parameter läßt sich ausgezeichnete Übereinstimmung für beide Brechungsindizes und drei Wellenlängen (also 6 Zahlen) erreichen, wie Tabelle 35 zeigt. Für die Zahl f der Dispersionselektronen findet HYLLEAAS 4,7; er hält dies für eine hinreichende

¹ P. P. EWALD, Münchener Diss., Göttingen 1912; Ann. d. Phys. (4) Bd. 49, S. 1. 1916.

² E. HYLLEAAS, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 859. 1926.

fachen Gitter, dessen Zelle ein Quader mit drei verschiedenen Kanten ist. Er wählte diese wie beim Kristall Anhydrid, CaSO₄ ($a : b : c = 0,8932 : 1 : 1,0008$). In jedem Gitterpunkt wurde ein neutrales Teilchen mit isotroper Polarisierbarkeit angenommen. Die berechneten Doppelbrechungen nach den drei Hauptrichtungen ergaben sich in zwei Richtungen etwa dreimal größer, in der dritten Richtung sechsmal kleiner als die beim Anhydrid beobachteten Zahlen. EWALD meint, daß die Übereinstimmung der Größenordnung befriedigend ist und eine Verbesserung der Zahlen durch ineinanderschichten mehrerer ein-

Tabelle 35. Vergleich der nach HYLLEAAS berechneten Brechungsindizes mit den beobachteten.

Linie	$\lambda_0 \cdot 10^8$ cm	n_{ber}	n_{beob}	n'_{ber}	n'_{beob}
Li . . .	6708	1,9582	1,9556	2,6066	2,6006
Na(D ₂) .	5890	1,9749	1,9733	2,6599	2,6559
Tl . . .	5350	1,9908	1,9908	2,7129	2,7129

Annäherung an den ganzzahligen Wert 5. Natürlich ist gar nicht zu erwarten, daß das vereinfachte Modell des Chlorions mit fünf gleichgebundenen Dispersionselektronen zutrifft. Man bekommt eine bessere Vorstellung der Resultate, wenn man die statische Polarisierbarkeit des Ions nach (47) bestimmt. Aus den Rechnungen von HYLLEAAS ergibt sich gerade das Produkt $f \cdot \lambda_0^2 = 9,26 \cdot 10^{-10}$ und damit erhält man

$$\alpha_0 = 6,55 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

Unsere Tabelle 27 der Polarisierbarkeiten in Ziff. 47, S. 742, gibt für Cl⁻

$$\alpha_0 = 3,05 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

In derselben Weise hat HYLLEAAS¹ die beiden Kristallformen des TiO₂, Rutil und Anatas, untersucht. Er hat diese als Ionengitter aufgefaßt (was keineswegs ganz sicher ist) und die Sauerstoffatome als polarisierbar angenommen. Berücksichtigt werden wieder elektrostatische und elektrodynamische Kopplungen (mit $l_k = 1$). Als Parameter führt er die Anzahl f der Dispersionselektronen des O⁻-Ions ihre Eigenfrequenz ν_0 und eine Zahl (u für den Rutil, v für den Anatas) ein, die die Lage des Sauerstoffions festlegen. Von seinen Resultaten geben wir zunächst an, welche statischen Polarisierbarkeiten des O⁻-Ions zur Darstellung der Brechungsindizes angenommen werden müssen:

$$\text{Rutil: } \alpha_0 = 1,543 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3;$$

$$\text{Anatas: } \alpha_0 = 1,555 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

Sie stimmen sehr gut miteinander überein, sind aber nur halb so groß wie der in Tabelle 27 angegebene, allerdings sehr unsichere Wert $\alpha = 3,1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Die Parameterwerte sind in Tabelle 36 mit den anderen Bestimmungen zusammengestellt. Man sieht, daß die optische Methode als Ergänzung der anderen durchaus brauchbar ist.

Tabelle 36. Vergleich der Parameter (u und v) von *Rutil* und *Anatas* nach HYLLEAAS.

Rutil: u	Anatas: v	
0,3218	0,1946	Aus d. Doppelbrech.
0,309	0,208	VEGARD, 1. Arbeit.
0,302	0,204	VEGARD, 2. Arbeit.
0,315	0,198	BOLLNOW, el.st. Rechn.

BASCHE und MARK² haben den Versuch gemacht, bei komplizierten Substanzen vom Typus MeXO₄ (Me = Metall) mit Hilfe der optischen Methoden zwischen einer Anzahl möglicher Gittertypen zu entscheiden, unter denen die Röntgenuntersuchung keine eindeutige Auswahl treffen kann. Die numerische Rechnung wird für Baryt BaSO₄ durchgeführt, und es wird aus ihrem Ergebnis auf die Unmöglichkeit einer bestimmten Struktur geschlossen; die Struktur, die dann als wahrscheinlichste überbleibt, ist allerdings so kompliziert (sowohl

¹ E. HYLLEAAS, ZS. f. Krist. Bd. 65, S. 469. 1927.

² W. BASCHE u. H. MARK, ZS. f. Krist. Bd. 64, S. 1. 1926.

die Ba- wie die SO_4 -Ionen sind nicht parameterfrei), daß sich die optische Rechnung für sie nicht durchführen läßt.

Es ist bekannt, daß reguläre Gitter, die im unverzerrten Zustand optisch isotrop sind, durch Anbringung von Spannungen doppelbrechend werden (Photoelastizität). Durch die Verzerrung geht die kubische Regelmäßigkeit verloren, und der Kristall wird von geringerer Symmetrie. Eine gittertheoretische Berechnung dieser erzwungenen Doppelbrechung hat HERZFELD¹ für die Iongitter vom NaCl-Typ ausgeführt, und zwar mit der Absicht festzustellen, welche von den beiden Kopplungsarten, welche wir statisch und elektrodynamisch nannten, maßgebend ist oder ob beide in Rechnung zu setzen sind. Hierzu rechnet HERZFELD die optische „Anisotropie der Lorentz-Lorenz-Kräfte“ aus, d. h. der von uns elektrodynamisch genannten Kopplungen. Dann vergleicht er seine Rechnung mit Messungen von POCKELS² und MARIS³ und kommt zu dem Ergebnis, daß seine Annahme nicht zur Erklärung der Größe der Doppelbrechung ausreicht. Doch gehen wir nicht näher darauf ein, weil die Messungen schwerlich einen hohen Grad von Genauigkeit haben. Übrigens wollen wir nochmals betonen, daß in den vorher genannten Rechnungen über anisotrope Gitter von HYLLEAAS u. a. stets beide Arten von Kopplungen in Rechnung gesetzt sind.

Sehr viel einfacher als die optische Bestimmung der Lagen komplexer Ionen in Gittern ist die Bestimmung innerer Parameter solcher Ionen.

BRAGG⁴ hat hierfür den Gedanken benutzt, daß die optische Anisotropie des Gitters in der Hauptsache schon durch die des einzelnen Bausteins bedingt ist und daß die Wechselwirkung dieser untereinander nicht mehr viel ausmacht. BRAGGS Rechnung läuft auf folgende Vereinfachung unserer Formeln hinaus: 1. streicht er in den elektrodynamischen Kopplungsgliedern diejenigen, die eine x - mit einer y -Schwingung verkoppeln. Dies bedeutet nach den Ausführungen von Ziff. 59, daß er die äußere Feldstärke \mathcal{E} durch $\mathcal{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$ ersetzen kann; die Schwingungen in den drei senkrechten Hauptachsen verlaufen dann voneinander unabhängig, so daß die Molrefraktionen additiv sind; 2. setzt er in den elektrostatischen Kopplungsgliedern (44) und (45) nur die nächsten Nachbarionen, die mit dem betrachteten Ion ein Molekülion (Radikal) bilden, ein; daher rechnet er (s. die Bemerkung in Ziff. 45, S. 732) nicht mit der Funktion ψ des unendlichen Gitters, sondern mit dem gewöhnlichen elektrostatischen Potential ψ des endlichen Molekülions (natürlich unter Weglassung des vom betrachteten Ion herrührenden Anteils). Zur Rechtfertigung werden dann noch die statischen Wirkungen weiter entfernter Molekülionen abgeschätzt. Die Gitterstruktur geht nur insofern ein, als die Anzahl der anisotropen Bestandteile von bestimmter Orientierung pro Volumeneinheit von der Struktur abhängt.

BRAGG hat diese Rechnungen zuerst für die beiden Kristallformen des Calciumkarbonats, Kalkspat und Aragonit, ausgeführt. Aus den in Tabelle 27, S. 742, zusammengestellten Werten für die Polarisierbarkeit geht hervor, daß weitaus der größte Teil durch die Sauerstoffionen bedingt ist. BRAGG beschränkt sich darum darauf, deren Beitrag zu berechnen. In beiden Gittern bilden die CO_3 -Ionen untereinander parallele, ebene Gebilde; das vierfach positiv geladene Kohlenstoffatom liegt im Mittelpunkt eines von den drei doppelt negativ geladenen Sauerstoffatomen gebildeten gleichseitigen Dreiecks (vgl. Abb. 16). Die beiden Gitterarten unterscheiden sich nur durch die Art, wie diese Komplexionen

¹ K. F. HERZFELD, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 17, S. 26. 1928.

² F. POCKELS, Ann. d. Phys. Bd. 39, S. 440. 1890.

³ H. B. MARIS, Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 15, S. 194. 1927.

⁴ W. L. BRAGG, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 105, S. 370. 1924; Bd. 106, S. 346. 1924.

zu einem Gitter zusammengefügt sind. In beiden Fällen beobachtet man eine starke Doppelbrechung. Der Brechungsindex für einen in der Ebene der Sauerstoffdreiecke schwingenden Strahl ist bedeutend größer als für einen senkrecht dazu schwingenden Strahl.

Dieses Verhalten ist aus dem Gitterbau auch leicht verständlich. Betrachtet man nämlich ein einzelnes Sauerstoffdreieck, so überzeugt man sich leicht, daß bei einem Feld in der Dreiecksebene die in den Sauerstoffionen induzierten Dipole sich in ihrer Wirkung verstärken, bei einem Feld senkrecht auf der Ebene aber beeinträchtigen.

BRAGG hat auch die Wechselwirkung der CO_3 -Gruppe untereinander roh berücksichtigt, indem er wenigstens die nächsten Nachbargruppen hinzunahm. Man sieht aus der Tabelle 37, daß die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Werte besser ist, als bei den groben Vernachlässigungen eigentlich zu erwarten wäre.

Tabelle 37. Vergleich der berechneten und beobachteten Brechungsindizes von Kalkspat und Aragonit nach BRAGG.

Kalkspat	n_e	n_o	Aragonit	n_1	n_2	n_3
beob.	1,486	1,658	beob.	1,530	1,681	1,686
berechn.	1,468	1,676	berechn.	1,503	1,730	1,730

In ganz ähnlicher Weise hat BRAGG die übrigen Karbonate (CO_3^{2-}), ferner die Nitrats (NO_3^-) des Natriums und Kaliums untersucht¹. Dabei hat er den Abstand a des Zentralatoms von den drei O-Atomen als Parameter eingeführt und die Brechungsindizes als Funktion von a aufgetragen. Man erhält eine ziemlich große Empfindlichkeit gegen Änderung von a . Bei allen Karbonaten findet man, wie wir schon beim Kalkspat und Aragonit sahen, denselben Wert $a = 1,24 \text{ \AA}$, der auch aus der Strukturanalyse mit Röntgenstrahlen hervorgeht. Bei den Nitraten ist keine Röntgenbestimmung von a vorhanden; die optische Messung ergibt $a = 1,09 \text{ \AA}$. Man kann diesen kleineren Wert erklären, wenn man sich auf den Standpunkt der KOSSELSCHEN Theorie der Bildung solcher komplexer Ionen stellt. Nach dieser ist im CO_3^{2-} -Ion das Zentralatom vierfach geladen, im NO_3^- -Ion aber fünffach. Letzteres zieht also die Sauerstoffatome stärker an, woraus sich die Verkleinerung des Abstandes a erklärt.

In ähnlicher Weise hat BRAGG den trigonalen Kristall Korund Al_2O_3 berechnet. Die O_3 -Gruppen liegen in Dreiecken senkrecht zu trigonalen Achsen, die beiden Al-Ionen auf beiden Seiten der Normalen im Mittelpunkt des Dreiecks. Betrachtet man eine Ebene senkrecht zur trigonalen Achse, so bilden die Sauerstoffionen beinahe ein gleichseitiges, dreieckiges Netz (vgl. Abb. 35), nur durch die Anziehung der Aluminiumionen sind die zusammengehörigen Sauerstoffionen ein wenig genähert. BRAGG bestimmt den Beitrag dieser Verschiebung (oder das Verhältnis der Dreiecksseite zur Zellkante) aus der Doppelbrechung und erhält so eine vorzügliche Übereinstimmung mit dem aus Röntgenmessungen bekannten Wert.

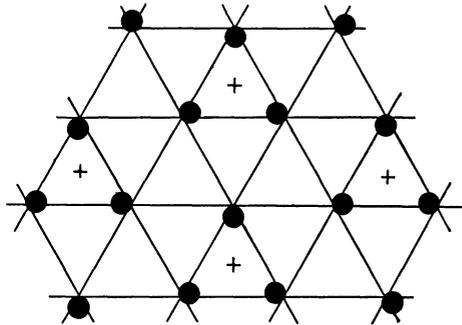


Abb. 35. Sauerstoffebene im Korund.

¹ Eine ausführliche Untersuchung der Karbonate nach der BRAGGSCHEN Methode gibt H. BRASSEUR, Structures et propriétés optiques des carbonates (Sammlung V. Henry; Paris 1932).

Im Gegensatz zu den Karbonaten zeigen die Sulfide sämtlich eine außerordentlich geringe Doppelbrechung. Man muß daraus schließen, daß die Lage der vier Sauerstoffatome um ein Schwefelatom von einem Tetraeder nicht wesentlich abweicht. Das steht in gutem Einklang mit der von BRESTER¹ aus der Zahl der Eigenschwingungen gezogenen Schlüssen.

Daß die BRAGGSchen Betrachtungen trotz der außerordentlich starken Vereinfachungen so erfolgreich sind, beruht wohl darauf, daß die in die Rechnung eingehenden Parameter empirisch aus Gittereigenschaften bestimmt werden; würde man auf die Eigenschaften des isolierten Ions zurückgehen, so würden schwerlich so gute Übereinstimmungen zwischen Rechnung und Beobachtung herauskommen.

Eine wertvolle Übersicht über den Einfluß von anisotropen Gruppen und ihre Anordnung im Gitter auf die Doppelbrechung gibt WOOSTER². Er faßt seine Ergebnisse in einigen Sätzen zusammen, die wir hier wiedergeben.

1. Alle symmetrischen Gruppen bedingen einen kleinen Brechungsindex.
2. Gitter, die aus einem dreidimensionalen Netzwerk aufgebaut sind, haben einen kleinen Brechungsindex.
3. Alle Schichtengitter, ausgenommen die Hydroxylgruppen enthaltenden, sind negativ doppelbrechend.
4. Alle Kettengitter, in denen die Ketten parallel zur optischen Achse angeordnet sind, sind positiv doppelbrechend.
5. Alle ausgesprochenen asymmetrischen Gruppen verursachen eine solche Doppelbrechung, daß der elektrische Vektor des Strahls, der den höheren Brechungsindex hat, parallel zur kürzesten Bindung im Kristall schwingt.
6. Gewisse Eisen und Titan enthaltende Stoffe haben eine sehr hohe Doppelbrechung, die nicht auf einer merklichen Asymmetrie beruht.

Die beiden ersten Sätze sind wohl ohne weiteres verständlich. Die Sätze 3 und 4 stehen im Einklang mit der BRAGGSchen Theorie; denn positive Doppelbrechung bedeutet, daß der ordentliche Strahl, der senkrecht zur Achse schwingt, der schnellere ist, also den kleineren Brechungsindex hat. Mithin gehört bei positiver Doppelbrechung zur Schwingung senkrecht auf der Achse eine kleinere Polarisierbarkeit als zur Schwingung parallel zur Achse. Bei Schichtengittern wird die Polarisierbarkeit in der Schichtebene größer sein als zu ihrer senkrechten Achse; also die Doppelbrechung negativ, wie es Satz 3 fordert. Bei Kettengittern ist das Umgekehrte zu erwarten.

Auch die *optische Aktivität*, d. h. die nächste Näherung hinsichtlich der Größe a/λ , ist für einige Gitter numerisch berechnet worden. Die erste Rechnung dieser Art wurde von HERMANN³ noch vor den Untersuchungen von HYLLERAAS und BRAGG über die gewöhnliche Doppelbrechung ausgeführt. HERMANN wählte zwei Kristalle, NaBrO_3 und NaClO_3 , die beide kubisch kristallisieren; man hat dann den Vorteil, daß keine gewöhnliche Doppelbrechung vorhanden ist und sich die Substanz optisch isotrop verhält. Beide Salze kristallisieren in einem Gitter, das schon in Abb. 12 wiedergegeben ist. Man sieht deutlich, daß die Ionen eine schraubenartige Anordnung haben, wie es für das Entstehen der zirkularen Doppelbrechung bei Annahme isotroper Bausteine nötig ist. HERMANN bestimmt die Eigenfrequenz und die Anzahl der Dispersionselektronen aus dem Verlauf des Brechungsindex und berechnet dann das Drehungsvermögen. Die Übereinstimmung mit der Beobachtung ist nicht sehr befriedigend. Wir gehen aus zwei Gründen nicht darauf ein: 1. hat sich gezeigt, daß in den Ausgangs-

¹ C. J. BRESTER, Diss. Utrecht (in Göttingen angefertigt).

² W. A. WOOSTER, ZS. f. Krist. Bd. 80, S. 495. 1931.

³ C. HERMANN, ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 103. 1923.

formeln versehentlich ein Zahlenfaktor (4π) vergessen ist; 2. sind die magnetischen Zusatzglieder zum Drehungsvermögen nicht berücksichtigt. Man muß daher zunächst zufrieden sein, daß durch die Gitteranordnung isotroper Ionen ein Drehungsvermögen von richtiger Größenordnung wiedergegeben wird.

HYLLERAAS¹ hat in derselben Weise das Drehungsvermögen von β -Quarz berechnet, wobei er zugleich auch die Gleichgewichtslage und die gewöhnliche Doppelbrechung erhielt. Er bestimmt zwei Parameter α und u des Gitters auf drei verschiedene Arten: elektrostatisch, durch Doppelbrechung und durch optische Aktivität und vergleicht sie mit röntgenometrischen Messungen (vgl. Tab. 38). Die Übereinstimmung ist erstaunlich gut. Aber auch gegen diese Arbeit ist der Einwand zu erheben, daß die magnetischen Glieder beim Drehungsvermögen vernachlässigt sind. Wir wollen daher nicht darauf eingehen.

Tabelle 38. Vergleich der nach verschiedenen Methoden bestimmten Parameter α und u nach HYLLERAAS.

Methode	α	u
Elektrostatische Rechnung	77,9°	0,216
Doppelbrechung	77,4	0,215
Optische Aktivität	77,1	0,214
Röntgenometrisch BRAGG und GIBBS	76	0,211
„ WYCKOFF	71° ± 1,5°	0,197 ± 0,004

61. Reflexion, Brechung. Der Auslöschungssatz. Das Problem, wie eine Welle aus dem Vakuum durch eine ebene Grenzfläche in eine brechende Substanz eindringt, ist vom molekulartheoretischen Standpunkt für isotrope Körper von OSEEN², für Gitter von EWALD² gelöst worden. Wir wollen hier die EWALD'sche Betrachtung kurz wiedergeben. Bei OSEEN treten an Stelle der Gittersummen Integrale über die als kontinuierlich angenommene Dipolverteilung auf; die Resultate sind ganz analog denen von EWALD.

Ein *Halbgitter von Dipolen* sei durch eine Netzebene begrenzt; wir machen diese zur Ebene $z = 0$ und nehmen an, daß für alle Gitterpunkte $z'_k \geq 0$ sei. Die Zelle kann dann immer so gewählt werden, daß a_1, a_2 der Grenzebenen parallel sind und a_3 in das Innere des Gitters weist ($a_{1z} = a_{2z} = 0, a_{3z} > 0$).

Wir stellen mit EWALD die Frage, ob es möglich ist, daß sich eine ebene Dipolwelle unter Begleitung der zugehörigen Feldwelle von der Grenze her in das Gitter fortpflanzt. Das Feld stellen wir durch den HERTZschen Vektor \mathfrak{J} der Summe von Dipolen dar; dabei ist aber die Summation über die Dipole auf den oberen Halbraum ($l_3 \geq 0$) zu beschränken. Führt man dann \mathfrak{J} vermöge von (3a) und (6) auf die skalare Funktion S zurück, so hat man

$$S = \sum_{l_3 \geq 0} \frac{e^{iq(l'-v)\mathfrak{z} + i q_0 |l'-r|}}{|r^i - r|} . \tag{51}$$

Ist nun \mathfrak{v} ein variabler Vektor, $|\mathfrak{v}| = v, d\mathfrak{v} = dv_x dv_y dv_z$ und K eine komplexe Größe, so gilt die Identität

$$\frac{e^{iKr}}{r} = \frac{1}{2\pi^2} \int e^{-i\mathfrak{v}r} \frac{dv}{v^2 - K^2} , \tag{52}$$

wo die Integration über den ganzen Raum zu erstrecken ist. Man kann, ohne den Wert des Integrales zu ändern, das Vorzeichen jeder Integrationsvariablen v_x, v_y, v_z umkehren; ferner kann man den Integrationsweg für jede der drei Variablen v_x, v_y, v_z in der betreffenden komplexen Ebene von der reellen Achse

¹ E. HYLLERAAS, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 871. 1927.

² Vgl. die Literaturangaben in Ziff. 56. Siehe ferner M. BORN, Optik (Berlin 1933), § 74.

weg verschieben, solange nicht $K^2 - v^2 = 0$ wird. Ist insbesondere $K = K_1 + iK_2, K_2 > 0$, so darf der Integrationsweg etwas über der reellen Achse, zwischen dieser und K , geführt werden.

Um diese Formel anzuwenden, ersetzen wir q durch das komplexe K und gehen am Schluß zum Grenzwert $K_1 = q_0, K_2 = 0$ über. Dann wird

$$S = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{dv}{v^2 - K^2} \sum_{l_j \geq 0} e^{-i(\mathbf{r}^l - \mathbf{r}, \mathbf{v} - q\mathbf{s})}. \quad (53)$$

Man setze nun

$$\xi_j = \alpha_j (\mathbf{v} - q\mathbf{s}), \quad (j = 1, 2, 3) \quad (54)$$

also

$$\mathbf{v} - q\mathbf{s} = \xi_1 \mathbf{b}_1 + \xi_2 \mathbf{b}_2 + \xi_3 \mathbf{b}_3, \quad (55)$$

und führe die ξ_1, ξ_2, ξ_3 als Integrationsvariable ein; wegen $d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 = d\xi = \Delta dv$ wird

$$S = \frac{1}{2\pi^2 \Delta} \int \frac{d\xi e^{i(\xi_1 \mathbf{r} \mathbf{b}_1 + \xi_2 \mathbf{r} \mathbf{b}_2 + \xi_3 \mathbf{r} \mathbf{b}_3)}}{(\xi_1 \mathbf{b}_1 + \xi_2 \mathbf{b}_2 + \xi_3 \mathbf{b}_3 + q\mathbf{s})^2 - K^2} \sum_{l_j \geq 0} e^{-i(\xi_1 l_1 + \xi_2 l_2 + \xi_3 l_3)}. \quad (56)$$

Die Summe ist das Produkt dreier geometrischer Reihen; damit diese konvergieren, muß der imaginäre Teil des betreffenden $l_j \xi_j$ negativ sein. Daher muß man zur Erzeugung der Konvergenz den Integrationsweg jeder Variablen ξ_j in der komplexen ξ_j -Ebene von der reellen Achse fortverschieben, und zwar nach oben oder unten, je nachdem, ob $l_j < 0$ oder > 0 ist. Dies führt schließlich zur Unterscheidung von zwei Fällen, je nachdem, ob der Aufpunkt \mathbf{r} im Innern des Gitters liegt ($\mathbf{r} \mathbf{b}_3 > 0$) oder im Außenraum ($\mathbf{r} \mathbf{b}_3 < 0$). Man definiere die Zahlen ξ und $\bar{\xi}$ als die Wurzeln der quadratischen Gleichung

$$(2\pi l_1 \mathbf{b}_1 + 2\pi l_2 \mathbf{b}_2 + 2\pi l_3 \mathbf{b}_3 + q\mathbf{s})^2 = q_0^2. \quad (57)$$

Dann gilt

für innere Punkte

$$\left. \begin{aligned} S_i &= S^{(0)} + S^{(1)}, \\ S^{(0)} &= \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l \frac{e^{i q^l \mathbf{r}}}{(q^l + q\mathbf{s})^2 - q_0^2}, \\ S^{(1)} &= \frac{4\pi i}{\Delta} \sum_{\substack{l_1, l_2 \\ = -\infty \\ +\infty}} \frac{e^{2\pi i(l_1 \mathbf{r} \mathbf{b}_1 + l_2 \mathbf{r} \mathbf{b}_2 + l_3 \mathbf{r} \mathbf{b}_3)}}{\mathbf{b}_3^2 (\xi - \bar{\xi}) (1 - e^{-i\xi})}; \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

für äußere Punkte

$$S_a = S^{(2)} = \frac{4\pi i}{\Delta} \sum_{\substack{l_1, l_2 \\ = -\infty \\ +\infty}} \frac{e^{2\pi i(l_1 \mathbf{r} \mathbf{b}_1 + l_2 \mathbf{r} \mathbf{b}_2) + i\xi \mathbf{r} \mathbf{b}_3}}{\mathbf{b}_3^2 (\xi - \bar{\xi}) (1 - e^{-i\bar{\xi}})}. \quad (58a)$$

Aus diesen skalaren Funktionen gewinnt man nun die entsprechenden HERTZschen Vektoren nach (3a) und (6)

$$\mathfrak{B}^{(p)} = e^{-i\omega t} \cdot e^{i q \mathbf{r} \mathbf{s}} \sum_k p_k S^{(p)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k). \quad (p = 0, 1, 2) \quad (59)$$

Die Formeln (58) und (59) zeigen, daß das Feld im Innern des Gitters sich aus zwei Teilen zusammensetzt, von denen der erste mit dem Felde des unendlichen Gitters identisch ist; der zweite ist ganz ähnlich gebaut wie das äußere Feld.

Setzt man nun in den Formeln $\omega = 0, q = 0$, so bekommt man das elektrostatische Feld eines *Halbgitters*, das in der Theorie der Oberflächenspannung eine Rolle spielt (vgl. Abschn. VII).

Mit der Aufstellung des Feldes ist der erste Teil der optischen Untersuchung erledigt; der zweite besteht darin, das erregende Feld und die an den Dipolen angreifenden Kräfte zu berechnen, die dann in die Schwingungsgleichungen einzusetzen sind. Nun kann man den Inhalt der Optik des unendlichen Gitters so aussprechen, daß bei geeigneter Wahl des Brechungsindex n und des Polarisationszustandes (der $\mathfrak{U}_1, \mathfrak{U}_2, \dots$) für jede Frequenz ω dynamisches Gleichgewicht zwischen den vom erregenden Felde $\mathfrak{Z}^{(0)}$ des unendlichen Gitters ausgeübten Kräften und den quasielastischen Bindungen der Dipole möglich ist. Man gelangt daher zu einer Lösung des dynamischen Problems, indem man dem in (58) und (59) dargestellten Felde ein anderes im ganzen Raume superponiert, das den Anteil $\mathfrak{Z}^{(1)}$ im Innern gerade aufhebt, sofern man nur voraussetzt, daß die quasielastischen Bindungen am Rande dieselben sind wie im Innern. Diese Lösung hat also folgende Form:

Im Innern:

$$\mathfrak{Z}^{(i)} = \mathfrak{Z}^{(0)},$$

im Äußeren:

$$\mathfrak{Z}^{(a)} = \mathfrak{Z}^{(2)} - \mathfrak{Z}^{(1)}.$$

Das Bild der drei Wellenzüge und ihre Superposition zeigt die Abb. 36; $-\mathfrak{Z}^{(1)}$ ist die im Außenraum einfallende, $\mathfrak{Z}^{(2)}$ die reflektierte, $\mathfrak{Z}^{(0)}$ im Innenraum die gebrochene Welle. Die einfallende Welle $-\mathfrak{Z}^{(1)}$ wird im Innern gerade durch den zweiten Anteil $\mathfrak{Z}^{(1)}$ der von den Dipolen erregten Welle ausgelöscht.

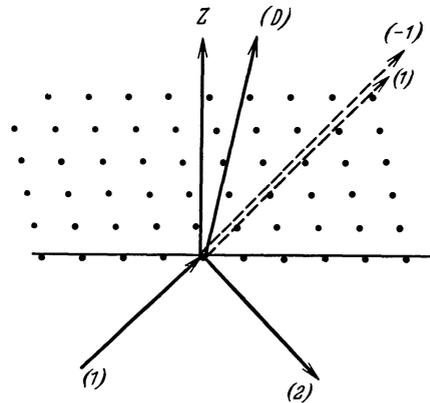


Abb. 36. Auf eine Grenzfläche auffallende Röntgenstrahlen.

Das ist der Inhalt des *Auslöschungssatzes*, der von OSEEN und BOTHE für isotrope Körper, von EWALD für Kristalle abgeleitet worden ist.

Jede der drei Wellen besteht aus einer makroskopischen Dünung mit überlagerten Zacken von atomaren Dimensionen. Läßt man letztere unberücksichtigt, so hat man in (58) und (59) alle Fourierglieder außer $l_1 = l_2 = 0$ zu streichen. Dann wird

$$\left. \begin{aligned} S^{(0)} &= \frac{4\pi}{A} \cdot \frac{1}{q^2} \cdot \frac{n^2}{n^2 - 1}, \\ S^{(1)} &= \frac{4\pi i}{A} \frac{e^{\xi r} v_3}{v_3^2 (\xi - \bar{\xi}) (1 - e^{-i\xi})}, \\ S^{(2)} &= \frac{4\pi i}{A} \frac{e^{i\bar{\xi} r} v_3}{v_3^2 (\xi - \bar{\xi}) (1 - e^{-i\bar{\xi}})}, \end{aligned} \right\} \quad (60)$$

wo ξ und $\bar{\xi}$ die Wurzeln der aus (57) entstehenden Gleichung

$$\left(\frac{1}{q} \xi v_3 + \bar{\beta}\right)^2 - \frac{1}{n^2} = 0 \quad (61)$$

sind. Die HERTZschen Vektoren $\mathfrak{Z}^{(p)}$ haben nun nach (60) die Form

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{Z}^{(0)} &= \mathfrak{U}^{(0)} \cdot e^{-i\omega t} e^{i q r \xi}, \\ \mathfrak{Z}^{(1)} &= \mathfrak{U}^{(1)} \cdot e^{-i\omega t} e^{i \frac{q}{n} r \xi_1}, \\ \mathfrak{Z}^{(2)} &= \mathfrak{U}^{(2)} \cdot e^{-i\omega t} e^{i \frac{q}{n} r \xi_2}, \end{aligned} \right\} \quad (62)$$

wo $\mathfrak{A}^{(0)}$ komplexe Amplituden sind und

$$\frac{1}{n} \mathfrak{s}_1 = \mathfrak{s} + \frac{1}{q} \xi \mathfrak{h}_3, \quad \frac{1}{n} \mathfrak{s}_2 = \mathfrak{s} + \frac{1}{q} \bar{\xi} \mathfrak{h}_3. \quad (63)$$

Da nun ξ und $\bar{\xi}$ die Lösungen der quadratischen Gleichung (61) sind, so folgt, daß $\mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2$ Einheitsvektoren sind.

Die Formeln (62) zeigen, daß die Wellenlänge der beiden Wellen im Außenraume $\mathfrak{Z}^{(1)}$ und $\mathfrak{Z}^{(2)}$ den Wert $\lambda_0 = n\lambda$ hat, wenn λ die Wellenlänge der Welle $\mathfrak{Z}^{(0)}$ im Gitter ist. Die beiden Außenwellen laufen also mit Vakuumlichtgeschwindigkeit, wie es sein muß.

Es seien $\alpha, \alpha_1, \alpha_2$ die Winkel der Wellennormalen gegen die Normale der Grenzfläche (Einfallslot), also

$$\frac{1}{|\mathfrak{b}_3|} \mathfrak{h}_3 \mathfrak{s} = \cos \alpha, \quad \frac{1}{|\mathfrak{b}_3|} \mathfrak{h}_3 \mathfrak{s}_1 = \cos \alpha_1, \quad \frac{1}{|\mathfrak{b}_3|} \mathfrak{h}_3 \mathfrak{s}_2 = \cos \alpha_2, \quad (64)$$

dann folgt aus der quadratischen Gleichung (61)

$$\frac{1}{q} (\xi + \bar{\xi}) = -2 \cos \alpha, \quad \frac{1}{q^2} \xi \bar{\xi} = 1 - \frac{1}{n^2}, \quad (65)$$

während die Gleichungen (63) durch skalare Multiplikation mit $\mathfrak{h}_3/\mathfrak{b}_3^2$ in folgende übergehen:

$$\frac{1}{q} \xi = \frac{1}{n} \cos \alpha_1 - \cos \alpha, \quad \frac{1}{q} \bar{\xi} = \frac{1}{n} \cos \alpha_2 - \cos \alpha. \quad (66)$$

Eliminiert man $\xi, \bar{\xi}$, so erhält man

$$\cos \alpha_1 = -\cos \alpha_2, \quad \sin \alpha_1 = \sin \alpha_2 = n \sin \alpha, \quad (67)$$

d. h. das gewöhnliche Reflexions- und Brechungsgesetz für die Wellennormalen.

Für kubische Gitter hat EWALD ferner gezeigt, daß aus den Formeln (60) die FRESNELSchen Gesetze für die Amplituden und Phasen des reflektierten und gebrochenen Strahls folgen. Für beliebige Gitter müssen sich auf dieselbe Weise die entsprechenden Gesetze der Kristalloptik ergeben; doch ist das noch nicht im einzelnen untersucht worden.

62. Gitteroptik und Röntgenstrahlen. Die Übertragung der vorstehenden Betrachtungen auf *Röntgenstrahlen* ($\frac{a}{\lambda} \gg 1$) ist zuerst von DARWIN¹ für einen Sonderfall in Angriff genommen, dann von EWALD² ganz allgemein durchgeführt worden. Da diese Theorie im Beitrag von EWALD³ selbst dargestellt ist, wollen wir hier nur kurz angeben, durch welche Spezialisierung sich die EWALD-schen Formeln aus unseren allgemeinen Ansätzen gewinnen lassen.

Wir beschränken uns auf den Fall eines einfachen (triklinen) Gitters und betrachten darin die Fortpflanzung einer ebenen Dipolwelle der Wellenlänge $\lambda \left(q = \frac{2\pi}{\lambda} \right)$ und der Richtung \mathfrak{s} . Dann ist der HERTZsche Vektor wieder durch (3a) gegeben, wo jetzt

$$\mathfrak{Z} = \mathfrak{p} e^{-i\omega t} e^{i q \mathfrak{r} \cdot \mathfrak{s}} = \mathfrak{p} e^{-i\omega t} \frac{4\pi}{A} \sum_l \frac{e^{i(q^l + q\mathfrak{s}) \cdot \mathfrak{r}}}{(q^l + q\mathfrak{s})^2 - q_0^2} \quad (68)$$

ist. Die Glieder dieser Reihe sind ebene Wellen mit dem Ausbreitungsvektor

$$\mathfrak{R}^l = q^l + q\mathfrak{s}. \quad (69)$$

¹ C. G. DARWIN, Phil. Mag. Bd. 27, S. 315 u. 675. 1914.

² P. P. EWALD, Phys. ZS. Bd. 14, S. 465. 1913; Habilitationsschrift 1913; ZS. f. Phys. Bd. 30, S. 1. 1924; Sommerfeld-Festschrift (Leipzig) 1928, S. 142.

³ Siehe dies. Handb. Bd. XXIII/2.

Ihre Amplitude hat sehr verschiedene Größenordnung. Um sie zu übersehen, konstruiert man am besten das reziproke Gitter q^l und trägt von dem als Nullpunkt O angenommenen Gitterpunkte den Vektor $-q\mathfrak{s}$ ab; den Endpunkt nennen wir den Ausbreitungspunkt A (vgl. Abb. 37). Der von A nach irgendeinem Gitterpunkte q^l gezogene Vektor ist dann \mathfrak{R}^l . Schlägt man nun um A die Ausbreitungskugel mit dem Radius q_0 , so sind die Glieder der Reihe groß, bei denen die zugehörigen Gitterpunkte nahe an der Ausbreitungskugel liegen. Sei ε_l der Abstand des Gitterpunktes q^l von der Ausbreitungskugel in Bruchteilen von q_0 , d. h.

$$|\mathfrak{R}_l| = q_0(1 + \varepsilon_l). \tag{70}$$

Alle Glieder der Summe sind groß, für die ε_l klein ist. Wir nehmen nun an, daß der Nullpunkt zu diesen gehört und numerieren diejenigen N Gitterpunkte, für die $\varepsilon_l < \varepsilon$ ist, wo $\varepsilon \ll 1$ fest gewählt ist, mit $j = 1, 2, \dots, N$, wobei $j = 1$ dem Primärstrahl entsprechen soll. Der HERTZSche Vektor des Feldes ist bei Berücksichtigung dieser Strahlen allein

$$\mathfrak{B} = \wp e^{-i\omega t} \frac{4\pi}{A} \sum_{j=1}^N \frac{e^{i\mathfrak{R}_j r}}{\mathfrak{R}_j^2 - q_0^2}. \tag{71}$$

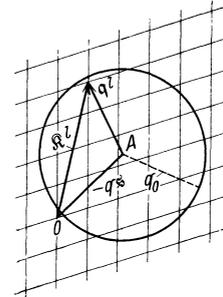


Abb. 37. Konstruktion des Ausbreitungspunktes A für Röntgenstrahlen.

Dieses Feld, bestehend aus einer endlichen Anzahl N ebener elektromagnetischer Wellen, gehört zur Dipolwelle $j = 1$. Man kann genau so jedem anderen Vektor \mathfrak{R}_j eine Dipolwelle zuordnen, indem man den zugehörigen Gitterpunkt als Punkt O der Konstruktion nimmt (s. Abb. 37) und den von ihm nach A gehenden Vektor als $-q\mathfrak{s}$ ansieht. Dann gehört zu dieser neuen Wellennormale eine andere Dipolwelle, aber dasselbe elektromagnetische Feld (71). Man gelangt so zu dem *Reziprozitätsgesetz*: Sämtliche durch einen Ausbreitungspunkt einander zugeordneten Dipolwellen, gleiche Amplitude vorausgesetzt, gehören zu demselben elektromagnetischen Feld.

Die oben eingeführten Größen ε_j bezeichnet man auch als (geometrische) *Resonanzfehler* des zugehörigen Strahles. Sie liefern zugleich die Abweichung des Brechungsindex dieses Strahles vom Werte 1, denn der Brechungsindex ist das Verhältnis

$$n_j = \frac{|\mathfrak{R}_j|}{q_0} = 1 + \varepsilon_j. \tag{72}$$

Der Brechungsindex ist hier noch weniger eine Materialkonstante im eigentlichen Sinne als in der Kristalloptik.

Es sei übrigens hier eingefügt, wie die Verhältnisse im Falle des sichtbaren Lichtes liegen. Es sind dann q und q_0 klein gegen den Gitterabstand des reziproken Gitters. Der Ausbreitungspunkt A liegt dicht bei O , und die Ausbreitungskugel um A kommt nur diesem einen Gitterpunkte O nahe (vgl. Abb. 38).

Die n durch die Bedingung $\varepsilon_j < \varepsilon$ definierten Richtungen der Teilwellen des Feldes (68) stehen in engem Zusammenhang mit der LAUESchen bzw. BRAGGSchen elementaren Interferenztheorie der Röntgenstrahlen. (70) läßt sich schreiben

$$(q_j + q\mathfrak{s})^2 = q_j^2 + 2q q_j \mathfrak{s} + q^2 = q_0^2(1 + \varepsilon_j)^2. \tag{73}$$

Die LAUE-BRAGGSche Theorie läuft darauf hinaus, die Resonanzfehler ε_j und den Unterschied der Wellenlängen (Phasen) im Vakuum und Kristall zu vernachlässigen, also $q = q_0$ zu setzen. Dann bleibt

$$q_j^2 + 2q q_j \mathfrak{s} = 0. \tag{74}$$

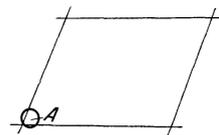


Abb. 38. Ausbreitungspunkt A für sichtbares Licht.

Nun ist aber, wie leicht einzusehen, jeder Vektor q^l normal zu der Netzebene und

$$|q_j| = \frac{2\pi h}{d}, \quad (75)$$

wo d der Abstand der betreffenden Netzebene und h eine ganze Zahl ist. Endlich hat man

$$\frac{q_j \xi}{|q_j|} = -\sin \vartheta, \quad (76)$$

wo ϑ der BRAGGSche „Glanzwinkel“ ist. Einsetzen in (74) ergibt die BRAGGSche Reflexionsbedingung

$$2d \sin \vartheta = \lambda h. \quad (77)$$

Die strenge Theorie mildert gewissermaßen die scharfe Forderung der BRAGGSchen Formel. Diese ist äquivalent mit der LAUESchen, nach der für einen Strahl ξ_0 und seinen reflektierten ξ gilt

$$\alpha_1(\xi - \xi_0) = h_1 \lambda; \quad \alpha_2(\xi - \xi_0) = h_2 \lambda; \quad \alpha_3(\xi - \xi_0) = h_3 \lambda. \quad (78)$$

Hieraus folgt, daß

$$r^l \xi = (l_1 \alpha_1 + l_2 \alpha_2 + l_3 \alpha_3) \xi \quad (79)$$

bei der Reflexion sich nur um ganzzahlige Vielfache der Wellenlänge ändert. Mithin hat [wegen $q^l r^l = 2\pi(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)$]

$$e^{i \mathfrak{R}^l r^l} = e^{i(q^l + q^{\xi}) r^l} = e^{i q^l r^l} \quad (80)$$

für die N zusammengehörigen Strahlen $j = 1, 2, \dots, N$ denselben Wert, wenn man sich auf die Laue-Bragg-Näherung beschränkt.

Das Feld (71) mit endlich vielen Summengliedern ist natürlich, wenn keiner der Nenner streng verschwindet, überall endlich; auch in den Gitterpunkten selbst. Daher ist es in der Theorie der Röntgenstrahlen nicht notwendig, zwischen wahren und wirkendem Felde zu unterscheiden (indem man von ersteren die zu einem Dipol gehörige Kugelwelle abzieht). Das wirkende Feld läßt sich schreiben

$$\mathfrak{E} = \text{rot rot } \mathfrak{J}, \quad (81)$$

was wegen (2) und der Identität

$$\text{rot rot } \mathfrak{J} = \text{grad div } \mathfrak{J} - \Delta \mathfrak{J}$$

mit (4) identisch ist. Demnach ist die Schwingungsgleichung des j ten Dipols

$$\frac{m}{e^2} (\omega_0^2 - \omega^2) p^l = (\text{rot rot } \mathfrak{E}) r^l = e^{-i\omega t} \cdot \frac{4\pi}{\Delta} \sum_j \frac{\mathfrak{R}_j^2}{\mathfrak{R}_j^2 - q_0^2} \left(p - \frac{\mathfrak{R}_j (\mathfrak{R}_j p)}{\mathfrak{R}_j^2} \right) e^{-i \mathfrak{R}_j r^l}. \quad (82)$$

Nun kann man nach (80) $e^{i \mathfrak{R}_j r^l}$ durch $e^{i \mathfrak{R}_j r^l}$ ersetzen. Daher genügt für p^l der Ansatz: Alle $p^l = 0$, außer den N Momenten

$$p_j = \mathfrak{b} e^{i \mathfrak{R}_j r^l} e^{-i\omega t}. \quad (83)$$

Führt man nun noch die Abkürzungen (reine Zahlen)

$$\Omega = \frac{m}{e^2} (\omega_0^2 - \omega^2) \frac{\Delta}{2\pi} \quad \text{und} \quad \Omega_j = \Omega \varepsilon_j \quad (84)$$

ein, so erhält man für den Vektor \mathfrak{b} die Bedingung

$$\mathfrak{b} = \sum_j \frac{1}{\Omega_j} (\mathfrak{b} - \xi_j (\xi_j \mathfrak{b})), \quad (85)$$

wo

$$\xi_j = \frac{\mathfrak{R}_j}{|\mathfrak{R}_j|} \quad (86)$$

die Richtung der j ten Teilwelle ist. Man hat also drei homogene Gleichungen für die Komponenten des Vektors \mathfrak{h} ; die Bedingung ihrer Lösbarkeit ist das Verschwinden ihrer Determinante. Diese Säkulargleichung ist die *Verallgemeinerung der FRESNELSchen Wellengleichung* der gewöhnlichen Optik. Man kann sie mit Hilfe der Abkürzung

$$Q = \sum_j \frac{1}{\Omega_j} \quad (87)$$

folgendermaßen schreiben

$$D = \sum_{j < k < l} \frac{(\mathfrak{s}_j \cdot \mathfrak{s}_k \times \mathfrak{s}_l)^2}{\Omega_j \Omega_k \Omega_l} + (1 - Q) \sum_{j < k} \frac{(\mathfrak{s}_j \times \mathfrak{s}_k)^2}{\Omega_j \cdot \Omega_k} + (1 - Q)^2 = 0. \quad (88)$$

Diese Gleichung kann man so auffassen: \mathfrak{s}_1 sei als Richtung des Primärstrahls vorgegeben, dann kann man (bis auf Fehler höherer Ordnung in den ε_j) $\mathfrak{s}_2, \dots, \mathfrak{s}_N$ als gegebene Richtungen ansehen vermöge der LAUESchen Konstruktion (mit vorgegebener Genauigkeitsgrenze ε). Ferner sind alle $\Omega_2, \dots, \Omega_N$ Funktionen von Ω_1 ; denn der Anregungsfehler ε_j ist ja durch die geometrische Konstruktion von Abb. 37 gegeben. Man kann überdies annehmen, daß in erster Näherung alle Ω_j linear von Ω_1 abhängen.

Dann folgt weiter, daß die Säkulargleichung (88) vom $2N$ ten Grade in Ω_1 ist. Trägt man Ω_1 als Funktion von \mathfrak{s}_1 auf, so erhält man eine $2N$ -schalige *Dispersionsfläche*. Zu jedem der $2N$ -Schnittpunkte, die man Ausbreitungspunkte nennt, gehört ein anderer Lösungsvektor \mathfrak{h} der linearen Gleichungen (86).

Die allgemeine Lösung ist daher die Superposition von $2N$ -Dipolwellen mit willkürlichen Amplituden, deren Polarisation und Resonanzfehler (Brechungsindizes) festgelegt sind. Der eigentliche Vorgang bei einem Experiment in der LAUESchen oder BRAGGSchen Anordnung läßt sich allein mit Hilfe dieser für den unendlichen Kristall geltenden Ausbreitungsgesetze nicht beschreiben; hierzu ist ein Eingehen auf den Vorgang des Eindringens der Röntgenwelle in den Kristall erforderlich.

Man benutzt dazu die in Ziff. 61 gegebenen Formeln für das Wellenfeld eines Halbkristalls. Diese zeigen, daß das Feld im Innern aus zwei Anteilen besteht, von denen der erste vollständig mit dem Feld des unendlichen Gitters übereinstimmt, der zweite als eine Art Randwelle aufgefaßt werden kann. Genau wie in der am Ende der Ziff. 61 behandelten gewöhnlichen Optik kann man nun die $2N$ Amplitudenvektoren der allgemeinsten Schwingung im Gitter den Randbedingungen anpassen derart, daß die einfallende Welle im Innern gerade aufgehoben wird. Die Theorie liefert dann die Intensitäten, die Polarisation und die Brechungsindizes für jeden der gebeugten Strahlen, die nach der einfachen LAUESchen Formel zu erwarten sind.

Obwohl der Brechungsindex von Röntgenstrahlen außerordentlich wenig von 1 verschieden ist, so ist der Unterschied doch durch kleine Winkelabweichungen der Sekundärstrahlen nachgewiesen worden¹. Auf diese Weise konnte die EWALDSche Theorie an der Erfahrung geprüft und bestätigt werden.

Eine etwas verallgemeinerte dynamische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen hat neuerdings LAUE² gegeben. Er nimmt als streuende Zentren nicht

¹ Die ersten Präzisionsmessungen des Brechungsindex für Röntgenstrahlen stammen von E. HJALMAR, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 439. 1920; Bd. 15, S. 65. 1923; ferner von BERGEN DAVIS u. R. v. NARDROFF, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 10, S. 60. 1924; Bd. 10, S. 384. 1924; R. v. NARDROFF, Phys. Rev. Bd. 24, S. 143. 1924. Weitere Literaturangaben siehe im Artikel von EWALD Bd. XXIII/2.

² M. v. LAUE, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. Bd. 10, S. 133. 1931.

punktförmige Dipole an, sondern eine kontinuierliche, periodische Dipolverteilung oder, was dasselbe ist, eine periodische Verteilung der Dielektrizitätskonstanten (die dabei als Frequenzfunktion, analog zu EWALDS Ω , angesehen werden kann). Dann ergibt sich die ganze Theorie, indem man die MAXWELLSchen Gleichungen in der Form

$$\operatorname{rot}\xi = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t}; \quad \operatorname{rot}\left(\frac{\mathfrak{D}}{\varepsilon}\right) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \xi}{\partial t} \quad (89)$$

schreibt, hierin für ε die der Dipolverteilung entsprechende Fourierreihe einsetzt und für die gesuchten Vektoren ξ und \mathfrak{D} den Ansatz von Fourierreihen mit unbekanntem Koeffizienten macht. Das Ergebnis ist eine Verallgemeinerung der EWALDSchen Formeln, die darin besteht, daß der sog. Strukturfaktor der streuenden Teilchen in Rechnung gesetzt ist. Bei der Diskussion spezialisiert aber LAUE seine Formeln so, daß seine Ergebnisse nicht über die EWALDS hinausgehen.

Kapitel 5.

Strukturempfindliche Eigenschaften der Kristalle.

Von

ADOLF SMEKAL, Halle (Saale).

Mit 53 Abbildungen.

I. Allgemeines.

1. Strukturunempfindliche und strukturempfindliche Kristalleigenschaften. Beim Vergleich der Maßzahlen für die unterschiedlichsten makroskopischen Eigenschaften, die an verschiedenen Kristallproben eines bestimmten Stoffes unter sonst gleichen Versuchsbedingungen erhalten werden, zeigt sich, daß bei gewissen Eigenschaften innerhalb der Meßgenauigkeit gute Übereinstimmung besteht, für andere dagegen mehr oder minder große Abweichungen vorhanden sind. Auf Grund der berechtigten Erwartung, daß sämtliche makroskopischen Eigenschaften eines Kristallindividuums durch seinen jeweiligen Molekularzustand *eindeutig* bestimmt seien, wird man schließen, daß zwischen verschiedenen Kristallen des gleichen Stoffes *Strukturunterschiede* möglich sind, die auf manche von den Kristalleigenschaften keinen oder nur untergeordneten Einfluß nehmen. Man gelangt so zu der Unterscheidung zweier Gruppen von Kristalleigenschaften, den *strukturunempfindlichen* und den *strukturempfindlichen* Eigenschaften¹. Für die Kristallphysik entsteht daraus die grundsätzliche Aufgabe, das *Zusammenbestehen beider Eigenschaftsarten* aus der Molekularstruktur der Kristalle abzuleiten².

Die Maßzahlen der strukturempfindlichen Eigenschaften werden offenbar durch eine größere Anzahl von Veränderlichen bestimmt als jene der strukturunempfindlichen Eigenschaften; überdies ist vorauszusehen, daß die für die strukturempfindlichen Eigenschaften hinzukommenden Veränderlichen unter Umständen für alle Eigenschaften dieser Gruppe die gleichen sind, was für die Ermittlung jener Veränderlichen von Nutzen sein kann. In Verbindung mit dem Bestehen strukturabhängiger Kristalleigenschaften ergeben sich so zwei Teilaufgaben. Man hat einerseits die *Gesetzmäßigkeiten* aufzusuchen, denen die *gegenseitigen Abhängigkeiten der strukturempfindlichen Kristalleigenschaften* unterworfen sind. Vor allem aber ist es notwendig, die *Natur jener Strukturunterschiede* aufzuklären, mit denen die strukturempfindlichen Eigenschaften zusammenhängen, und den Mechanismus der letzteren aufweisen.

Dem messenden Physiker sind die strukturempfindlichen Eigenschaften dadurch unbequem, daß sie ihn zu einer wesentlich schärferen Definition seiner

¹ A. SMEKAL, Int. Physiker-Kongreß zu Como 1927; Kongreßakten Bd. 1, S. 181. Bologna 1928; ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 472. 1928; Mitt. Techn. Versuchsamts Wien Bd. 16. 1927; ZS. d. Ver. d. Ing. Bd. 72, S. 667. 1928; Metallwirtschaft Bd. 7, S. 776. 1928; W. FRAENKEL (ZS. f. Metallkde. Bd. 23, S. 221. 1931) benutzt die treffende Bezeichnung *additive* Eigenschaften für eine Gruppe, die im wesentlichen mit den *strukturunempfindlichen* Eigenschaften zusammenfällt; vgl. A. SMEKAL, ebenda Bd. 23, S. 279. 1931.

² A. SMEKAL, ZS. f. Phys. Bd. 55, S. 289, § 2. 1929.

Versuchsstoffe nötigen, als dies für die Untersuchung strukturunempfindlicher Eigenschaften erforderlich wäre. Die systematische Erforschung strukturunempfindlicher Kristalleigenschaften steht daher noch vielfach hinter jener der strukturunempfindlichen Eigenschaften zurück und ist vorerst nur für besonders repräsentative Stoffgruppen in ausreichendem Maße durchgeführt (Ziff. 14).

Die einstweilige Beschränkung der experimentellen Daten auf bestimmte Stoffe oder Stoffgruppen kann für Schlüsse allgemeiner Art als unbedenklich betrachtet werden allein unter der Voraussetzung, daß dabei nur auf solche strukturempfindliche Eigenschaften Bezug genommen wird, die grundsätzlich sämtlichen kristallisierten Stoffen gemeinsam sind¹. Zu diesen *allgemeinen strukturempfindlichen Kristalleigenschaften* gehören namentlich die thermische *Selbstdiffusion* und die *Festigkeitseigenschaften*. Ihre Maßzahlen können am Einkristall mindestens innerhalb ihrer eigenen Größenordnung veränderlich gefunden werden, sie sind in diesem Sinne zugleich als *typisch strukturempfindlich* anzusehen. Nachdem jede auch noch so geringe Strukturverschiedenheit zweier Kristallindividuen wenigstens grundsätzlich auf sämtliche Kristalleigenschaften zurückwirkt, kann die Unterscheidung zwischen „strukturunempfindlich“ und „strukturempfindlich“ für manche anderweitige Kristalleigenschaft dagegen fließend und empirisch von der Empfindlichkeit der Meßmittel abhängig sein. Die vorliegende Darstellung beschränkt sich im wesentlichen auf die allgemeinen strukturempfindlichen Kristalleigenschaften (Ziff 15 ff.), nimmt im Bedarfsfalle aber auch auf spezielle strukturempfindliche Eigenschaften besonderer Stoffgruppen bezug (Ziff. 10—12, 19).

2. Idealgittertheorie und strukturunempfindliche Kristalleigenschaften.

Zu den am schärfsten als *unempfindlich* gekennzeichneten Eigenschaften makroskopischer Kristallindividuen gehört die *Gitterstruktur* bzw. die ihrer Ableitung zugrunde liegende räumliche Verteilung der Röntgeninterferenzen sowie die *Dichte*. Die Konstanz der wahren Gitterabstände ist danach z. B. bei Gips, Kalkspat und Steinsalz auf $\pm 0,002$ bis $\pm 0,004\%$ als gesichert anzunehmen². Bei den übrigen strukturunempfindlichen Eigenschaften — Elastizität, spezifische Wärme, Bildungsenergie, optische Absorption und Dispersion usw. — geht der Nachweis der Konstanz meist nicht weiter als auf $\pm 0,1$ bis $\pm 1\%$, was teils den benutzten Meßmethoden, teils den Stoffen selbst zuzuschreiben ist.

Von der *Idealgittertheorie der Kristalle*³ wird gezeigt, daß alle diese Eigenschaften auf die Gitterstruktur, die zwischen den Gitterbausteinen wirkenden Kräfte und die im Kristallindividuum vorhandene Gesamtzahl der Gitterbausteine zurückgeführt werden können⁴. Der zahlenmäßige Erfolg in der Wiedergabe der strukturunempfindlichen Kristalleigenschaften für die der Rechnung zugänglichen Stoffe ist schlagend; wenn er an die angegebenen Genauigkeitsgrenzen nicht immer heranreicht, so ist das zweifellos in erster Linie auf die noch unvollständige Beherrschung der Gitterkräfte zurückzuführen.

¹ Vgl. A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 34, S. 633. 1933, § 7; Phys. Rev. Bd. 44, S. 308. 1933.

² Vgl. etwa ST. v. FRIESEN, ZS. f. Phys. Bd. 54, S. 679. 1929; J. A. BEARDEN, Phys. ZS. Bd. 38, S. 1389. 1931; Bd. 43, S. 92. 1933. Für die Dichten reiner Alkalihalogenide vgl. man die Arbeiten von Y. TU, Phys. Rev. Bd. 40, S. 662. 1932; J. KÖHLER, ZS. f. Phys. Bd. 78, S. 375. 1932; siehe ferner den Beitrag von P. P. EWALD, ds. Handb. Bd. XXIII/2, Ziff. 40, S. 436.

³ Im vorliegenden Beitrag unterscheiden wir zwischen Idealgittertheorie und Gittertheorie schlechthin. Mit Idealgittertheorie wird die Anwendung gittertheoretischer Methoden auf ideal homogene Kristallgitter bezeichnet. Die Gittertheorie an sich kann grundsätzlich auch auf nichtideale Gitter Anwendung finden.

⁴ Beitrag BORN-GÖPPERT-MAYER, ds. Handb. Kap. 4.

Die von der Idealgittertheorie zugrunde gelegte Annahme eines *über makroskopische Volumina erstreckten, ideal homogenen Kristallgitters* muß demnach zumindest eine ausgezeichnete Annäherung an den wirklichen Molekularbau eines Kristalls darstellen. Dabei verschlägt es vorerst nicht viel, daß eine voraussetzungsfreie Ableitung der Gittertypen bestimmter Stoffe auf Grund der quantenmechanischen Wechselwirkungskräfte zwischen den Ladungsstrukturen ihrer Bausteine bisher *nicht* gelungen ist, womit zugleich die *absolute quantenmechanische Stabilität der vorausgesetzten Gitteranordnungen unbewiesen* bleibt¹. Für gittertheoretische Aufgaben genügt es völlig, hier die Ergebnisse einer empirischen Strukturbestimmung zu Hilfe zu nehmen.

Die Voraussetzung eines ideal homogenen Kristallgitters führt ebenso wie bei den strukturunempfindlichen, so auch bei den empirisch strukturempfindlichen Eigenschaften zu zahlenmäßig bestimmten Folgerungen. Sie wurden im Falle des Steinsalzgitters für beide vorhin (Ziff. 1) erwähnten allgemeinen strukturempfindlichen Kristalleigenschaften aufgesucht. Sowohl bei der Selbstdiffusion (Ziff. 15) wie bei der Zerreißfestigkeit (Ziff. 20) unterscheiden sich die empirischen Größenbereiche von den Idealgitterwerten um einige Zehnerpotenzen. Da nach der *Idealgittertheorie* ganz allgemein nur strukturunempfindliche Eigenschaften möglich wären, ist für sie an den strukturabhängigen Eigenschaften neben dem quantitativen auch ein grundsätzliches Versagen festzustellen.

3. Idealkristall und Realkristall. Das über makroskopische Volumina erstreckte, ideal homogene Kristallgitter kann somit tatsächlich nur eine sehr erfolgreiche Annäherung darstellen — ein Modell für den makroskopischen Kristall, das man als „Idealkristall“ bezeichnet hat². Damit die Leistungen des Idealkristalls hinsichtlich der strukturunempfindlichen Eigenschaften dem wirklichen Kristall erhalten bleiben, muß wenigstens die große Mehrzahl seiner Raumelemente idealen Gitterbau besitzen. Der wirkliche Kristall wird demnach bei makroskopischen Abmessungen ganz allgemein durch einen *inhomogenen Molekularbau* zu kennzeichnen sein; die an den Abweichungen vom regelmäßigen Gitterbau beteiligten Kristallbausteine dürfen dabei nur einen geringen Bruchteil sämtlicher Kristallbausteine darstellen.

Denkt man die Abmessungen wirklicher Kristalle immer weiter herabgesetzt, dann sollten schließlich praktisch alle Individuen idealen Gitterbau besitzen. Man nennt derartige Gebilde „Gitterblöcke“² — gleichgültig, ob es sich dabei um tatsächlich isolierte Kriställchen handelt oder um konvex begrenzt gedachte Idealgittergebiete im Inneren von makroskopischen Kristallen³. Im Gegensatz zu den makroskopischen Kristallen sollten *sämtliche Folgerungen der Idealgittertheorie demnach an Gitterblöcken zutreffen*; insbesondere sollten an Gitterblöcken keinerlei Eigenschaften mehr strukturempfindlich sein.

Eigenschaften makroskopischer Kristalle, die mit Inhomogenitäten des molekularen Kristallbaues zusammenhängen, werden als strukturempfindlich erscheinen, sobald das Ausmaß und die Beschaffenheit dieser Inhomogenitäten für verschiedene Kristallindividuen Unterschiede aufweisen. Derartige Verschiedenheiten können nur bestehen, wenn sie bereits beim Wachstum der

¹ Dagegen ist es V. M. GOLDSCHMIDT gelungen, für eine Reihe von Gittertypen *empirische* Stabilitätskriterien anzugeben; ferner haben BORN und MAYER kürzlich die *relative* Stabilität einiger Gittertypen auf teilweise quantenmechanischer Grundlage aufzuklären vermocht; vgl. Kap. 4 (BORN-GÖPPERT-MAYER), Ziff. 46, sowie Kap. 6 (GRIMM-WOLFF), Ziff. 78.

² A. SMEKAL, Wiener Anz. 1925, S. 194; Verh. d. D. Phys. Ges. (3) Bd. 6, S. 50 u. 52. 1925; Phys. ZS. Bd. 27, S. 837. 1926; ZS. f. techn. Phys. Bd. 7, S. 535. 1926.

³ In der Literatur werden die Bezeichnungen „Gitterblöcke“, „Blockstruktur“ usw. mehrfach in anderem Sinne gebraucht, doch wird hier und im folgenden an der gegebenen Definition festgehalten.

Kristallindividuen aufgetreten waren; eine durch die Wechselwirkung normaler Kristallbausteine zwangsläufig bedingte Entstehung der Inhomogenitäten müßte ja bei allen Individuen zu weitgehender Übereinstimmung führen. Nun gelingt es zwar, Kristallindividuen mit zahlenmäßig übereinstimmenden strukturempfindlichen Eigenschaften herzustellen; jede Änderung in den Kristallisationsbedingungen sowie im Reinheitsgrad der Ausgangsstoffe dagegen bewirkt zahlenmäßige Verschiedenheiten.

Die Inhomogenitäten der verfügbaren wirklichen Kristalle stehen demnach mindestens teilweise, wahrscheinlich aber überwiegend, wenn nicht ausschließlich, mit *Kristallbaufehlern* in Zusammenhang, die durch Fehlordnung von Kristallbausteinen oder Einbau von Fremdatomen zu kennzeichnen sind. Diese Kristallbaufehler sind gewissermaßen „trivialer“ Natur. Die Unmöglichkeit, sie zu beseitigen und mit absolut fehlerfrei gewachsenen makroskopischen Kristallen zu arbeiten, nötigt aber dazu, sie als Bauelemente der wirklichen Kristalle in Rechnung zu stellen, um ihrem Einfluß auf die strukturempfindlichen Kristalleigenschaften nachzugehen.

Es hat sich vielfach eingebürgert, den wirklichen makroskopischen Kristall mit allen seinen Kristallbaufehlern *Realkristall* zu nennen¹. Diese Bezeichnung bezieht sich demnach auf das empirische Objekt und bedeutet kein bestimmtes Modell der Kristallstruktur wie der „Idealkristall“². Als einfachstes Modell für einen Realkristall ist gelegentlich versuchsweise der „Lückenkristall“ betrachtet worden, ein ideales Kristallgitter, in dem hin und wieder einzelne oder ganze Gruppen von Gittermaschen unbesetzt bleiben. Eine Durchrechnung dieses oder anderweitiger Modelle durch die Gittertheorie steht noch aus³.

4. Absolut reine Fehlkristalle. Das Vorhandensein von fehlgeordneten Bausteinen und Fremdatomen in wirklichen Kristallen gibt zu zwei verschiedenen Idealisierungsschritten Veranlassung. Werden die Fremdatome ausgeschaltet gedacht, so entsteht der absolut reine Kristall, in dem noch Fehlordnungerscheinungen möglich sind und damit die Strukturempfindlichkeit von Kristalleigenschaften erhalten bleiben kann. Durch Beseitigung aller Fehlorderungen erhielt man daraus den absolut vollkommenen Kristall. Wahrscheinlich sind beide Typen an makroskopisch dreidimensionalen Kristallen nicht verwirklichtbar⁴. In der vorliegenden Ziffer besprechen wir zunächst die Beziehungen des *absolut reinen Fehlkristalls* zum Idealkristall.

Ein absolut reiner Fehlkristall kann vom Idealkristall durch unbesetzte Gittermaschen (Lückenkristall) und (oder) örtliche Fehllagerung von Gitterbausteinen verschieden sein.

a) Eine Fehllagerung gegenüber dem normalen Bindungszustand im Inneren des Idealgitters liegt strenggenommen bereits für alle *Oberflächenbausteine* eines Kristalls vor. Der Zustand der letzteren ist im Zusammenhang mit einer ver-

¹ Siehe Anm. 2 der vorigen Seite.

² Im Beitrag von P. P. EWALD (ds. Handb. Bd. XXIII/2, Ziff. 40) wird der Begriff Realkristall in wesentlich weiterem Sinne gefaßt. Die Erscheinungen der Isotopie oder thermischer Anregung von Gitterbausteinen sowie der normalen Mischkristallbildung usw. werden im folgenden nicht als für den Realkristall kennzeichnend angesehen; sie können grundsätzlich auch an „Idealkristall“modellen wiedergegeben werden und veranlassen nicht mit Notwendigkeit eine Strukturempfindlichkeit von Kristalleigenschaften.

³ Vgl. jedoch die Ansätze zu einer strukturtheoretischen Behandlung derartiger Modelle, die in der Untersuchung „Die Symmetriegruppen der amorphen und mesomorphen Phasen“ von C. HERMANN (ZS. f. Krist. Bd. 79, S. 186 u. 339. 1931) enthalten sind, wie P. P. EWALD (ebenda S. 338) hervorhebt. Bezüglich der Röntgeninterferenzen von Lückengittern vgl. den Beitrag von P. P. EWALD, ds. Handb. Bd. XXIII/2, Ziff. 40, S. 441/42.

⁴ Bezüglich makroskopisch quasi zwei- oder eindimensionaler Kristalle vgl. Ziff. 9.

feinerten Behandlung der Oberflächenenergie¹ sowie der Adsorptionsvorgänge² für Würfebenen regulärer Ionenkristalle gittertheoretisch bereits eingehender untersucht. Danach besitzt die oberste Gitterebene von der darunter befindlichen nächsten einen um mehrere Prozente kleineren Abstand als die Gitterebenen im Inneren des Kristalls; diese Verkürzung der Gitterkonstante in der Normalenrichtung rührt im wesentlichen von der einseitigen Deformation der Oberflächenionen her und ist deshalb auf die oberste Gitterschicht beschränkt. Neben dieser Kontraktion in der Normalenrichtung zur Oberfläche gibt es auch eine solche in der Oberfläche selbst. Eine einzige, völlig freie Gitterebene würde eine gleichfalls um mehrere Prozente geringere Gitterkonstante besitzen müssen, als eine im Kristallinneren befindliche. Diese tangential Kontraktion der Oberflächebene wird jedoch durch ihre ideal regelmäßig gebaute Unterlage im allgemeinen verhindert werden; es entsteht eine recht erhebliche tangential Oberflächenspannung, die aber nicht unmittelbar in Erscheinung tritt. Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der genannten Oberflächeneffekte bei sonst idealem Gitterbau für die Natrium- und Kaliumhalogenide nach Rechnungen von LENNARD-JONES und DENT. Die Veränderung der Wechselwirkungskräfte gegenüber dem Gitterinneren muß eine Reihe von weiteren Effekten zur Folge haben: Verstimmung der thermischen Gitterschwingungen, Veränderung der Elektronenzustände der Oberflächenbausteine usw. Grundsätzlich gleichartige Erscheinungen sind für

Tabelle 1. Berechnete Verzerrung von Ionengittern an der Kristalloberfläche.

Salz	NaF	NaCl	NaBr	NaJ	KF	KCl	KBr	KJ
Normalverkürzung der Gitterkonstante in der Oberflächenschicht in %	3,4	5,0	6,2	5,6	4,8	6,9	8,0	6,2
Gitterkonstante im Kristallinneren in 10^{-8} cm (berechnet)	2,30	2,86	2,99	3,19	2,65	3,13	3,24	3,47
Gitterkonstante einer freien Gitterebene in 10^{-8} cm	2,20	2,69	2,80	3,00	2,52	2,94	3,04	3,30
Tangentialverkürzung der Gitterkonstante freier Gitterebenen in %	4,5	6,0	6,5	6,0	5,0	6,0	6,0	5,0
Tangentiale Spannung in der Oberflächenschicht in dyn/cm . .	5100	3000	2800	2350	3200	2050	1950	1500
Oberflächenenergie des starren Gitters je Ionenpaar in 10^{-12} erg	0,325	0,152	0,161	0,179	0,250	0,147	0,153	0,173
Energieabnahme in der Oberflächenschicht zufolge der Normalverkürzung	-0,045	-0,027	-0,025	-0,019	-0,041	-0,037	-0,039	-0,033
Resultierende Oberflächenenergie je Ionenpaar in 10^{-12} erg	0,280	0,125	0,136	0,160	0,209	0,110	0,114	0,142
Gitterenergie je Ionenpaar in 10^{-12} erg (berechnet)	15,8	12,5	12,0	11,5	13,6	11,2	10,9	10,3

¹ Vgl. Kap. 4 (BORN-GÖPPERT-MAYER), Ziff. 54; insbesondere J. E. LENNARD-JONES u. B. M. DENT, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 121, S. 247. 1928; B. M. DENT, Phil. Mag. Bd. 8, S. 530. 1929; siehe ferner W. BRAUNBEK, Naturwissensch. Bd. 16, S. 546. 1928.

² J. E. LENNARD-JONES, Trans. Faraday Soc. Bd. 24, S. 92. 1928; Bd. 28, S. 333. 1932; M. POLANYI, ebenda Bd. 28, S. 316. 1932.

beliebige andersartige Kristalle¹ vorauszusehen. Beim Übergang von Oberflächenebenen zu *Kristallkanten* und *Ecken* müssen noch erheblich weitergehende Effekte auftreten, ebenso an Kristallen von extrem kleinen Abmessungen².

b) Das Auftreten einer tangentialen Oberflächenspannung längs der Würfel-ebene eines regulären Ionengitters wird im vorstehenden auf das Kontraktionsbestreben einer freien Ionenebene zurückgeführt. ZWICKY hat die Frage nach der Stabilität der Oberflächenschichten gegenüber dieser Spannung aufgeworfen. Er nimmt an, daß eine Kontraktion bei Entstehung senkrecht zur Oberfläche verlaufender *Einrisse* möglich wäre und dadurch wirklich zustande kommt, daß die Oberflächenenergie der Rißbegrenzungen auf Kosten der freiwerdenden Kontraktionsenergie geleistet wird. Der senkrechte Abstand zweier derartiger Einrisse ergibt sich aus der Forderung, daß die oberflächliche Verkürzung gerade *einen* Gitterabstand beträgt. Eine exakte Bestimmung dieser Verkürzung ist bisher nicht bekannt geworden. ZWICKY nimmt dafür die zweifellos zu große Tangentialverkürzung einer freien Netzebene (Tab. 1) und errechnet damit für Steinsalz Rißabstände von etwa 35 und Rißtiefen von rund 20 Gitterabständen; die oberste Kristallschicht würde dadurch in Gitterblöcke mit größenordnungsmäßig 10000 NaCl-Ionenpaaren aufgespalten und dieser Prozeß soll sich auch in das Kristallinnere fortsetzen³. Wegen der Unwahrscheinlichkeit der angenommenen großen Tangentialverkürzung und der damit verbundenen großen Kontraktionsenergie mangelt dem Ergebnis alle Beweiskraft; das Verfahren ist überdies durch die stillschweigende⁴, aber unbewiesene Annahme gekennzeichnet, daß die Energie schwach asymmetrischer Systeme geringer als jene ihres symmetrischen Zustandes sein könne und daß daraufhin auch die Realisierung eines asymmetrischen Zustandes eintreten müsse.

c) Lücken und Hohlräume im Inneren des Idealgitters bilden *innere Oberflächen*, und für diese gilt grundsätzlich ähnliches wie unter a) für äußere Oberflächen. Falls nur wenige Gittermaschen unbesetzt sind, können die dortigen Ergebnisse (Tab. 1) naturgemäß keine ausreichende Näherung mehr darstellen. Aus elektrostatischen Gründen wird man im allgemeinen eine Bevorzugung von *Lücken* erwarten, die durch Entfernung einer bestimmten Anzahl von Ionenpaaren zustande kämen. Eine genauere Untersuchung haben bisher nur die Energieverhältnisse an Lücken gefunden, die durch *Entfernung eines Paares benachbarter Ionen* aus einem Gitter vom Steinsalztypus zustande kommen⁵. Tabelle 2 enthält die hierzu erforderlichen Energiebeträge für die Natrium- und Kaliumhalogenide⁶. Wie bei den der Tabelle 1 zugrunde liegenden Rechnungen ist die Polarisierbarkeit der Ionen berücksichtigt, jedoch sind für die Wechselwirkungskräfte zwischen den Gitterionen modernere Ansätze benutzt⁷, so daß die Angaben der beiden Tabellen nicht genau vergleichbar sind. Die beiderseits mitangeführten berechneten Werte der Gitterenergien zeigen aber, daß die numerischen Verschiedenheiten der beiden Rechenverfahren in den meisten Fällen geringfügig sind.

¹ Bei homöopolaren Kristallen ergibt sich hierbei eine negative Oberflächenspannung; vgl. E. OROWAN, ZS. f. Phys. Bd. 79, S. 573. 1932, Anhang auf S. 580.

² Vgl. dazu J. E. LENNARD-JONES, ZS. f. Krist. Bd. 75, S. 215. 1930.

³ F. ZWICKY, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 15, S. 253. 1929. Die Idee oberflächlicher Rißbildung wird zuerst ausgesprochen bei I. N. STRANSKI, ZS. f. phys. Chem. Bd. 136, S. 259. 1928, und J. E. LENNARD-JONES u. B. DENT, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 121, S. 247. 1928.

⁴ Vgl. jedoch F. ZWICKY, Helv. Phys. Acta Bd. 3, S. 269. 1930, § 5.

⁵ Vgl. Betrachtungen von M. BORN, ZS. f. Phys. Bd. 79, S. 62. 1932; W. KLEMM, ebenda Bd. 82, S. 529. 1933.

⁶ Nach J. E. MAYER u. L. HELMHOLZ, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 19. 1932, Tabelle 3; W. KLEMM, l. c. Tabelle 1.

⁷ Siehe Kap. 4 (BORN-GÖPPERT-MAYER), Ziff. 40ff.

Tabelle 2. Energiebedarf zur Entfernung eines Paares benachbarter Ionen aus dem Idealgitter.

Energien in 10^{-12} erg	Salz	NaF	NaCl	NaBr	NaJ	KF	KCl	KBr	KJ
Elektrostatischer Energiebedarf		24,58	20,24	19,12	17,64	21,31	18,15	17,29	16,14
Energiegewinn infolge BORNscher Abstoßung		-2,45	-1,63	-1,43	-1,19	-1,95	-1,49	-1,29	-1,10
Energiebedarf durch VAN DER WAALSSche Anziehung		0,14	0,20	0,19	0,22	0,24	0,27	0,25	0,26
Energiegewinn durch Polarisationseffekte .		-1,9	-2,6	-2,7	-2,8	-	-2,0	-2,3	-2,3
Gesamte Lückenarbeit .		20,4	16,2	15,2	13,9	≈ 17	14,9	13,9	13,0
Gitterenergie je Ionenpaar		14,71	12,63	12,05	11,30	13,06	11,39	10,99	10,39

Die Lückenbildungsarbeit für die *Entfernung eines einzigen Ions* aus dem Idealgitter ist noch nicht genauer ermittelt worden; sie wird von den individuellen Eigenschaften des Ions vermutlich stark abhängen. Der elektrostatistische Energiebedarf für die Entfernung des Ions entspricht einfach dem elektrostatistischen Anteil der Gitterenergie je Ionenpaar¹; im Gegensatz zu den Energieverhältnissen bei der Doppellücke (Tab. 2) dürfte hier, abgesehen von geringeren Nebenkorrekturen, ein ziemlich namhafter Energiegewinn durch Polarisationseffekte in Abzug kommen. Es ist vorgeschlagen worden², diesen Polarisationseinfluß mittels des Verfahrens abzuschätzen, das BORN zur Berechnung von Hydratationswärmern angewendet hat³. Man müßte hierzu den regulären Ionenkristall als Kontinuum mit der räumlich unveränderlichen Dielektrizitätskonstante ϵ ansehen dürfen und das zu entfernende Ion darin als starre, elektrisch geladene Kugel mit dem Radius r_0 und der Ladung e_0 . Der resultierende Ausdruck $-e_0^2(\epsilon - 1)/r_0\epsilon$ für den Energiegewinn bei der Entfernung des Ions durch Polarisationseffekte⁴ erweist sich jedoch für die bekannten Ionenradien einer Reihe einwertiger

Tabelle 3. Energiebedarf zur Entfernung eines Ions aus dem Idealgitter.

Salz	NaCl	NaBr	KCl	KBr	AgCl	AgBr	TlCl	TlBr
Dielektrizitätskonstante ϵ	5,77	5,99	4,76	4,78	11,20	12,17	46,9	53,8
Radius r_0 der Kationen in 10^{-8} cm	0,98	0,98	1,33	1,33	1,13	1,13	1,05	1,05
Radius r_0 des Anions in 10^{-8} cm	1,81	1,96	1,81	1,96	1,81	1,96	1,81	1,96
Elektrostatischer Energiebedarf in 10^{-12} erg .	14,18	13,39	12,71	12,11	14,39	13,82	12,04	11,66
Polarisationsbetrag $e_0^2(\epsilon - 1)/r_0\epsilon$ für das Kation in 10^{-12} erg . .	-19,23	-19,37	-13,54	-13,55	-18,37	-18,51	-21,24	-21,30
Polarisationsbetrag $e_0^2(\epsilon - 1)/r_0\epsilon$ für das Anion in 10^{-12} erg . .	-10,41	-9,69	-9,95	-9,20	-11,47	-10,67	-12,32	-11,41

¹ Vgl. z. B. K. F. HERZFELD, ZS. f. phys. Chem. Bd. 105, S. 329. 1923; M. BORN, ZS. f. Phys. Bd. 79, S. 62. 1932.

² W. JOST, Journ. chem. phys. Bd. 1, S. 466. 1933.

³ Vgl. Kap. 1 (K. F. HERZFELD), Ziff. 101, S. 218.

⁴ W. JOST, l. c. S. 470; im Anschluß daran noch weitere Abschätzungsversuche.

Kationen numerisch als bedeutend größer wie die elektrostatischen Gitterenergien (Tab. 3), womit diese Abschätzung ihren Sinn verliert¹.

d) Die Frage nach der Existenzmöglichkeit metastabiler, örtlich bestimmter *Verzerrungen im Idealgitter* ist bisher nur in einem sehr weitgehend schematisierten Falle behandelt worden². Die Gitterbausteine werden als gleichartig und punktförmig, das Gitterpotential als rein sinusförmig vorausgesetzt. Ein Gitterpunkt wird in der Richtung einer dichtest besetzten Gittergerade über den Potentialberg hinweggeschoben gedacht, so daß er mit dem Nachbar in die gleiche Potentialmulde zu liegen kommt, während seine eigene ursprüngliche Potentialmulde unbesetzt bleibt. Eine derartige Verzerrung („Verhakung“) ist unbeständig, dagegen können mehrere längs der gleichen Gittergerade in genügend nahem Abstand aufeinanderfolgende Verzerrungen dieser Art zu gegenseitiger Stabilisierung führen. Ob dieses Ergebnis bei Berücksichtigung endlich ausgedehnter Gitterbausteine und ihrer wechselseitigen Abstoßungskräfte erhalten bleiben kann, ist fraglich, besonders wenn man vom homöopolaren zu heteropolaren Gittern übergeht.

e) Ein vom Standpunkt der Diffusionsvorgänge aus (Ziff. 15) wichtiger Verzerrungstyp entspricht der Annahme, daß es möglich sei, einen überzähligen Kristallbaustein an einem Orte zwischen den normalbesetzten Gittermaschen („*Zwischengitterplatz*“) einzulagern³. Für Kristallgitter, die als dichteste Kugelpackungen aufzufassen sind und deren Gitterabstände, wie bei den Alkali-halogeniden, mit der Summe der Gitterbausteinradien zusammenfallen⁴, begegnet diese Annahme zunächst räumlichen Schwierigkeiten⁵. Für Stoffe dagegen mit Mischkristallgittern vom Typus der *Einlagerungsgitter*, bei welchen die Atome der zweiten Komponente in *Zwischengitterplätzen* des aufgeweiteten ursprünglichen Gitters eingebaut werden⁶, wird eine Besetzung einzelner *Zwischengitterplätze* durch *Eigenbausteine* ohneweiters denkbar sein. Ob diesbezüglich zwischen verschiedenen Stoffgruppen grundsätzliche oder nur graduelle Verschiedenheiten bestehen, ist unsicher; brauchbare Abschätzungen für den Energiebedarf der Einlagerung auf *Zwischengitterplätze* sind noch nicht bekannt⁷.

Die gitterdynamische Stabilität der vorstehend besprochenen Fehlordnungstypen absolut reiner Kristalle bleibt unbekannt, zumal ein entsprechender Stabilitätsnachweis auch für das Idealgitter noch nicht gegeben ist. Auf die Frage nach den thermischen Stabilitätsverhältnissen wird an späteren Stellen (Ziff. 12) zurückzukommen sein. Die Entstehung feinerer Fehlordnungsstellen — Einzellücken, Doppellücken, Besetzung einzelner *Zwischengitterplätze* — ist auf rein thermischem Wege denkbar (Ziff. 15), jene von gröberen Fehlordnungstypen

¹ Die Rechnung wird bei JOST für Na⁺ in NaCl mit den willkürlichen Daten $\epsilon = 6$ und $r_0 = 1,4 \cdot 10^{-8}$ cm (= halber Gitterabstand) ausgeführt, wodurch ein scheinbarer Erfolg zustande kommt, obgleich bei weiteren Rechnungen ähnlicher Art für andere Stoffe die GOLDSCHMIDTSCHEN Ionenradien benutzt werden. Der Tabelle 3 liegen zugrunde die GOLDSCHMIDTSCHEN Ionenradien (Kap. 6 [GRIMM-WOLFF], Ziff. 7, Tab. 5, S. 933), die Dielektrizitätskonstanten nach ERRERA bzw. den International Critical Tables, und die von MAYER und HELMHOLZ berechneten Gitterenergien (Kap. 4 [BORN-GÖPPERT-MAYER], Ziff. 13, Tab. 1, S. 647, und Ziff. 43, Tab. 18 und 19, S. 726/27).

² U. DEHLINGER, Ann. d. Phys. (5) Bd. 2, S. 749; §§ 11—14. 1929.

³ J. FRENKEL, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 652. 1926.

⁴ Vgl. Kap. 6 (GRIMM-WOLFF), Ziff. 7, S. 931 ff., sowie Beitrag P. P. EWALD, ds. Handb. Bd. XXIII/2, Ziff. 39.

⁵ Vgl. A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 26, S. 707. 1925; s. auch F. J. WILKINS u. E. K. RIDGAL, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 128, S. 394. 1930; L. LANDAU u. L. ROSENKIEWITSCH, ZS. f. Phys. Bd. 78, S. 847. 1932.

⁶ Vgl. Kap. 6 (GRIMM-WOLFF), Ziff. 37, S. 1015, sowie Beitrag P. P. EWALD, ds. Handb. Bd. XXIII/2, Ziff. 40, S. 437/38.

⁷ Für Punktladungen vgl. W. BRAUNBEK, ZS. f. Phys. Bd. 38, S. 549. 1926; W. JOST, l. c.

jedenfalls nur während der Kristallentstehung wahrscheinlich. Die Strukturempfindlichkeit von Eigenschaften absolut reiner Fehlkristalle würde demnach in erster Linie eine Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen aufweisen¹.

5. Ideal vollkommene Kristalle. Wenn weder Fremdatome noch fehlgebundene Kristallbausteine vorhanden sind, muß der Kristallzustand eindeutig bestimmt sein, so daß eine Strukturempfindlichkeit von Eigenschaften nicht mehr möglich ist. Der ideal vollkommene Kristall kann daher nur entweder völlig *homogen* beschaffen sein oder aber nur *gittermäßig bedingte Inhomogenitäten* besitzen. Eine theoretische Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten würde nur durch eine quantenmechanische Stabilitätsuntersuchung möglich sein².

Die Idealgittertheorie setzt den ersteren Fall voraus, nach dem der ideal vollkommene Kristall mit dem Idealkristall gleichbedeutend ist. Die zweite Möglichkeit, das Auftreten gittermäßig bedingter Inhomogenitäten des Kristallbaues, könnte nach dem Vorbild der empirischen Feststellungen an Mischkristallen³ entweder von statistisch-unregelmäßiger Beschaffenheit sein oder von kristallographisch-regelmäßigem Charakter. Beides ist an Stoffgruppen mit speziellen Eigenschaften gefunden worden. Nach der WEISS-HEISENBERGSCHEN Theorie der ferromagnetischen Stoffe ist deren unmagnetischer Zustand durch das Auftreten statistisch-unregelmäßig verteilter Gittergebiete mit einheitlicher Spinorientierung gekennzeichnet⁴, und Ähnliches ist für die Dipoleinstellungen im elektrischen Analogon bei der Seignettesalzfamilie anzunehmen⁵. Beispiele für kristallographisch-regelmäßige Gitterinhomogenitäten stellen etwa die Schichtengitter dar⁶, wenn der Begriff des homogenen Idealgitters in seiner engsten Fassung zugrunde gelegt wird. Theorie und Erfahrung zeigen bei allen diesen Fällen deutlich, daß und warum sie an Stoffe mit ganz speziellen Atomeigenschaften gebunden sind.

Die *Behauptung*, daß die Kristallgitter *sämtlicher* Stoffe grundsätzlich Inhomogenitäten von kristallographisch-regelmäßiger Beschaffenheit aufweisen müssen, wurde von ZWICKY aufgestellt⁷. Der normalen „primären“ Gitterstruktur soll gewissermaßen als „Obergitter“ eine „Sekundärstruktur“ überlagert sein; sie soll aus einzelnen oder paarweisen⁸ Ebenen abnormal vergrößerter Belegungsichte bestehen, die an Stelle bestimmter Gitterebenen der Primärstruktur auftreten und in regelmäßigen Abständen von einem Vielfachen der primären Gitterkonstante aufeinanderfolgen. Durch umfängliche Rechnungen für reguläre Ionengitter haben ZWICKY und EVJEN den Beweis versucht⁹, daß hier einem Kristallgitter mit einer Sekundärstruktur von Würfebenen ein

¹ Ein derartiger Nachweis wurde bei A. SMEKAL (ZS. f. Phys. Bd. 55, S. 289. 1929) angestrebt, doch haben spätere experimentelle Ergebnisse davon überzeugt, daß die daselbst sowie in früheren Veröffentlichungen versuchten Rückschlüsse auf den Kristallzustand bei völliger Ausschaltung von Fremdatomen unsicher bleiben.

² Siehe auch F. ZWICKY, Helv. Phys. Acta Bd. 6, S. 240. 1933.

³ Vgl. ds. Handb. Bd. XXIII/2, Beitrag P. P. EWALD, Ziff. 40.

⁴ Kap. 3 (SOMMERFELD-BETHE), Ziff. 54–63.

⁵ Vgl. etwa H. STAUB, Phys. ZS. Bd. 34, S. 292. 1933, und die daselbst angeführte ältere Literatur.

⁶ Kap. 4 (BORN-GÖPPERT-MAYER), Ziff. 50, S. 748.

⁷ F. ZWICKY, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 15, S. 816. 1929.

⁸ Diese Behauptung wird anscheinend erst bei F. ZWICKY, Helv. Phys. Acta Bd. 6, S. 210. 1933, auf S. 212 eingeführt.

⁹ F. ZWICKY, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 15, S. 816. 1929; Helv. Phys. Acta Bd. 3, S. 269. 1930; Bd. 4, S. 49. 1931; Bd. 6, S. 210. 1933; Phys. Rev. Bd. 38, S. 1772. 1931; Bd. 40, S. 63. 1932; H. M. EVJEN, ebenda Bd. 34, S. 1385. 1929; Bd. 39, S. 675. 1932; Bd. 41, S. 265. 1932; Bd. 44, S. 491 u. 501. 1933.

tieferer Energiewert zukomme als dem primären Gitter allein. Es wird also wiederum angenommen, daß ein weniger symmetrischer Systemzustand energetisch stabiler sein könne als der symmetrische Zustand, und daß daraufhin die Realisierung des ersteren auch tatsächlich eintreten müsse¹. Der Energiegewinn beim Übergang zum Kristall mit Sekundärstruktur soll in der Hauptsache damit zusammenhängen, daß die Flächendichte der Sekundärebenen gleich der von einzelnen freien Ionengitterebenen (Ziff. 4, Tab. 1) angenommen werden dürfe. Die Abstandsbestimmung der Sekundärebenen erfolgt daraufhin ebenso wie für die in Ziff. 4b besprochene Möglichkeit von Oberflächenrisen¹; das Steinsalzgitter z. B. würde durch Sekundärgitterebenen in gleich große würfelförmige Gitterblöcke mit einer Kantenlänge von etwa 35 Primärgitterabständen zerlegt, d. h. in Gitterblöcke von rund 20000 Ionenpaaren.

Die Richtigkeit dieser Rechnungen für Alkalihalogenidgitter ist bestritten worden². Schließlich hat ZWICKY selbst festgestellt, daß ein exakter theoretischer Beweis für die Notwendigkeit einer Sekundärstruktur *nicht* vorliegt und auch kaum jemals möglich sein dürfte³.

Obleich damit der Idee einer regelmäßigen Sekundärstruktur *aller* Kristallgitter jede sichere Unterlage entzogen bleibt, hat ZWICKY an dieser Hypothese festgehalten³. Er findet, „daß die Existenz der Kristalle wesentlich an die Auswirkung gewisser kooperativer Phänomene geknüpft ist, d. h. solcher Phänomene, deren Aktionsradius sehr viel größer ist als derjenige, welcher im allgemeinen der Wechselwirkung zwischen individuellen Atomen zukommt. Nimmt man an, daß Kristalle ideale Gitter sind, so folgt aus dem notwendigen Vorhandensein kooperativer Phänomene, daß für einen Kristall im allgemeinen keine Zustandsgleichung existieren kann, und daß diese Gitter nicht einen Zustand minimaler freier Energie darstellen“⁴. Diese letztere Behauptung ist offenbar nicht nur unbewiesen, sondern tatsächlich unzutreffend. Die Existenz eines scharfen Schmelzpunktes für den Idealkristall, die ZWICKY bestreitet, hat in der Schmelztheorie von BRAUNBEK längst eine grundsätzlich befriedigende Behandlung gefunden⁵, welche auch die „kooperative“ Natur des Schmelzprozesses deutlich hervortreten läßt. Als einziges weiteres, auf *sämtliche* Kristalle anwendbares Argument zugunsten einer regelmäßigen Sekundärstruktur⁶, wird von ZWICKY das Bestehen strukturempfindlicher Kristalleigenschaften angeführt. Da ein ideal vollkommener Kristall mit oder ohne Sekundärstruktur keinerlei Strukturempfindlichkeit besitzt, muß hier auf eine Wechselwirkung zwischen Sekundärstruktur und Kristallbaufehlern Bezug genommen werden. Die Behauptung, daß eine Sekundärstruktur von Kristallbaufehlern viel empfindlicher beeinflußt werde als die Primärstruktur, ist ebenso unbewiesen wie die Sekundärstruktur selbst und kann daher nicht als selbständige Stütze zugunsten der letzteren angesehen werden.

¹ Vgl. oben S. 800.

² R. H. CANFIELD, Phys. Rev. Bd. 35, S. 114. 1930; F. ZWICKY, ebenda Bd. 35, S. 283. 1930; E. OROWAN, ZS. f. Phys. Bd. 79, S. 573. 1932; F. ZWICKY, Helv. Phys. Acta Bd. 6, S. 210. 1933.

³ F. ZWICKY, Helv. Phys. Acta Bd. 6, S. 210. 1933; vgl. S. 213; A. SMEKAL, Phys. Rev. Bd. 44, S. 308. 1933.

⁴ F. ZWICKY, Helv. Phys. Acta Bd. 6, S. 210. 1933; vgl. S. 213; ferner Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 17, S. 524. 1931; Phys. Rev. Bd. 40, S. 63. 1932; Bd. 41, S. 400. 1932; Bd. 43, S. 215 u. 270. 1933.

⁵ W. BRAUNBEK, ZS. f. Phys. Bd. 38, S. 549. 1926; *Ergebn. d. exakt. Naturwissensch.* Bd. VI, S. 124. 1927; s. auch Kap. 4 (BORN-GÖPPERT-MAYER), Ziff. 34, S. 693 ff.

⁶ Die von ZWICKY überdies betrachteten „self-perpetuating“ elektrischen Momente in Kristallgittern kommen nach seinen eigenen Angaben nicht für *beliebige* Gitter in Betracht.

Von der Hypothese universell verbreiteter Sekundärstrukturen sei noch hervorgehoben, daß sie im allgemeinen eine Herabsetzung der Kristallsymmetrie unter die des Primärgitters bedingen würde¹. Als Sekundärebenen kämen wegen der Forderung maximalen Energiegewinnes durch Kontraktion offenbar in erster Linie dichtest besetzte Ebenenrichtungen des Primärgitters in Frage, für Ionengitter allenfalls unter Ausschluß gleichionig aufgebauter oder aus gleichionigen Gittergeraden bestehender Netzebenen². Meßbare Dichteeffekte, hervorgerufen durch die dichtere Besetzung der Sekundärebenen³, dürfen auf Grund der gegenwärtig erzielten Übereinstimmung zwischen den Röntgenwellenlängenbestimmungen mit Kristallen und mit Strichgittern sowie mittels Primärgitterkonstanten und aus Dichtebestimmungen abgeleiteten Gitterkonstanten⁴ nicht auftreten. Ein merkbarer Unterschied zwischen den Röntgeninterferenzen an Idealkristallen und an gleichartigen Primärgittern mit Sekundärstruktur ist theoretisch nicht zu erwarten⁵. Da die Sekundärstruktur nur durch einzelne oder doppelte Netzebenen gebildet sein soll, müssen diese einer direkten Wahrnehmung auch in solchen Fällen entzogen bleiben, wo die Gitterkonstante des Sekundärgitters nach ZWICKY von mikroskopisch auflösbarer Größe sein soll⁶. Für eine experimentelle Beurteilung der Sekundärstrukturhypothese kommen danach nur Kristallbaufehlereffekte in Betracht (Ziff. 10, 13); bei Alkalihalogenidkristallen liegen experimentelle Entscheidungen *gegen* die Sekundärstrukturhypothese vor⁷ (Ziff. 22, C; 23, A).

Zusammenfassend ist also festzustellen, daß gegen die prinzipielle Gleichsetzung des ideal vollkommenen Kristalls mit dem Idealgitterkristall (Idealkristall) theoretisch begründete Bedenken nicht vorhanden sind. Die Notwendigkeit zur Berücksichtigung einer Sekundärstruktur würde erst eintreten, wenn sich in voller Allgemeinheit herausstellen sollte, daß die Beziehungen zwischen normaler Gitterstruktur und Kristallbaufehlern keine ausreichende gittertheoretische Wiedergabe zulassen.

6. Chemische Reinheit und Strukturempfindlichkeit. Die Entstehung oder Herstellung absolut reiner Kristalle mit makroskopischen Abmessungen (Ziff. 4) wird durch die unvermeidbaren Verunreinigungen der Ausgangsstoffe unmöglich gemacht. Der individuelle chemische Nachweis der Fremdstoffe ist in seiner Empfindlichkeit begrenzt, auch wenn erhebliche Stoffmengen zur Verfügung stehen; die neueren mikrochemischen Methoden haben wesentliche Fortschritte gebracht⁸, ebenso die spektroskopischen Verfahren⁹. Wie insbesondere durch die äußerst empfindliche Nachweismöglichkeit der radioaktiven Stoffe¹⁰ belegt werden kann, braucht man in einer beliebigen Substanz unterhalb der chemisch nachweisbaren Grenzmengen keineswegs das Vorhandensein sämtlicher übriger Atomarten des periodischen Systems zu befürchten. Die als Beimengungen

¹ Vgl. z. B. F. ZWICKY, Phys. Rev. Bd. 35, S. 283. 1930; in anderem Sinne auch Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 17, S. 524. 1931; Phys. Rev. Bd. 34, S. 270. 1933.

² Siehe Ziff. 23, S. 913 und Anm. 1 auf S. 914.

³ F. ZWICKY, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 16, S. 211. 1930; R. A. MILLIKAN, Phys. Rev. Bd. 35, S. 1231. 1930.

⁴ A. H. COMPTON, Journ. Frankl. Inst. Bd. 208, S. 603. 1929; J. M. CORK, Phys. Rev. Bd. 35, S. 1456. 1930; Y. TU, ebenda Bd. 40, S. 662. 1932.

⁵ H. M. EVJEN, Phys. Rev. Bd. 41, S. 265. 1932.

⁶ A. SMEKAL, Phys. Rev. Bd. 44, S. 308. 1933.

⁷ A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 34, S. 633. 1933; Phys. Rev. Bd. 44, S. 308. 1933.

⁸ Vgl. F. EMICH, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl. München 1926; F. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig 1931.

⁹ W. GERLACH, Die chemische Emissionsspektralanalyse, I. Teil (mit E. SCHWEITZER). Leipzig 1930; II. Teil (mit W. GERLACH). Leipzig 1933.

¹⁰ Siehe O. HAHN, ds. Handb. Bd. XXII/1, Kap. 3C.

gegebenenfalls fühlbar werdenden Fremdstoffe sind weitgehend von der chemischen Beschaffenheit des Grundmaterials abhängig. Eine Gesamtverunreinigung von $1:10^6$ ist nur in den allerseltensten Fällen zu erreichen und anscheinend bisher nur bei einigen Metallen verwirklicht¹. Selbst ein Beimengungsverhältnis von $1:10^4$ ist in den meisten Fällen schon als sehr günstig anzusehen; es kann auch für einige Salze erreicht und unterschritten werden.

Diese Feststellungen zeigen, daß in einem beliebigen Kristall bestenfalls auf 10^4 bis 10^6 richtige Bausteine ein fremder entfällt, so daß man für alle Stoffe das *Vorhandensein* „chemischer“ *Kristallbaufehler von der Konzentration* 10^{-4} bis 10^{-6} als vorgegeben hinzunehmen hat, falls atomdisperse Verteilung der Beimengungen vorliegt². Doch müssen nicht alle diese chemischen Baufehler auf die Strukturempfindlichkeit von Kristalleigenschaften Einfluß nehmen; es wird vermutlich in erster Linie auf Beimengungen ankommen, die mit dem Grundmaterial innerhalb eines gewissen Temperaturbereiches oder überhaupt *nicht mischbar* sind. Als untere Grenzkonzentration der „chemischen“ Baufehler, durch welche die allgemeinen strukturempfindlichen Einkristalleigenschaften noch *wirksam* beeinflußt werden, kann man $1:10^7$ bis $1:10^9$ annehmen. Solange eine derart weitgehende Reinigung der Stoffe nicht zu verwirklichen ist, können *Materialkonstanten* für strukturempfindliche Eigenschaften nicht angegeben werden. Man erkennt zugleich, daß bis dahin in unkontrollierbaren Verschiedenheiten geringster „wirksamer“ Fremdstoffmengen zumindest *eine*, praktisch oder grundsätzlich nicht zu beseitigende *Ursache für die Strukturempfindlichkeit von Kristalleigenschaften* gelegen sein wird.

Auch wenn es einmal gelungen sein sollte, Stoffe mit dem erforderlichen Reinheitsgrad herzustellen, wird die Erforschung des Einflusses wirksamer Fremdstoffmengen nicht überflüssig. Die Hauptmenge der Stoffe wird stets in mehr oder minder verunreinigtem Zustande benutzt werden müssen, insbesondere in der technischen Anwendung der Festkörper. Die Strukturempfindlichkeit gewisser Festkörpereigenschaften wird überdies empirisch schon seit langem zu einer planmäßigen „Verbesserung“ dieser Eigenschaften im technischen Sinne ausgenutzt, sei es durch Zusatz geringer Fremdstoffmengen, sei es durch mechanische und thermische Vorbehandlung. Eine exakte Grundlegung dieser Verfahren der technischen Materialphysik muß von der Aufklärung der strukturempfindlichen Festkörpereigenschaften am Einkristall ausgehen und daher auch den Einfluß geringster Fremdstoffmengen mit umfassen.

Eine allgemeine rechnerische Behandlung des Einflusses beliebiger Fremdatome auf die Eigenschaften irgendeines kristallisierten Stoffes stößt bisher auf unüberwindliche Schwierigkeiten³. Man ist daher in weitem Ausmaße auf die systematische empirische Untersuchung angewiesen. Verschiedene wirksame Zusatzstoffe ergeben dabei grundsätzlich gleichartige Gesetzmäßigkeiten für die Beeinflussung strukturempfindlicher Eigenschaften. Der Einbau von Fremdatomen in Kristalle kann demnach nicht von Stoff zu Stoff gesetzlos beschaffen sein, der Kristallisationsvorgang muß dafür einfache, allgemeingültige Bedingungen herbeiführen.

¹ Vgl. z. B. W. FRAENKEL, ZS. f. Metallkde. Bd. 23, S. 221. 1931; W. NODDACK, Metallwirtsch. Bd. 10, S. 674. 1931; C. J. SMITHELLS, Impurities in Metals, 2. Aufl. London 1930; erweiterte deutsche Bearbeitung von W. HESSENBRUCH. Berlin 1931.

² Dies stimmt überein mit den bei A. SMEKAL (Phys. ZS. Bd. 26, S. 707. 1925; Bd. 27, S. 837. 1926; Ann. d. Phys. Bd. 83, S. 1202. 1927) versuchten Schätzungen der Gesamtkonzentration aller Kristallbaufehler. Man wird diese daher nicht mehr mit dem Grenz-zustand des ideal reinen Kristalls in Verbindung bringen, sondern vorwiegend mit den von Anfang an vorhandenen „chemischen“ Kristallbaufehlern.

³ Ansätze hierzu für einfachste Fälle: F. BITTER, Phys. Rev. Bd. 37, S. 1527. 1931.

II. Entstehung und Nachweis von Kristallbaufehlern.

7. Ideales Kristallwachstum. Die Strukturempfindlichkeit von Kristalleigenschaften ist, wie bereits hervorgehoben (Ziff. 3, 4), ganz allgemein mit Kristallbaufehlern in Verbindung zu bringen, deren Entstehung *während des Kristallwachstums* stattfindet. Im folgenden wird zur Vorbereitung zunächst die Theorie des *idealen* Kristallwachstums entwickelt, die voraussetzt, daß jeder vom wachsenden Kristall angelagerte Baustein von vornherein einen Gitterpunkt des Idealgitterbaues besetzt.

Die Kristallisation eines Stoffes kann durch die Begriffe Keimbildung und Keimwachstum beschrieben werden. Für beide Vorgänge ist das Bestehen von Unterkühlungs- bzw. Übersättigungszuständen Voraussetzung. Wenn mehrere Bausteine, etwa im Dampf, zu einem „Keim“ zusammengetreten sind, dessen Dampfdruck noch größer als der Übersättigungsdruck ist, wird die Wahrscheinlichkeit des Wiederzerfallens zunächst sehr viel größer sein als die für weiteres Anwachsen. Ein Weiterwachsen kommt mit überwiegender Wahrscheinlichkeit erst in Betracht, wenn der Kristallkeim so groß geworden ist, daß sein Dampfdruck mit dem Übersättigungsdruck übereinstimmt¹; die Bildungswahrscheinlichkeit derartiger Keime ist nach VOLMER durch einen Boltzmannfaktor zu kennzeichnen, in dem die zur Entstehung eines solchen Kriställchens erforderliche „Keimbildungsarbeit“ auftritt. Damit die Keimbildung beobachtbar ist, muß diese Arbeit von der Größenordnung kT der mittleren thermischen Festkörperenergie je Freiheitsgrad bei der absoluten Temperatur T des Vorganges sein. Für die Entstehung eines *Einkristalles aus einem Einzelkeim* darf nur eine sehr geringe Übersättigung vorliegen.

Auch das Weiterwachsen eines Kristalls ist nach GIBBS und VOLMER zunächst als Keimbildungsproblem aufzufassen². Das Wachstum erfolgt hierbei *diskontinuierlich*, in *tangentialer* Richtung³, im Idealfalle also Gitterebene für Gitterebene. Wenn auf einer abgeschlossenen Gitterebene neue Bausteine auftreten, so werden sie adsorbiert und im allgemeinen wiederverdampft. Sind einige Bausteine auf der Kristallebene zu einem „Flächenkeim“ zusammengetreten, so wird dieser zunächst wieder einen höheren Dampfdruck als den Übersättigungsdruck haben, so daß mit überwiegender Wahrscheinlichkeit ein Wiederzerfallen stattfindet. Um wachstumsfähig zu bleiben, muß der Flächenkeim durch sukzessive Anlagerung weiterer Bausteine wieder eine durch den Übersättigungsdruck bestimmte mittlere Größe überschreiten, deren Wahrscheinlichkeit wieder durch einen Boltzmannfaktor mit der entsprechenden Keimbildungsarbeit gegeben ist. Bei abnehmender Übersättigung steigt die erforderliche Keimgröße so stark an, daß die Bildung wachstumsfähiger Keime schließlich nicht mehr möglich ist und daher die Wachstumsgeschwindigkeit des

¹ M. VOLMER u. A. WEBER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 119, S. 277. 1926; A. FARKAS, ebenda Bd. 125, S. 236. 1927; M. VOLMER, ZS. f. Elektrochem. Bd. 35, S. 555. 1929. Klassisch-thermodynamische Behandlung: J. W. GIBBS, Thermodynamische Studien, S. 296 ff. Leipzig 1892.

² J. W. GIBBS, l. c. S. 380 f.; M. VOLMER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 102, S. 267. 1922; M. VOLMER u. A. WEBER, l. c. S. 298. — Die Notwendigkeit einer *dynamischen* Wachstumstheorie gegenüber den älteren *statischen* Ansätzen (vgl. Kap. 4, Ziff. 54) wird auch bei E. BRANDENBERGER, ZS. f. Krist. Bd. 66, S. 120. 1928, hervorgehoben.

³ Experimentelle Belege: M. VOLMER u. I. ESTERMANN, ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 13. 1921; M. VOLMER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 102, S. 267. 1922; K. SPANGENBERG, N. Jahrb. f. Min., Mügge-Festband 1928, S. 1197; A. NEUHAUS, ZS. f. Krist. Bd. 68, S. 15. 1928.

Kristalls bereits vor Erreichung des Gleichgewichtes auf Null absinkt¹. Die Entstehung der Gitterebenenkeime kann durch eine auf der Kristalloberfläche vorhandene, ungeordnete *Adsorptionsschicht von Kristallbausteinen*² wesentlich gefördert werden, wenn Anzahl und seitliche Beweglichkeit² dieser Teilchen genügend groß sind; dies wird desto mehr der Fall sein, je näher die Kristallisationstemperatur dem Schmelzpunkt gelegen ist, falls nicht überhaupt Wachstum aus der Schmelze vorliegt³.

Die Anlage neuer Gitterebenen des Kristalls ist also von der Entstehung wachstumsfähiger Flächenkeime abhängig, die somit den wesentlich zeitbestimmenden Teilvorgang des Kristallwachstums darstellt⁴. Die Arbeit zur Erzeugung eines wachstumsfähigen Gitterebenenkeims bei irgendeiner vorgegebenen Übersättigung ist für kristallographisch verschiedene Gitterebenen verschieden groß, womit die Verschiedenheit der Verschiebungsgeschwindigkeit solcher Ebenen beim Kristallwachstum ihre Erklärung findet. Diese Abhängigkeit wurde von VOLMER und BRANDES für die Ebenen (100), (110) und (111) des Steinsalzgitters und ein Übersättigungsverhältnis von 1% bei 0° C genauer durchgerechnet⁵, wobei die Mitwirkung einer ungeordneten Adsorptionsschicht von Kristallbausteinen praktisch zu vernachlässigen ist⁶; da der Einfluß eines Lösungsmittels noch nicht näher berücksichtigt werden kann, gelten die Ergebnisse strenggenommen nur für das Kristallwachstum aus dem Dampfzustand, doch ist anzunehmen und durch die Erfahrung bestätigt, daß die Verhältnisse qualitativ auch für das Wachstum aus übersättigter Lösung bestehen bleiben.

Man überzeugt sich zunächst leicht, daß für eine Würfebene (100) des Steinsalzgitters rechteckige bzw. quadratische Keime mit Seiten parallel zu den Würfelkanten eine geringere Bildungsarbeit erfordern als alle gleich großen sonstwie begrenzten Flächenkeime. Die Daten für die drei wichtigsten Lagen eines solchen Flächenkeimes zur Würfebenenbegrenzung⁷ sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Man erkennt, daß die Keimbildung im Inneren der Würfelfläche die größte, der von einer Ecke ausgehende Keim die geringste Bildungsarbeit erfordert. Für die Rhombendodekaederebene (110) ist nur die inmitten derselben gelagerte, in die Tabelle gleichfalls aufgenommene Keimform berechnet worden, die keineswegs der geringst möglichen Keimbildungsarbeit dieser Fläche entspricht. Man sieht, daß Keimbildung auf (110) mit einer mindestens hundertmal kleineren Bildungsarbeit möglich wäre⁸. Für die Oktaederebene (111) ist eine entsprechende Rechnung gar nicht durchführbar, da eine exakte (111)-Ebene aus lauter Ionen gleichen Vorzeichens besteht und daher als natürliche Begrenzung nicht vor-

¹ An Jodkristallen experimentell nachgewiesen von M. VOLMER u. W. SCHULTZE, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 156, S. 1. 1931.

² Experimentelle Belege für Quecksilber- und Benzophenonkristalle von M. VOLMER u. I. ESTERMANN, l. c.; M. VOLMER u. G. ADHIKARI, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 170. 1925; ZS. f. phys. Chem. Bd. 119, S. 46. 1926. Für Steinsalz: H. MÜLLER, Diss. Halle 1934; siehe ferner Ziff. 16.

³ M. VOLMER u. M. MARDER, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 154, S. 97. 1931.

⁴ Vgl. dazu auch K. SPANGENBERG, ZS. f. Krist. Bd. 59, S. 383. 1924, insbesondere S. 403.

⁵ H. BRANDES, ZS. f. phys. Chem. Bd. 126, S. 196. 1927; H. BRANDES u. M. VOLMER, ebenda (A) Bd. 155, S. 466. 1931.

⁶ Wie leicht aus der Selbstdiffusion bzw. dem Ionenleitvermögen des Steinsalzes (Ziff. 18) z. B. für Zimmertemperatur zu erschließen ist. Ebenso darf die Vernachlässigung der Temperaturbewegung des Kristalls sowie des Flächenkeims für 0° C als unbedenklich gelten.

⁷ H. BRANDES u. M. VOLMER, l. c.

⁸ Nach I. N. STRANSKI [ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 17, S. 127. 1932; insbesondere Anm. 1 auf S. 153] ist bei (110) wie bei (111) sogar nur Einzelanlagerung von Kristallbausteinen erforderlich und damit praktisch gar keine Keimbildungsarbeit notwendig (vgl. S. 810).

Tabelle 4. Flächenkeime auf der Würfel- und Rhombendodekaederebene des Steinsalzgitters. (Übersättigungsverhältnis 1% bei 0° C.)

Gitterebene	Würfelebene (100)			Dodekaederebene (110)
Keimlage				
Keimfläche in 10^{-12} cm ²	$(98)^2$	$98 \cdot 67 = (81)^2$	$(67)^2$	$3,4 \cdot 17 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{2} = (6,4)^2$
Keimbildungsarbeit in 10^{-9} erg	2,30	1,57	1,07	0,016
Anzahl der Ionenpaare des Keims	$6,1 \cdot 10^6$	$4,5 \cdot 10^6$	$2,9 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^4$

kommen kann. Um eine Begrenzung mit gleich vielen positiven und negativen Ionen zu erhalten, muß die wirkliche „Oktaeder“-Begrenzung eine Zone von mindestens zwei Ionenschichten Tiefe darstellen. Die Wachstumsgeschwindigkeit auf der Oberfläche des Oktaeders wird dann etwa dieselbe sein wie an den Rändern unvollständig gebliebener Netzebenen, wo das Wachstum ungehemmt vor sich gehen kann, da lineare Keime keine nennenswerte Bildungsarbeit erfordern¹. Die Oktaederfläche sollte demnach rascher wachsen als jede andere Ebene, zu deren Wachstum Keimbildung notwendig ist. Als langsamste Flächen sollten die Würfelebenen zurückbleiben, sobald alle übrigen Wachstumsmöglichkeiten ausgenutzt sind, und die normale Tracht des Einkristalls bestimmen, wie sie auch tatsächlich von der Erfahrung geliefert wird.

Die *Anlagerung einzelner Ionen* bzw. Atome an den wachsenden Kristall ist von KOSSEL und STRANSKI näher verfolgt worden². Der Steinsalzkristall z. B. wird aus einzelnen Würfelebenen aufgebaut gedacht, diese wiederum aus einzelnen Ionenketten parallel zu einer Würfelkante, und die Ketten aus den Einzelionen. Die Anlagerung des Einzelions an eine unvollendete Ionenkette erfolgt bei genügender Entfernung von Ecken und Kanten immer wieder in der gleichen Art („wiederholbarer Schritt“) und mit dem gleichen Energiegewinn, der (elektrostatisch gerechnet) offenbar mit der halben Gitterenergie je Ionenpaar (Tab. 3) übereinstimmt. Wie Abb. 1 erkennen läßt, ist jede anderweitige Anlagerung, z. B. an der Außenseite einer Ionenkette oder inmitten eines fertiggebauten Teiles einer Würfelebene³, wenn sie in streng idealgittertheoretischer Position erfolgt, mit erheblich geringerem Energiegewinn verknüpft, wird also sehr viel geringere Wahrscheinlichkeit besitzen als ein Weiterbau der angefangenen Ionenkette. Ist eine Kette fertiggebaut, so ist der energetisch günstigste Ort für den Beginn einer neuen Kette neben der alten Kette an der Kante gelegen;

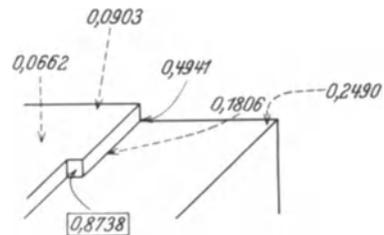


Abb. 1. Die wichtigsten Anlagerungsschritte am Steinsalzwürfel. Die Zahlen geben den elektrostatischen Anteil der Anlagerungsenergien an, gemessen durch die Trennungsarbeit zweier um den Gitterabstand voneinander entfernter, entgegengesetzt geladener punktförmiger Ionen als Energieeinheit.

¹ H. BRANDES, I. C.

² W. KOSSEL, Göttinger Nachr. 1927, S. 135; Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum, in „Quantentheorie und Chemie“, S. 1. Leipzig 1928; Sommerfeld-Festschrift, S. 215. Leipzig 1928; Naturwissensch. Bd. 18, S. 901. 1927/28; I. N. STRANSKI, Jahrb. d. Univ. Sofia Bd. 24 II, S. 297. 1927/28; ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 136, S. 259. 1928; Bd. 142, S. 453. 1929; (B) Bd. 11, S. 342. 1931; Bd. 17, S. 127. 1932 u. f.

³ Der letztere Fall ist eingehend untersucht von J. E. LENNARD-JONES u. B. M. DENT, Trans. Faraday Soc. Bd. 24, S. 92. 1928.

soll eine neue Ebene angelegt werden, so ist dies am vorteilhaftesten an einer Würfecke. — Man sieht, daß für die Einzelanlagerung von Ionen an der Würfel-ebene (und ähnlich für die wahrscheinlichere Anlagerung von Ionenpaaren) eine ähnliche Auszeichnung der Ecken- und Kantenlage herauskommt, wie für die vorhin betrachtete Bildung von Flächenkeimen (Tab. 4). Dies beruht darauf, daß die Keimbildungsarbeit direkt mit den Unterschieden zwischen den Energiegewinnen beim „wiederholbaren Schritt“ und bei den übrigen Anlagerungs-

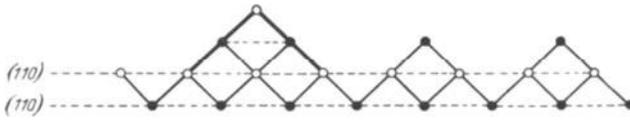


Abb. 2. Querschnitt durch den Ionenbau einer wachsenden Rhombendodekaeder-ebene (110) des Steinsalzgitters.

möglichkeiten der zahlreichen Keimbausteine (Tab. 4) zusammenhängt. So kommt es, daß der Ansatz von KOSSEL und STRANSKI, die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallfläche nur durch die energetische Schwierigkeit der Anlagerung eines *einzigen*, nämlich des ersten Gitterbausteins bei Beginn einer neuen Gitterebene, zu kennzeichnen, in vielen Fällen mit der strengeren Keimbildungstheorie von VOLMER und BRANDES übereinstimmt und daher zur ersten Orientierung über den Wachstumsvorgang geeignet sein kann, obgleich die tatsächlichen kinetischen Vorgänge infolge der häufigen Wiederverdampfung bereits angelagerter Bausteine oder Bausteingruppen wesentlich verwickeltere sind¹. Immerhin gibt es Fälle, wo das Kriterium der größten Anlagerungsenergie des Einzel-

teilchens zu einem anderen Ergebnis führt wie die Aufsuchung des Minimums der Keimbildungsarbeit für gegebene Temperatur und Übersättigung², so daß die strengere Theorie unentbehrlich sein kann, die andererseits nur auf Ebenen anwendbar ist, bei denen das Wachstum Schicht für Schicht erfolgt.

Tatsächlich kommt bei allen übrigen Ebenen des Steinsalzgitters außer der Würfelebene nach KOSSEL und STRANSKI ein flächenhaftes Wachstum nicht in Betracht, die Stoffanlagerung erfolgt stets *in mehreren Schichten zugleich*, wobei z. B. auf dem Rhombendodekaeder (110) eine Rippung parallel zur Würfel-flächendiagonale anzunehmen ist, wie aus dem in Abb. 2 dargestellten Querschnitt durch eine derartige Oberflächenschicht zu ersehen ist. Auch alle übrigen derartigen Flächen stellen *Felder von Würfel-flächenstufen* dar, ihre Be-



Abb. 3. Makroskopisch vergrößerte Rippung der Rhombendodekaederebene (110) eines Kugelwachstumskörpers von Steinsalz bei raschem Wachstum (A. NEUHAUS).

grenzung besteht gewissermaßen aus lauter „Subindividuen“ mit Würfelebenen³. Diese Subindividuen können beim Wachstum nur vergrößern, nicht aber feiner werden. Das gilt auch für die molekulare Rippung der Abb. 2; bei langsamem Wachstum bleiben die (110)-Ebenen des Steinsalzes makroskopisch vollkommen, bei größeren Übersättigungen tritt die in Abb. 3 deutlich ausgeprägte Vergröße-

¹ H. BRANDES u. M. VOLMER, I. c. S. 469—470; M. VOLMER u. W. SCHULTZE, I. c. S. 2.

² M. VOLMER u. I. N. STRANSKI, vgl. H. BRANDES u. M. VOLMER, I. c. S. 470; ferner I. N. STRANSKI, Jahrb. d. Univ. Sofia Bd. 25 II, S. 113. 1928/29.

³ I. N. STRANSKI, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 17, S. 127. 1932; Naturwissensch. Bd. 19, S. 689. 1934; ferner auch W. KOSSEL, Quantentheorie und Chemie, I. c.; s. auch M. v. LAUE, Berl. Ber. 1930, S. 26.

rung davon auf¹. In Übereinstimmung mit der Erfahrung wachsen alle diese Flächen erheblich schneller als die Würfebenen, die z. B. im Kugelwachstumsversuch aus übersättigter Lösung solange praktisch stille stehen bzw. nur seitlich vergrößert werden, bis nahezu alle übrigen Flächen verschwunden sind². Die Betrachtungen von KOSSEL und STRANSKI wurden mit Erfolg auch auf die Auflösung der Kristalle ausgedehnt³ sowie auf die Erscheinung des isomorphen Fortwachsens⁴.

Eine weitere wichtige Anwendung betrifft homöopolare Kristalle⁵, zumal daselbst mehrere verschiedene kubische und auch ein hexagonaler Gittertypus untersucht wurden (Diamantgitter, kubisch-flächenzentriertes und kubisch-raumzentriertes Gitter, hexagonal-dichteste Kugelpackung). Hier gibt es flächenhaftes Wachstum für sämtliche Ebenen. Im Gegensatz zu den heteropolaren

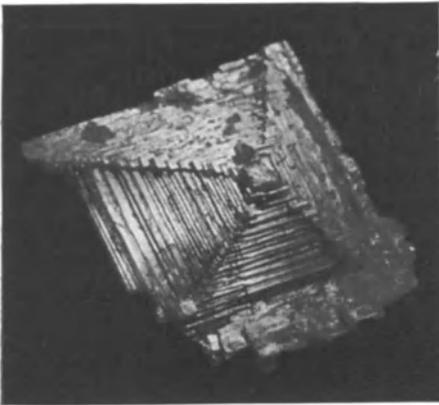


Abb. 4. Siedesalzkristall (Saline Schönebeck, natürliche Größe). Von dem vorne sichtbaren würfelförmigen Keimkristall gehen hohle Würfeltreppen aus, Keimwachstum an den Würfelkanten (H. SCHÖNFELD).



Abb. 5. Durch Sublimation bei 310° C wachsender Cadmiumkristall (100fache Vergrößerung). Schichtpyramidenform, Keimwachstum auf den hexagonalen Basisebenen (M. STRAUMANIS).

Kristallen beginnt die Anlage neuer Ebenen beim Wachstum aus dem Dampfzustand aber nicht an den Ecken und Kanten, sondern an den Flächenmitten. Während ein Salzkristall unter Umständen nur die Kanten seines Keimwürfels mit fortwachsendem Stoff säumt, so daß die Entstehung hohltrichterartig angelegter Würfeltreppen zustande kommen kann (Abb. 4), vermag der Metallkristall vermittels seines Flächenmitten-Keimwachstums massive schichtpyramidenartige Formen hervorzubringen (Abb. 5). Die allgemeinen Voraussagen der Theorie bezüglich der Flächenentwicklung beim Wachstum aus dem Metall-

¹ A. NEUHAUS, ZS. f. Krist. Bd. 68, S. 15. 1928; insbes. S. 32 u. 72—73.

² A. NEUHAUS, ZS. f. Krist. Bd. 68, S. 15. 1928. Nach eigenen Erfahrungen gilt Ähnliches auch für das Wachstum der Alkalihalogenide aus dem Schmelzflusse; das den anderen Flächen gegenüber soviel langsamere Wachstum der Würfebenen stellt hier z. B. geradezu eine notwendige Vorbedingung dar für die Keimauslese beim KYROPOULOSschen Ziehverfahren (S. KYROPOULOS, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 154, S. 308. 1926).

³ Z. B. W. KOSSEL, Sommerfeld-Festschrift, I. c.

⁴ I. N. STRANSKI, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 142, S. 453. 1929; I. N. STRANSKI u. K. KULELIEW, ebenda Bd. 142, S. 467. 1929; ebenda Bodenst.-Festband S. 230, 1931.

⁵ W. KOSSEL, Quantentheorie und Chemie, I. c., § 6; I. N. STRANSKI, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 11, S. 342. 1931; ZS. f. Elektrochem. Bd. 36, S. 25. 1930; I. N. STRANSKI u. R. KAISCHEW, ZS. f. Krist. Bd. 78, S. 373. 1931; I. N. STRANSKI u. L. KRATANOW, ebenda Bd. 83, S. 155. 1932; P. A. ANDERSON, Phys. Rev. Bd. 40, S. 596. 1932; R. KAISCHEW u. L. KRATANOW, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 23, S. 158. 1933. Vgl. bereits J. W. GIBBS, I. c. S. 380, Anm. 2.

dampf konnten für das hexagonale Zink in der Tat durch die Erfahrung fast vollständig bestätigt werden¹. Bei elektrolytischer Entstehung wie auch beim Lösungsvorgang kommt in Übereinstimmung mit dem Experiment indes auch hier der Flächenberandung die entscheidende Rolle zu.

Eine Übersicht über die aus der Theorie von STRANSKI für verschiedene Gittertypen abgeleiteten Flächen der Gleichgewichtsformen in der Reihenfolge zunehmender Wachstumsgeschwindigkeit gibt die Tabelle 5. Die langsamste Gitterebenenart entspricht offenbar der Ebene geringster Oberflächenenergie und stimmt bis auf den Fall des Diamanttypus mit der dichtest besetzten Ebene überein; ebenso gehören die folgenden Ebenen meist zu den nächst-dichtest besetzten Ebenen.

Tabelle 5. Ebenen von Wachstums-Gleichgewichtsformen in der Reihenfolge zunehmender Wachstumsgeschwindigkeit.

Kristall-system	Gittertypus	Reihenfolge zunehmender Wachstumsgeschwindigkeit	Reihenfolge abnehmender Flächendichte
regulär	NaCl	(100)	(100) (110) (111)
regulär	einfach	(100) (110) (111) (211)	(100) (110) (111)
regulär	Diamant	(111) (110) (100) (311) (310)	(110) (111) (100) (112)
regulär	flächen-zentriert	(111) (100) (110) (311) (210) (531)	(111) (100) (110)
regulär	raum-zentriert	(110) (211) (100) (111)	(110) (100) (111)
hexa-gonal	dichteste Packung	{0001} (10 $\bar{1}$ 0) (01 $\bar{1}$ 2) (10 $\bar{1}$ 1) (11 $\bar{2}$ 0) (01 $\bar{1}$ 3)	(0001) (11 $\bar{2}$ 0) (10 $\bar{1}$ 0) (11 $\bar{2}$ 2) (10 $\bar{1}$ 1)

8. Reales Kristallwachstum ohne Fremdatome. Das wirkliche Kristallwachstum unterscheidet sich von dem idealen im wesentlichen durch zwei Umstände: verhältnismäßig hohe Übersättigungen und Mitwirkung von Fremdatomen. Der erste Faktor bedingt im allgemeinen ein „zu schnelles“ Wachstum; auch wenn er merklich abgemildert ist, wie gelegentlich bei der natürlichen Kristallbildung während geologischer Zeiträume, bleibt der zweite Faktor unvermeidbar. Einen weiteren, wesentlichen Einfluß besitzt die räumliche und zeitliche Gleichmäßigkeit der Stoffzufuhr; sie kann beim Experiment meist ausreichend verwirklicht werden und sei daher im folgenden vorausgesetzt.

Hohe Übersättigungen begünstigen zunächst die dreidimensionale Keimbildung², so daß sehr viele Kristallkeime gleichzeitig entstehen, deren Verwachsung zu vielkristallinen Aggregaten führt. Bei nicht zu großen Orientierungsunterschieden kommt es durch die Verwachsung gegebenenfalls zur Bildung einer Art von Mosaik-„Ein“kristallen³. In der Lösung entstandene Keime können bei der Aneinanderlagerung eine weitgehende Gleichorientierung erfahren, deren Verwachsung ebenfalls zur Bildung solcher „Ein“kristalle führt⁴, und ähnlich bei den anderen Typen von „Sammelkristallisation“.

¹ Vgl. M. STRAUMANIS, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 13, S. 316. 1931; Bd. 19, S. 63. 1932; P. A. ANDERSON, l. c. Von den durch STRANSKI berechneten Ebenen (vgl. Tab. 5) fehlt nur (01 $\bar{1}$ 2). Bei Auflösungsversuchen an Zinkkristallen [G. AMINOFF, ZS. f. Krist. Bd. 65, S. 23. 1927; M. STRAUMANIS, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 147, S. 161. 1930] fehlt diese Fläche ebenfalls, obgleich die Reihenfolge der Auflösungsgeschwindigkeiten sonst mit der berechneten Reihenfolge der Wachstumsgeschwindigkeiten übereinstimmt.

² Im gleichen Sinne wirkt auch hoher allseitiger Druck. Vgl. die bei Drucken bis zu 20000 at angestellten Kristallisationsversuche von G. WELTER, ZS. f. Metallkde. Bd. 23, S. 255. 1931; Metallwirtsch. Bd. 10, S. 475. 1931.

³ Vgl. etwa A. SMEKAL, Metallwirtsch. Bd. 10, S. 831, 847. 1931, Abb. 1.

⁴ Siehe z. B. W. v. BEHREN u. J. TRAUBE, Kolloid ZS. Bd. 47, S. 45. 1929; ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 138, S. 85. 1928. Abb. 9 bis 12; Bd. 146, S. 1. 1930, Abb. 14 bis 20. Vgl. ferner die röntgenographisch verfolgte Koagulation-kristallisierter Primär-Solteilchen zu Sekundärteilchen an Gold, P. SCHERRER u. H. STAUB, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 154, S. 309. 1931.

Beim Fortwachsen eines einzigen, isoliert bleibenden Kristallkeims¹, der bereits seine Wachstums-Gleichgewichtsform angenommen hat, wird durch zunehmende Übersättigung die Größe der wachstumsfähigen Flächenkeime herabgesetzt, wobei die Keimbildungsarbeit sinkt und die Keimbildungswahrscheinlichkeit zunimmt (Ziff. 7). Da einzelne Ecken-, Kanten- und Flächenbausteine am Kristall von vornherein *nicht* die Idealgitterbindung annehmen (Ziff. 4), besteht die Möglichkeit, daß trotz der dadurch vergrößerten Keimbildungsarbeit kleine wachstumsfähige Keime von unvollkommener Orientierung gebildet werden, ohne daß in jedem Falle eine nachträgliche Ausrichtung zustande kommen müßte. Bei weiterem Wachstum und häufiger Bildung solcher Orientierungsfehler entsteht so der Typus des *Orientierungsfehlkristalls*. Er kann äußerlich von einem durch Verwachsung einer Mehrzahl von dreidimensionalen Keimkristallen entstandenen Mosaik-, „Ein“kristall gegebenenfalls nicht unterschieden werden, so daß nur sein Innenbau den Zusammenhang mit *einem* Mutterkristall erkennen lassen würde². — Die Zunahme der Keimbildungshäufigkeit mit der Übersättigung kann ferner zur Folge haben, daß bereits auf unvollendeten Netzebenen neue Flächenkeime entstehen. Da diese neuen Keime für die Materialzufuhr freier liegen, werden sie rascher wachsen als die unter ihnen liegenden, so daß es dazu kommen kann, daß die unteren Ebenen unvollendet bleiben und schließlich durch die sich rascher ausbildenden oberen von der Umgebung abgeschlossen werden, wodurch der Typus des *Lückenfehlkristalls* zustande kommt. Bei den wirklichen Kristallen werden voraussichtlich sowohl Orientierungsfehler als Lücken auftreten.

Besitzt der wachsende Kristall von vornherein nicht die Gleichgewichtsform, so erfolgt (bei heteropolaren Kristallen) das schnellste Wachstum an den Flächen, die stets in mehreren Schichten zugleich wachsen müssen (Ziff. 7). Diese Flächen bestehen aus besonders zahlreichen Bausteinen in Ecken- oder Kantenlage, wodurch wiederum die Entstehung von Orientierungsfehlern gefördert werden kann. Die „Subindividuen“-Begrenzung dieser Flächen wird ferner eine Lückenbildung besonders begünstigen, namentlich wenn aus energetischen Gründen bereits eine gewisse Vergrößerung der Subindividuen eingetreten ist.

Die *Entstehung von Lücken und Orientierungsfehlern ohne Mitwirkung von Fremdatomen* ist nach dem Vorangehenden *mit dem Tangentialwachstum der verschiedenen Wachstumsebenen verknüpft* und sollte demnach eine Art *statistischer Ordnung parallel zu diesen Ebenen* aufweisen. Aus dem Vorstehenden ist ferner zu entnehmen, daß die *Beschaffenheit und Häufigkeit dieser Kristallbaufehler von den Besonderheiten des Stoffes und der Kristallisationsbedingungen abhängig* sein wird. Die normale Keimbildungshäufigkeit für irgendeine Wachstumsebene eines Stoffes und vorgegebene Übersättigung sei nach VOLMER (Ziff. 7) proportional dem Boltzmannfaktor $e^{-W/kT}$, diejenige z. B. für fehlorientierte Keime proportional $e^{-W'/kT}$, wo W die normale Keimbildungsarbeit und $W' (> W)$ jene für Fehlorientierung bezeichne. Die Häufigkeit der Orientierungsfehler wird desto größer sein, je kleiner $W' - W$ gegenüber kT . Sie ist also zunächst von dem Übersättigungsgrad und von der Temperatur abhängig. Da W für kristallographisch verschiedenwertige Wachstumsebenen verschieden ist — wodurch ihre verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten bedingt sind —, hat man auch W' verschieden anzunehmen. Die am gleichen Stoff beim Wachstum entstehenden Orientierungsfehler sollten also nach Häufigkeit und Beschaffenheit davon abhängen, welchem Ebenen-

¹ Vgl. zum folgenden H. BRANDES, l. c. S. 210, sowie M. VOLMER u. A. WEBER, l. c. S. 298 ff.

² Wenn diese Erscheinung bis zu makroskopischen Ausmaßen gesteigert ist, entspricht sie dem von M. J. BUERGER (Amer. Min. Bd. 17, S. 177. 1932) als „lineages“ beschriebenen Sachverhalt.

wachstum sie ihre Entstehung zu danken haben. Bei verschiedenen Stoffen sind W und W' gleichfalls verschieden anzunehmen. Für Ionenkristalle von gleichem Gittertyp ist W in erster Näherung proportional der vierten Potenz der Ionenladung und verkehrt proportional dem Quadrate des Gitterabstandes¹. Wenn W' das gleiche Verhalten zeigt, so ist es klar, daß die Bildung von Orientierungsfehlern mit steigender Ionenladung immer unwahrscheinlicher wird. Ganz allgemein wird bei Zunahme der Wechselwirkungskräfte zwischen den Kristallbausteinen eine Verminderung der Bildungshäufigkeit von Lücken und Orientierungsfehlern vorauszusehen sein. Kristallbaufehler der beschriebenen Art ohne Mitwirkung von Fremdatomen sollten daher unter vergleichbaren Versuchsbedingungen nur bei Stoffen mit geringeren Bindungsfestigkeiten stärker hervortreten.

Die beschriebenen Fehlbautypen sind für sehr große Übersättigung, d. h. bei sehr schnellem Kristallwachstum, sogar bis zu mikro- und makroskopischen Ausmaßen vergrößert gefunden worden. Um „gute“, insbesondere von Mosaikfehlern möglichst freie Kristalle zu erhalten, muß man so langsam wie möglich kristallisieren lassen, wobei allerdings durch den großen Zeitaufwand eine praktische Grenze gesetzt wird. Die langsamste Kristallisation von Steinsalz aus reiner wässriger Lösung von 30° C bei einer wochenlang konstant gehaltenen Übersättigung bis herab zu 0,001% ist von NEUHAUS verwirklicht worden² und bedeutet immer noch die Anlagerung einiger Gitterebenen in der Sekunde; die mittlere Anlagerungszeit je Ionenpaar ist dabei von der Größenordnung 10^{-13} bis 10^{-15} sec. Läßt man einen mehrere cm^3 großen Steinsalzkristall im Laufe einiger Stunden aus der Schmelze wachsen, so sind die Anlagerungsgeschwindigkeiten etwa 10^4 mal größer, was eine Begünstigung der Kristallbaufehlerbildung zur Folge haben wird³.

Das tangentielle Flächenwachstum der Kristalle wurde von VOLMER mikroskopisch verfolgt⁴, wobei zum Teil Schichten von vielen Gitterebenen Dicke gefunden wurden. Er hat aus dem Dampf entstehende Hg-Kristalle, elektrolytisch wachsende Cd- und Sn-Kristalle sowie durch Fällung aus der Lösung entstehende PbJ_2 -Kristalle geprüft. „Stellt man bei 500- bis 1000facher Vergrößerung auf eine der vollkommen eben erscheinenden Kristallflächen ein, so beobachtet man direkt, daß schnell nacheinander neue Schichten sich auf der Kristallfläche bilden, und zwar beginnt diese Schichtbildung an einer Stelle und breitet sich von da in konstanter Dicke schnell über die ganze Fläche aus. Insbesondere ist die gleichmäßige Dicke der Schichten mit Sicherheit an den Interferenzfarben der dünnen Kristallblättchen von PbJ_2 zu erkennen.“ „Diese neuen Schichten können verschiedene Dicken haben, die nach dem Grad, in welchem sich der Farbton ändert, beurteilt werden können. Die untere Grenze der auftretenden Schichtdicken ist nicht direkt beobachtbar.“ „Je dünner die Schicht, um so schneller erfolgt ihre Ausbreitung. Bei Metallkristallen erweckt diese Ausbildung und Auswachsung der Schichten den Eindruck, als ob über die Oberfläche flüssige Metallschichten fließen. Die sichtbar dünnsten Schichten eilen mit außerordentlicher Geschwindigkeit über die Flächen, durch Überholung entstehen dickere

¹ Vgl. etwa die Formeln bei H. BRANDES, 1. c.

² A. NEUHAUS, 1. c.

³ Nach freundlicher mündlicher Mitteilung von Herrn E. HOCHHEIM wurde bei einem von der I. G. Farbenindustrie A.-G. veranlaßten, drei Monate dauerndem Wachstumsversuch aus der Schmelze tatsächlich ein röntgenoptisch erheblich vollkommeneres Steinsalzmaterial erzielt. Vgl. auch P. P. EWALD, ds. Handb., Bd. XXIII/2, S. 209, Anm. 5.

⁴ M. VOLMER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 102, S. 267. 1922; insbesondere S. 269. — Die ersten Versuche dieser Art stammen von R. MARCELIN, Ann. de phys. (9) Bd. 10, S. 185. 1918. Sie wurden an para-Toluidin angestellt und sind fortgeführt und erweitert durch S. BOURDIN, C. R. Bd. 190, S. 1282. 1930; A. MARCELIN u. S. BOURDIN. C. R. Bd. 190, S. 1496. 1930; Bd. 191, S. 31. 1931; L. KOWARSKI, C. R. Bd. 194, S. 1226. 1932.

Schichten, die sich sodann ganz langsam weiter vorschieben.“ Die Ungleichmäßigkeit der Ausbreitung und Dicke dieser Schichten kann als direkter Beleg für eine, zumindest vorübergehende, Entstehung von Kristallbaufehlern parallel zu den Wachstumsebenen betrachtet werden; allerdings dürfte daran Fremdatomen ein größerer Anteil zukommen (Ziff. 9) als verunreinigungs-freien Bau-fehlern. Das von VOLMER beobachtete Überholen einer tieferen Schicht durch eine höhere, schneller wachsende Schicht ist an einem von STRAUMANIS¹ her-rührenden Bilde von der hexagonalen Basisebene (0001) eines aus dem Dampf entstandenen Zinkkristalls bei 600facher Vergrößerung mehrfach festzustellen (Abb. 6). Es kann den Grundvorgang für die oben beschriebene Art einer Lückenbildung darstellen.

Ob bei der Kristallisation aus der Schmelze ähnliche Erscheinungen beobachtbar sind, bedarf trotz aller Wahrscheinlichkeit noch ge-nauerer Bestätigung, da hier an der Phasen-grenzfläche zu jedem Zeitpunkt beliebig viele Bausteine zur Anlagerung gleichzeitig zur Verfügung stehen, denen in der Schmelze über-dies eine bestimmte räumliche Verteilung zukommen mag. Die Auswertung der Röntgen-interferenzen des flüssigen Quecksilbers² hat gelehrt, daß man die Atomanordnung dieser Schmelze als „verwackelte“ hexagonal dichte-ste Kugelpackung anzusehen hat³, so daß sie in ihren Volumelementen, abgesehen von der Verwackelung, der Atomanordnung des festen Kristalls bereits ziemlich nahesteht.

Ebenso liegen mehrfach Beobachtungen an verschiedenen Stoffen vor, die eine Vermehrung der Keimbildung aus frischen, nur wenig über den Schmelz-punkt hinaus erhitzten Schmelzen feststellen⁴ oder aus dem Temperaturgang einzelner physikalischer Eigenschaften in der Nachbarschaft des Schmelz-punktes auf eine quasikristalline Struktur der Schmelzen dieses Temperatur-gebietes schließen⁵. Frisch aufgeschmolzene Wismut-Einkristalle erstarren zu Einkristallen genau übereinstimmender Orientierung, wenn mechanische Er-schütterungen sowie höhere Temperaturen als 8 bis 10 Grade über dem Schmelz-punkt vermieden bleiben⁶. Es wird abzuwarten sein, ob die damit belegte Ab-hängigkeit des Molekularzustandes einer Schmelze von ihrer mechanischen und

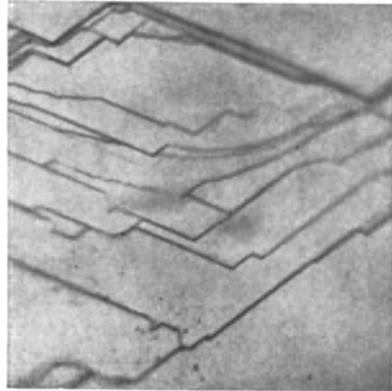


Abb. 6. Durch Sublimation wachsender Zink-kristall (600fache Vergrößerung). Wachstum von Flächenkeimen auf der hexagonalen Basisebene (M. STRAUMANIS).

¹ M. STRAUMANIS, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 13, S. 316. 1931; Abb. 5 auf S. 324.

² P. DEBYE u. H. MENKE, Phys. ZS. Bd. 31, S. 797. 1930; H. MENKE, ebenda Bd. 33, S. 593. 1932.

³ O. KRATKY, Phys. ZS. Bd. 34, S. 482. 1933; sowie früher bereits F. ZERNIKE u. J. A. PRINS, ZS. f. Phys. Bd. 41, S. 184. 1927; H. MARK, ebenda Bd. 54, S. 505. 1929; J. A. PRINS, ebenda Bd. 56, S. 617. 1929.

⁴ K. SCHAUM u. F. SCHÖNBECK, Ann. d. Phys. (4) Bd. 8, S. 652. 1902; K. SCHAUM, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 120, S. 241. 1922; Bd. 148, S. 217. 1925; Ann. d. Chem. Bd. 462, S. 194. 1928 (organische Stoffe); P. OTHMER, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 91, S. 209. 1915; H. MÖLLER, Diss. Greifswald 1924, S. 29ff.; M. LE BLANC u. E. MÖBIUS, Leipziger Ber. Bd. 85, S. 75. 1933 (organische Stoffe); E. SCHEIL, ZS. f. Metallkde. Bd. 21, S. 124. 1929 (Al); A. GOETZ, Phys. Rev. Bd. 35, S. 193. 1930 (Bi); L. GRAF, ZS. f. Phys. Bd. 67, S. 400. 1931 (Cu); W. L. WEBSTER, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 140, S. 653. 1933 (Sn, Bi, Pb).

⁵ A. MAGNUS, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 171, S. 73. 1928 (Hg); R. W. BOYDSTON, Phys. Rev. Bd. 30, S. 911. 1927; A. SOROOS, ebenda Bd. 41, S. 516. 1932 (Bi).

⁶ E. DONAT u. O. STIERSTADT, Ann. d. Phys. (5) Bd. 17, S. 897. 1933.

thermischen Vorgeschichte bei ganz beliebigen Stoffen vorhanden ist¹ und von besonderen Folgen für den Kristallisationsvorgang und die Entstehung von Baufehlern² begleitet ist.

Anhangsweise sei die Möglichkeit erwähnt, daß an wachsenden Kristallen noch auf sekundärem Wege Kristallbaufehler entstehen. Bei der Kristallisation durch Ziehen aus der Schmelze³ findet die Ableitung der Schmelzwärme zum Großteil durch den Kristall selbst statt; der Temperaturgradient erzeugt infolge der ungleichmäßigen thermischen Ausdehnung Wärmespannungen, durch die eine plastische Verformung bewirkt werden könnte⁴ und damit neue Kristallbaufehler (Ziff. 22, B). Diese Möglichkeit wird allerdings durch das sofortige Einsetzen von Rekristallisation (Ziff. 24) sehr eingeschränkt; bei Steinsalz z. B. ist die Rekristallisationsgeschwindigkeit noch in erheblichem Abstand vom Schmelzpunkt größer als die zulässigen Einkristallwachstumsgeschwindigkeiten⁵, wodurch eine spontane Beseitigung etwaiger Verformungswirkungen zustande kommt.

Die planmäßige *Herstellung von Einkristallen durch Rekristallisation* benutzt Einkristalle bzw. gewachsene oder aus Pulvern gepreßte Vielkristallkörper, die ein gewisses Ausmaß von plastischer Verformung erfahren haben müssen. Zu den bereits im Ausgangsmaterial vorhandenen Kristallbaufehlern werden durch die plastische Verformung weitere Baufehler geliefert, sowohl Orientierungsfehler als auch hohlraumartige Baufehler (Ziff. 22, D). Die Rekristallisation beseitigt vorwiegend Orientierungsfehler, dagegen findet nach den bisher am Steinsalz vorliegenden Erfahrungen⁵ bei nicht allzu feinen Hohlräumen keine merkliche Ausfüllung statt. Soweit hier Mitwirkung von Fremdatomen nicht hinein spielt⁶, liefert die Rekristallisation demnach typische *Lückenfehlkristalle*. Bei der außerordentlich langsamen Stoffzufuhr einer Tieftemperaturrekristallisation kann auch hier ein tangentiales Wachstum nach Wachstums-Gleichgewichtsebenen vorkommen; in allen übrigen Fällen entscheidet die hier im allgemeinen mit den Vorbedingungen des Rekristallisationsprozesses verknüpfte räumliche Ungleichmäßigkeit der Stoffzufuhr. Die spontane Beseitigung von Orientierungsfehlern durch Rekristallisation und Kristallerholung (Ziff. 24) beweist, daß beim realen Kristallwachstum aus Dampf, Lösung oder Schmelze ohne Mitwirkung von Fremdatomen nur geringfügige Fehlorientierungen möglich sein dürften.

9. Reales Kristallwachstum. Einfluß von Fremdatomen. Wenn Fremdatome auf die Oberfläche eines wachsenden Kristalls auftreffen, werden sie zumindest vorübergehend festgehalten und können dadurch das Kristallwachstum beeinflussen. Über die Adsorption an Festkörpern, insbesondere aus der Gasphase, liegt ein sehr ausgedehntes Tatsachenmaterial vor⁷, darunter auch für

¹ Literatur über Röntgenmessungen an Flüssigkeiten bei W. GOOD, *Helv. Phys. Acta* Bd. 3, S. 205. 1930. C. DRUCKER, *Phys. ZS.* Bd. 29, S. 273. 1928; F. SAUERWALD u. W. TESKE, *ZS. f. anorg. Chem.* Bd. 210, S. 247. 1933, finden neuerdings im geschmolzenen Zustande quasikristalline Röntgeninterferenzen auch bei Pb, Sn und Amalgamen.

² A. GOETZ (l. c.) bringt die flüssige „Blockphase“ bei Bi mit der Entstehung seiner „Blockstruktur“ im festen Zustande (Ziff. 10 B, Abb. 9) in Verbindung, dagegen finden R. BLOCH, T. BRINGS und W. KUHN [*ZS. f. phys. Chem. (B)* Bd. 12, S. 415. 1931] die Überhitzbarkeit von Kristallkeimen in Übereinstimmung mit der Theorie des idealen Kristallwachstums nach KOSSEL und STRANSKI.

³ Vgl. z. B. S. KYROPOULOS, *ZS. f. anorg. Chem.* Bd. 154, S. 308. 1926.

⁴ F. ZWICKY, *Phys. Rev.* Bd. 40, S. 63. 1932, § 5 A. ⁵ H. MÜLLER, *Diss. Halle* 1934.

⁶ Eine solche scheint bei Versuchen an Al-Kristallen von U. DEHLINGER, *Phys. ZS.* Bd. 34, S. 836. 1933, vorzuliegen.

⁷ Vgl. vor allem J. W. MCBAIN, *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*. London 1932 (mit ausführlichem Substanzverzeichnis); Diskussion „The Adsorption of Gases by Solids“. *Trans. Faraday Soc.* Bd. 28, S. 131–447. 1932; H. DOHSE u. H. MARK, *Die Adsorption von Gasen und Dämpfen an festen Körpern* (Hand- und Jahrb. der chem. Phys. Bd. III 1, Abschnitt 1). Leipzig 1933.

zahlreiche kristallisierte Stoffe¹, wobei in Bestätigung der Auffassung von LANGMUIR vorwiegend eine höchstens monomolekulare Bedeckung gefunden wird². Der Gitterbau der Kristalloberfläche läßt eine flächengitterartig regelmäßige Anlagerung der Fremdatome voraussehen, zu deren Gunsten auch Ergebnisse von Beugungsversuchen mit Materialwellen gedeutet werden³. Die Gleichgewichtskonzentration der adsorbierten Teilchen hängt naturgemäß von der verfügbaren Menge ab und sinkt im allgemeinen mit steigender Temperatur, sofern der Adsorptionsmechanismus einheitlich bleibt⁴.

Mittels radioaktiver Indikatoren ist gezeigt worden, daß kristallographisch verschiedene Ebenen im allgemeinen spezifische Adsorptionsunterschiede zeigen⁵ und daß die stärkste Adsorption an den Kristallkanten und -ecken stattfindet⁶. Die genannten Adsorptionsverschiedenheiten werden direkt sichtbar, wenn der adsorbierte Stoff Keime bildet, die zu Kriställchen auswachsen⁷. Die ausgezeichnete Bedeutung von Kristallkanten und -ecken für die Adsorptionsvorgänge ist ferner durch die Erfahrungen bei der heterogenen Katalyse umfassend belegt⁸.

Wie die Anlagerung weiterer Eigenbausteine an den wachsenden Kristall, so erfolgt also auch die Anlagerung von Fremdbausteinen bevorzugt an Kristallkanten und -ecken⁹, und damit auch an allen in mehreren Gitterschichten wachsenden Kristallflächen (Ziff. 7). Naturgemäß sind hier wie dort die gleichen Gründe

¹ J. W. MCBAIN, l. c.; ferner für nichtmetallische Stoffe besonders F. PANETH u. W. VORWERK, ZS. f. phys. Chem. Bd. 101, S. 445 u. 480. 1922 (PbSO₄); K. FAJANS u. W. FRANKENBURGER, ebenda Bd. 105, S. 255. 1923 (AgBr); F. DURAU, Ann. d. Phys. (4) Bd. 87, S. 307. 1928; ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 159, S. 115. 1932 (NaCl); Bd. 156, S. 195 u. 210. 1931; Bd. 159, S. 115. 1932 (KMnO₄); J. H. DE BOER u. Mitarbeiter, Proc. Amsterdam Bd. 31, S. 906. 1928; ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 13, S. 134. 1931; Bd. 14, S. 149 u. 457. 1931; Bd. 15, S. 281 u. 300. 1932; Bd. 16, S. 397. 1932; Bd. 17, S. 161. 1932; Bd. 20, S. 11. 1933; Bd. 21, S. 198, 208 u. 278. 1933; Bd. 22, S. 423. 1933 (CaF₂, BaF₂); B. WHIPP, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 141, S. 217. 1933 (KJ); F. DURAU u. A. HORN, Naturwissensch. Bd. 21, S. 528. 1933 (CdCl₂).

² Nachweis durch Wägung: J. STROHHÄCKER, ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 248. 1930.

³ Mit Elektronenstrahlen: E. RUPP, Ann. d. Phys. (5) Bd. 5, S. 453. 1930; Bd. 13, S. 101. 1932 [die von E. RUPP und E. SCHMID, Naturwissensch. Bd. 18, S. 459. 1930; W. BOAS u. E. RUPP, Ann. d. Phys. (5) Bd. 7, S. 983. 1930; Bd. 13, S. 1. 1932; J. LASS u. E. RUPP, Ann. d. Phys. Bd. 11, S. 611. 1931; R. v. MEIBOM u. E. RUPP, Ann. d. Phys. Bd. 18, S. 107. 1933, untersuchten Fälle sind noch unklar]. Mit Atomstrahlen: R. FRISCH u. O. STERN, ZS. f. Phys. Bd. 84, S. 430. 1933; R. FRISCH, ebenda Bd. 84, S. 443. 1933.

⁴ Über „aktivierte“ Adsorption vgl. z. B. A. F. BENTON, Trans. Faraday Soc. Bd. 28, S. 202. 1932.

⁵ K. HOROWITZ, Wiener Ber. (IIa) Bd. 132, S. 375. 1924; P. M. WOLF u. N. RIEHL, ZS. f. angew. Chem. Bd. 45, S. 400. 1932; E. BERL u. L. REINHARDT, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 166, S. 81. 1933; mit nicht radioaktiven Hilfsmitteln bereits allgemeiner bei R. MARC, ZS. f. phys. Chem. Bd. 68, S. 104. 1910; Bd. 75, S. 710. 1911; Bd. 81, S. 641. 1913.

⁶ F. PANETH u. W. THIMANN, Chem. Ber. Bd. 57 B, S. 1215. 1924; W. THIMANN, Diss. Hamburg 1924; A. EISNER, Diss. Berlin 1926; G. M. SCHWAB u. E. PIETSCH, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 2, S. 262. 1929; Bd. 13, S. 13. 1931.

⁷ Siehe etwa M. VOLMER u. A. WEBER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 119, S. 277. 1926, insbesondere S. 291 ff.; G. M. SCHWAB u. E. PIETSCH, ZS. f. Elektrochem. Bd. 35, S. 573. 1929; I. N. STRANSKI u. K. KULELIEW, ZS. f. phys. Chem. Bd. 142, S. 467. 1929; I. N. STRANSKI u. Z. C. MUTAFTSCHIEW, ebenda Bd. 150, S. 135. 1930; C. W. BUNN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 141, S. 567. 1933. — Über einen Einfluß der Kristallsymmetrie der Unterlage auf die Symmetrie der aus dem Dampf entstehenden Kriställchen polymorpher Stoffe (ZnS) vgl. K. LARK-HOROWITZ u. S. E. MADIGAN, Phys. Rev. Bd. 44, S. 320. 1933.

⁸ Vgl. die Theorie der „aktiven“ Zentren von H. S. TAYLOR, die als bevorzugte Adsorptionsstellen wirken, z. B. auch bei der „Vergiftung“ des Katalysators. Siehe etwa G. M. SCHWAB, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. Bd. VII, S. 276. 1928; A. SMEKAL, ZS. f. Elektrochem. Bd. 35, S. 567. 1929; G. M. SCHWAB u. E. PIETSCH, ebenda S. 573.

⁹ K. F. HERZFELD, Coll. Symp. Ann. 1929, S. 51; I. N. STRANSKI u. Z. C. MUTAFTSCHIEW, ZS. f. Elektrochem. Bd. 35, S. 393. 1929; W. KOSSEL, Naturwissensch. Bd. 18, S. 901. 1930.

dafür maßgebend, nämlich ein möglichst großer Energiegewinn bei der Anlagerung der Fremdbausteine, wodurch eine möglichst große Verweilzeit an der Kristalloberfläche zustande kommt. Die Anlagerung der Fremdbausteine kann also gegebenenfalls als erster Schritt einer Fortsetzung des normalen Kristallwachstums betrachtet werden¹, wie vor allem bei der normalen Mischkristallbildung².

Für die Beeinflussung des Kristallwachstums seien hier daraufhin die folgenden Daten bevorzugt in Betracht gezogen, die für jede einzelne von den verschiedenen Arten von molekularen Anlagerungsmöglichkeiten (z. B. nach Abb. 1, Ziff. 7) bestimmte und im allgemeinen verschiedene Größen haben werden: 1. Energiegewinn bei der Anlagerung eines Fremdbausteines in bezug auf den entsprechenden Energiegewinn bei Eigenbausteinen. 2. Mittlere Verweilzeit der angelagerten Fremdbausteine in bezug auf die mittlere Zeitdauer zwischen zwei örtlich benachbart aufeinanderfolgenden Anlagerungen von Eigenbausteinen. 3. Mittlere Konzentration der angelagerten Fremdbausteine in bezug auf die verfügbare Anzahl von gleichartigen Anlagerungsmöglichkeiten für Eigenbausteine. — 1. hängt im wesentlichen nur von den Eigenschaften der Eigen- und Fremdbausteine ab, die für den Fall mischkristallartigen Einbaues bestimmte Ähnlichkeitsqualitäten besitzen müssen³; bei 2. und 3. tritt der Einfluß der Temperaturlage hinzu, bei 3. überdies noch jener der Konzentration und Nachlieferungsgeschwindigkeit des Fremdstoffes in der Wachstumsumgebung sowie der herrschenden Übersättigung.

A. Wenn die Fremdbausteine, allenfalls nur in sehr geringer Menge, zur *Mischkristallbildung* mit der Kristallsubstanz befähigt sind, wird bei größerer Anlagerungsenergie der Fremdbausteine ein Anreicherungssystem, im entgegengesetzten Falle ein Abreicherungssystem vorliegen, es werden mehr bzw. weniger Fremdbausteine in den Kristall eingebaut, als ihrer Konzentration in der Wachstumsumgebung entspricht, und die Einbaumengen werden im allgemeinen von der Kristallisationsgeschwindigkeit abhängig sein. Eine eingehende Untersuchung derartiger Systeme beim Einbau praktisch gewichtsloser Mengen von Radiumsalzen in isomorphe Bariumsalze während der Abscheidung aus der Lösung durch HAHN und seine Mitarbeiter hat die (hier auch noch durch die Löslichkeitsverhältnisse mitbestimmten) Gesetzmäßigkeiten dieses Einflusses der Kristallisationsgeschwindigkeit empirisch festgelegt⁴. Eine wesentliche Veränderung der Wachstumsgeschwindigkeiten der verschiedenen Kristallebenen dürfte hier nicht in Betracht kommen. Da der isomorphen Einbau keine „chemischen“ Kristallbaufehler im eigentlichen Sinne schafft, wird hier auch für die Entstehung von Baufehlern das gleiche gelten wie beim realen Wachstum einheitlicher Kristalle ohne die Mitwirkung von Fremdatomen (Ziff. 8); durch die Verschiedenheit der beiden Mischkristallpartner kann die Bildung von Lücken und Orientie-

¹ K. FAJANS u. K. v. BECKERATH, ZS. f. phys. Chem. Bd. 97, S. 487. 1921; L. IMRE, ZS. f. Elektrochem. Bd. 38, S. 535. 1932; ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 153, S. 262. 1931; Bd. 164, S. 327, 343 u. 364. 1933; I. M. KOLTHOFF, Journ. Phys. Chem. Bd. 36, S. 860. 1932.

² Vgl. Kap. 6 (GRIMM-WOLFF), Ziff. 80–85. Bei „isomorphem Fortwachsen“ gilt das auch für weitere ausschließliche Anlagerung von Fremdstoffen. Siehe etwa M. VOLMER u. A. WEBER, I. c.; I. N. STRANSKI, Jahrb. d. Univ. Sofia Bd. 25 II, S. 113. 1928/29; ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 142, S. 453. 1929; Bodenstein-Festband 1931, S. 230.

³ Vgl. Kap. 6 (GRIMM-WOLFF), Ziff. 81–84.

⁴ O. HAHN, Berl. Ber. 1930, XXX, S. 547; 1932, II, S. 2; N. RIEHL u. H. KÄDING, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 149, S. 180. 1930; R. MUMBRAUER, ebenda Bd. 156, S. 113. 1930; H. KÄDING, R. MUMBRAUER u. N. RIEHL, ebenda Bd. 161, S. 362. 1932; R. MUMBRAUER, ebenda Bd. 163, S. 142. 1933; A. RATNER, P. TOLMATSCHOFF u. A. POLESSITSKY, ebenda Bd. 165, S. 472. 1933; R. MUMBRAUER, ebenda Bd. 165, S. 477. 1933; daselbst weitere Literaturangaben.

rungsfehlern allenfalls eine gewisse Förderung erfahren, insbesondere in der Nachbarschaft der Mischbarkeitsgrenze¹.

B. Merkwürdig anders beschaffen sind die Verhältnisse bei der *Einschließung von Fremdbausteinen*, die mit dem Kristallmaterial *keine Mischkristalle* bilden. Hier handelt es sich um Teilchen, denen sich das Kristallgitter nicht anpassen vermag, so daß um den Fremdbaustein entweder eine Lücke im Gitterbau entsteht² oder eine Fehlorientierung bei der Anlage der nächsten Gitterebenen einsetzt. Während eine Abweichung eines Eigenbausteines von seinem Gitterplatz inmitten des Idealgitters instabil ist (Ziff. 4d), könnte die Nachbarschaft eines unlöslichen Fremdbausteines zumindest die Stabilisierung einzelner derartiger Fehlbindungen ermöglichen³. Sind bereits Kristallbaufehler vorhanden (Ziff. 8), dann können unlösliche Fremdbausteine daselbst angelagert werden⁴ und so gegebenenfalls eine Stabilisierung dieser Baufehler herbeiführen.

Von den zahlreichen denkbaren Arten einer Beeinflussung des Kristallwachstums durch *eine bestimmte Fremdschubstanz ohne Mischkristallbildung* seien nur einige besonders auffällige Möglichkeiten hervorgehoben: a) Wenn sämtliche Anlagerungsmöglichkeiten an den Kristall durch Fremdatome von praktisch unbegrenzter Verweilzeit besetzt sind, hört das Kristallwachstum überhaupt auf⁵. b) Bei abnehmender Konzentration der Fremdbausteine werden unter sonst gleichen Bedingungen zuerst nur Anlagerungsmöglichkeiten auf den Oberflächenebenen geringster normaler Wachstumsgeschwindigkeit freigegeben, falls auch die Fremdbausteine für diese Ebene, wie vorauszusehen, die geringsten Anlagerungsenergien besitzen. Diese langsamsten Ebenen werden offenbar mit verringerter Geschwindigkeit weiterwachsen, da sie aber die einzigen wachstumsfähigen Flächen sind, können sie allenfalls schließlich verschwinden zugunsten lauter von Fremdatomen gesperrter anderer (kristallographischer oder trivialer) Begrenzungsflächen, worauf das Weiterwachstum aufhört; wenn die Flächen nicht verschwinden (bei nichtregulären Kristallen möglich), wächst der Kristall schichtenförmig weiter. In jedem dieser Fälle schließt der Kristall bei zunehmender Kristallisationsgeschwindigkeit (z. B. infolge gesteigerter Übersättigung) zunehmende Mengen von Fremdbausteinen parallel zu den sonst langsamsten Wachstumsebenen als Kristallbaufehler ein. c) Nach weiterer Verminderung der Fremdstoffkonzentration können weitere, schließlich alle Kristallflächen weiterwachsen, aber verlangsamt und allenfalls immer noch so, daß die sonst lang-

¹ Mischkristalle von Erdalkalinitraten bauen nach P. GAUBERT (Bull. Soc. fr. Min. Bd. 23, S. 211. 1900, bes. S. 214 u. 219) bei der Kristallisation aus farbstoffhaltiger Lösung mehr Methylenblau ein als die reinen Komponenten. An Mischkristallen dieser Art treten ferner nach H. T. RINGDAL (ZS. f. Krist. Bd. 82, S. 50. 1932), entsprechend einer Erwartung von L. VEGARD (Vid. Selsk. Skr. Oslo 1921, Nr. 6, S. 27) unscharfe Röntgeninterferenzen auf, aus denen auf eine „Mikrozerstörung“ geschlossen wird. Ein verwandter röntgenoptischer Effekt bei L. G. PARRATT, Phys. Rev. Bd. 44, S. 328. 1933.

² In diesem Falle kann man den Zustand des eingeschlossenen Fremdbausteines im Sinne von D. BALAREW (Kolloidchem. Beih. Bd. 30, S. 249. 1930; Bd. 37, S. 180. 1933) als „innere Adsorption“ auffassen.

³ Dieser Fall könnte bei den sog. Reinstoffphosphoren verwirklicht sein, deren Phosphoreszenzfähigkeit von aktivierenden Fremdbausteinen unabhängig ist (P. LENARD, F. SCHMIDT u. R. TOMASCHEK, Phosphoreszenz und Fluoreszenz, 1. Teil, S. 507 ff., 556 ff. Leipzig 1928).

⁴ Vgl. die Ergebnisse der HAHNSchen Radiographien, unten S. 823/24.

⁵ Von dem Weiterwachstum des angelagerten Fremdstoffes durch Keimbildung und weitere Fremdstoffanlagerung sei hier und im folgenden abgesehen. Diese Fragen berühren sich mit dem Problem des „isomorphen Fortwachsens“, ferner mit dem verschiedenen Typen von „anomalen Mischkristallen“. Eine umfassende Ordnung des darüber vorliegenden Tatsachenmaterials haben K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (Chemie der Erde Bd. 5, S. 437, 529 u. 555. 1930) vorwiegend von strukturellen Gesichtspunkten aus in Angriff genommen; vgl. ferner Kap. 6 (GRIMM-WOLFF), Ziff. 86, 87.

samste Fläche relativ am schnellsten wächst. Der Kristall kann grundsätzlich unbegrenzt weiterwachsen, wird aber schließlich nur mehr von ursprünglich schnelleren, jetzt langsamsten Ebenen begrenzt. Er kann Fremdbausteine als Kristallbaufehler nun auch beim Wachstum nach den übrigen Ebenen einschließen, jedoch verschieden häufig nach kristallographisch verschiedenen Ebenen, am häufigsten immer noch in Verbindung mit der sonst langsamsten, jetzt schnellstwachsenden Ebene. d) Dem Wachstum des ideal reinen Stoffes steht am nächsten die Annahme, daß die Konzentration der angelagerten Fremdbausteine auf den normalerweise schnellsten Flächen so klein geworden ist, daß sie die schnellstwachsenden Flächen bleiben. Die Einschließung von Fremdatomen muß nunmehr bevorzugt durch die schnellstwachsenden Flächen bewirkt werden; wenn die langsamsten Flächen bei weiterem Wachstum an Größe stark zunehmen und unter Umständen schließlich allein übrigbleiben, geht der Einschluß der absorbierten Fremdatome wiederum bevorzugt auf diese Flächengattung über. e) Wenn die Verweilzeit der angelagerten Fremdbausteine endlich ist, treten gegenüber b) bis d) nur quantitative Änderungen auf, indem die Wachstumsgeschwindigkeiten weniger reduziert und weniger Fremdatome als Kristallbaufehler eingeschlossen werden. f) Ist die Anlagerungsenergie der Fremdatome von ähnlicher oder geringerer Größe wie jene der Eigenbausteine, dann kann eine Verdrängung der ersteren durch die letzteren stattfinden¹. Wiederum ergeben sich nur quantitative Veränderungen, allenfalls eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für die gruppenweise Einschließung von Fremdbausteinen — sofern die letzteren einer seitlichen Verschiebung in der Adsorptionsschicht (Ziff. 16) fähig sind. g) Erfolgt das Kristallwachstum sehr langsam, so braucht in den beiden letztangeführten Fällen überhaupt kein merklicher Fremdstoffeinbau stattzufinden.

Aus den vorstehend skizzierten einfachsten Möglichkeiten ergeben sich zwei verschiedenartige allgemeine Wirkungen *nichtisomorpher Fremdatome* auf das Kristallwachstum: eine Veränderung der äußeren Kristallbegrenzung oder *Kristalltracht*, und der *Einbau von Fremdatomen in Verbindung mit dem Tangentialwachstum der jeweiligen Wachstumsebenen*. Beide Effekte wären von der Ausgangsform des Kristalls abhängig; im Endzustand des „Wachstumsgleichgewichtes“ sollte der *Einbau von Fremdatomen demnach nur parallel den Ebenen der Wachstums-Gleichgewichtsformen* (Tab. 5, Ziff. 7) vor sich gehen, wodurch ein gewisser *statistischer Ordnungszustand der „chemischen“ Kristallbaufehler* von ähnlicher Art wie für die Baufehler bei fremdstofffreiem Wachstum (Ziff. 8) zustande kommt. Die Anzahl der eingebauten Fremdatome je Raumeinheit wird dabei für kristallographisch ungleichwertige Wachstumsflächen verschieden sein; sie wird im allgemeinen, wenn auch nicht notwendig, für die langsamst wachsenden Flächen am größten sein. Bei geringen Fremdstoffmengen wird ihre Einlagerung ohne merkliche Trachtbeeinflussung stattfinden, im Grenzfalle langsamsten Kristallwachstums und bei Verdrängungsmöglichkeit der Fremdbausteine sollte grundsätzlich Trachtbeeinflussung auch ohne Fremdstoffeinbau möglich sein.

Für *alle* diese Folgerungen sind experimentelle Belege angebar. Über die Trachtbeeinflussung liegt ein außerordentlich umfangreiches mineralogisches Erfahrungsmaterial vor². Es können hier nur wenige, für das Folgende wichtige

¹ Über Adsorptionsverdrängung vgl. z. B. H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, zuletzt 4. Auflage, Leipzig 1930/32.

² Vgl. z. B. H. TERTSCH, Trachten der Kristalle. Berlin 1926; F. BERNAUER, „Ge-drillte“ Kristalle. Berlin 1929, ferner etwa die eingehenden Untersuchungen von H. E. BUCKLEY, ZS. f. Krist. Bd. 75, S. 15; Bd. 76, S. 147. 1930; Bd. 78, S. 412; Bd. 80, S. 238. 1931; Bd. 81, S. 157; Bd. 82, S. 31, 37, 47 u. 285. 1932; H. E. BUCKLEY u. W. COCKER, ebenda Bd. 85, S. 58. 1933; F. D. MILES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 132, S. 266. 1931;

Beispiele besprochen werden. Abb. 7 zeigt die von STRAUMANIS durch Sublimation in Wasserstoffatmosphäre von verschiedenem Druck erhaltenen (idealisierten) Formen von Zinkkristallen¹. Bei sehr kleinen Wasserstoffdrücken von 10^{-5} mm Hg aufwärts, sind ausschließlich Formen von oktaedrischem Umriß beobachtet, oberhalb 4 mm Hg nur die schichtartige Wachstumsform (*p*)², zwischen 2

und 4 mm Hg beide Formen nebeneinander. Die nur bei hohem Wasserstoffdruck entstehende Schichtform entspricht offensichtlich dem vorhin genannten Falle b) oder c) mit f). Von einer bestimmten mittleren Schichtgröße ab ist das Wachstum der seitlichen Prismen- und Pyramidenflächen so vollständig gesperrt, daß nicht einmal kristallographisch einheitliche Seitenflächen zustande kommen. Als einzige Fläche mit merklicher Wachstumsgeschwindigkeit bleibt also die sonst langsamste, die hexagonale Basisebene (0001), übrig; aber auch deren Wachstum ist teilweise gehemmt, womit die regelmäßig wiederkehrenden Schichtstufen von $0,8 \mu$ Dicke in Verbindung zu bringen sind, die bei niedrigem Wasserstoffdruck nicht auftreten. Offenbar findet zwischen je zwei derartigen Schichten ein gehäufter Einbau von Fremdstoff, hier vermutlich unter Beteiligung des Wasserstoffes, statt, wodurch der Schichtenabsatz überhaupt erst zustande kommt³. — Wie hier die Moleküle des umgebenden Gases,

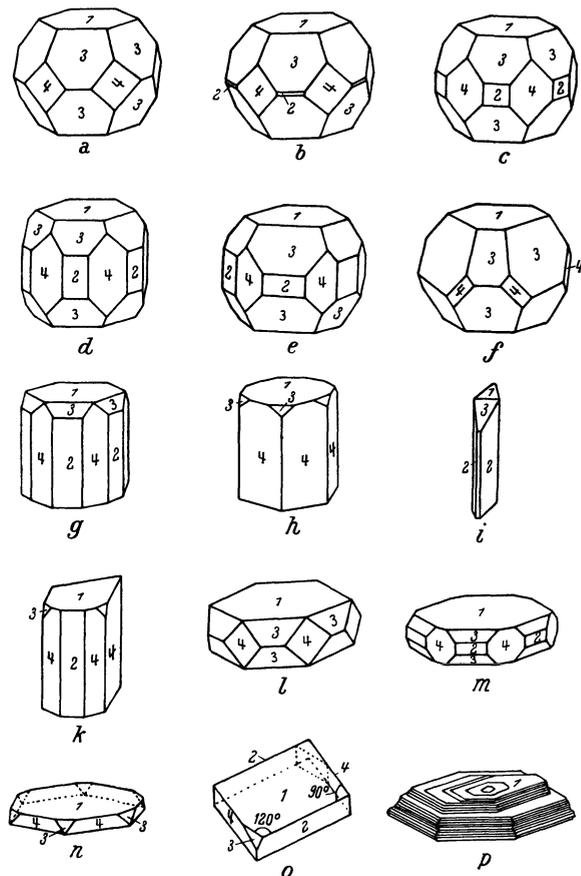


Abb. 7. Durch Sublimation in Wasserstoff entstehende Formen von Zinkkristallen (idealisiert); a bis o entstehen bei sehr kleinen Wasserstoffdrücken, *p* bei 4 bis 20 mm Hg. Es sind 1 = hexagonale Basisebenen (0001), 2 = Prismenebenen 1. Art (1010), 3 = Pyramidenebenen 1. Art (1011), 4 = Prismenebenen 2. Art (1120). (M. STRAUMANIS.)

C. W. BUNN, ebenda Bd. 141, S. 567. 1933. — Beispiel für mechanische Hemmung einer rasch wachsenden Kristallfläche und dadurch bewirkte Trachtveränderung: M. BENTIVOGLIO, Proc. Roy. Soc London (A) Bd. 115, S. 59. 1927 (Fig. 13).

¹ M. STRAUMANIS, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 13, S. 318. 1931; Bd. 19, S. 63. 1932; ferner auch P. A. ANDERSON, Phys. Rev. Bd. 40, S. 596. 1932.

² Vgl. dazu Abb. 5, S. 811, Abb. 6, S. 815, sowie Abb. 9, S. 827.

³ Aus dem Tangentialwachstum der Kristallflächen folgt, daß die Entstehung von Vizinflächen auf ein ähnlich unvollkommenes, nicht bis zum Rande fortgeführtes Schichtwachstum, allenfalls von unsichtbarer Stufenhöhe, zurückzuführen ist, sei es infolge mangelhaften Materialnachschiebes an den gemeinsamen Kanten mit schneller wachsenden Flächen (A. NEUHAUS, ZS. f. Krist. Bd. 68, S. 15. 1928, auf S. 75), sei es durch adsorptive Sperrung des Kantenwachstums; vgl. dazu die Auffassungen von R. L. PARKER, ZS. f. Krist. Bd. 82, S. 239. 1932 und G. KALB, ebenda Bd. 81, S. 333 u. 342. 1932; Bd. 86, S. 1. 1933.

so kann bei Wachstum aus der Lösung auch das Lösungsmittel als wachstumsbeeinflussender Fremdstoff wirken, indem bei verhältnismäßig großer Kristallisationsgeschwindigkeit, dem Falle d) entsprechend, Lösungsmitelein schlüsse in Verbindung mit den schnellstwachsenden Flächenrichtungen auftreten¹.

Hemmung des Kristallwachstums und Trachtbeeinflussung gemäß Fall c) ist an Ionenkristallen für zahlreiche Fremdstoffe beobachtet. Beim Wachstum von Steinsalz aus wässrigen Lösungen mit Harnstoffzusatz wird die normale Reihenfolge zunehmender Wachstumsgeschwindigkeit der Hauptflächen (100), (110), (111) nach den Messungen von SPANGENBERG und Mitarbeitern ins Gegenteil verkehrt, so daß an Stelle des Würfels das Oktaeder als Gleichgewichtsform auftritt²; eine Einlagerung des Harnstoffes scheint dabei nicht stattzufinden. Der Einbau wirksamer Fremdatome bei der analogen Trachtbeeinflussung durch Murexid dagegen ist an der intensiven Rotfärbung der Kristalle ohne weiteres festzustellen³, ähnlich auf chemischem Wege z. B. bei der Trachtbeeinflussung durch Bleihalogenid⁴. Die Kristallisation aus farbstoffhaltigen Lösungen oder Schmelzen⁵ hat den Vorzug, in geeigneten Fällen die Verschiedenheiten der Einlagerung von Fremdatomen längs kristallographisch verschiedenwertigen Flächen sichtbar werden zu lassen. Beispielsweise erhielt GAUBERT bei der Kristallisation aus Methylenblau enthaltenden, übersättigten Bleinitratlösungen tiefblau gefärbte Würfel⁶ oder Kuboktaeder an Stelle der aus reinwässriger Lösung entstehenden farblosen Oktaeder. Bei gleichzeitigem Auftreten von (111) und (100) waren die (100)-Sektoren viel stärker gefärbt als die (111)-Sektoren, so daß parallel zu den langsameren Würfelebenen mehr Fremdmoleküle eingelagert werden als in Verbindung mit dem schnelleren Oktaederebenenwachstum⁷; bei Alkoholzusatz zur Lösung ist es gerade umgekehrt. In anderen Fällen treten neben gefärbten Sektoren farblose auf, auch kann ein fremdstoffhaltiger Sektor dies gegenüber einem fremdstofffreien durch Phosphoreszenzvermögen erkennen lassen (Abb. 8)⁸.

¹ Z. B. bei Kalialaun nach K. SPANGENBERG, ZS. f. Krist. Bd. 61, S. 189. 1925, insbesondere S. 211. — Ähnlich dürfte auch der Fall der Lösungsmitelein schlüsse durch Eindampfen von Lösungen hergestellter Steinsalzkristalle beschaffen sein, da diese Einschlüsse nach S. OKA (Journ. Chem. Soc. Ind. Japan Bd. 35, S. 178 B. 1932) bei Mg- oder Pb-Salzzusatz ausbleiben und andererseits bekannt ist, daß solche Zusätze eine merkliche Herabsetzung der Wachstumsgeschwindigkeit der sonst am schnellsten wachsenden Oktaederebenen bewirken können; vgl. die von F. GILLE und K. SPANGENBERG (ZS. f. Krist. Bd. 65, S. 204. 1927) und in der älteren Literatur beschriebenen Trachtbeeinflussungen. — Über Kristallfärbungen durch Mutterlaugeneinschlüsse vgl. P. GAUBERT, Bull. Soc. fr. Min. Bd. 23, S. 211. 1900, insbesondere S. 219.

² K. SPANGENBERG, ZS. f. Krist. Bd. 59, S. 375. 1924; F. GILLE u. K. SPANGENBERG, ebenda Bd. 65, S. 204. 1927; A. NEUHAUS, ebenda Bd. 68, S. 15. 1928.

³ P. GAUBERT, Bull. Soc. fr. d. Min. Bd. 38, S. 153. 1915; A. NEUHAUS, Chemie d. Erde Bd. 5, S. 529. 1930.

⁴ Dies wurde für PbBr_2 und SnBr_2 -Zusatz an KBr durch T. YAMAMOTO (Abstr. Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo Bd. 12, S. 30. 1933) genauer untersucht. Die maximale Einbaumenge ($3 \cdot 10^{-3}$ Mol) erwies sich unabhängig von der Fremdstoffkonzentration im Lösungsmittel und dem Ausmaß der dadurch bewirkten Trachtbeeinflussung.

⁵ Die Kristallisation aus Schmelzen mit Farbstoffzusatz haben untersucht: P. GAUBERT, C. R. Bd. 167, S. 1073. 1918; Bd. 172, S. 1299. 1921; G. TAMMANN u. F. LAASS, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 172, S. 65. 1928.

⁶ Für die Menge des in Bleinitratwürfel eingebauten Methylenblau errechnet sich nach den Angaben von GAUBERT $1,1 \cdot 10^{-4}$ Mol. Die gefärbten Benzophenonkristalle von TAMMANN und LAASS enthielten (l. c. S. 75) je Mol bis $3 \cdot 10^{-3}$ Mol Methylviolett.

⁷ P. GAUBERT, Bull. Soc. fr. d. Min. Bd. 23, S. 211. 1900; A. NEUHAUS, Chemie d. Erde Bd. 5, S. 529. 1930; weitere Beispiele ebenda sowie bei C. W. BUNN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 141, S. 567. 1933.

⁸ Aufnahme von R. TOMASCHEK, aus P. LENARD, F. SCHMIDT u. R. TOMASCHEK, Phosphoreszenz und Fluoreszenz, 1. Teil, Abb. 108 auf S. 451. Leipzig 1928. Im Gegensatz

Der Einbau von unlöslichen Fremdatomen erfolgt in den zuletzt geschilderten Beispielen makroskopisch betrachtet durchaus gleichförmig. Die grundsätzliche Verschiedenheit von einem normalen Mischkristallsystem ist äußerlich nur bei sektorenmäßig verschiedenem Einbau zweifelsfrei; im Falle der Abb. 8 ist der Sektoreneinbau überdies von merklich homogener Beschaffenheit, so daß keine wesentliche Verdrängung der Fremdbausteine von ihren ursprünglichen Anlagerungsstellen vorgelegen haben dürfte. Besitzt der wachsende Kristall anderweitig verursachte Baufehler mit inneren, dem Wachstumsmedium vorübergehend zugänglichen Oberflächen, dann würde dies auf die räumliche Verteilung festhaftender Fremdatome keinen Einfluß haben, dagegen würde die Anreicherung leicht verdrängbarer Fremdbausteine an diesen inneren Oberflächen begünstigt werden. Beim adsorptiven Einbau winziger Mengen leicht *verdrängbarer* radioaktiver Fremdbausteine ergeben die Kristalle daher Radiographien mit sehr unregelmäßig verteilten Schwärzungen¹, eine sichere Zuordnung gleichmäßiger Schwärzungen zu gewöhnlichen Mischkristallsystemen ist jedoch nicht möglich.

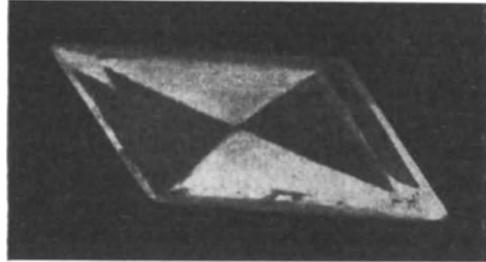


Abb. 8. Gipskristall von Leimen bei Heidelberg, nach Erregung mit Zinkfunken in seinem eigenen Phosphoreszenzlicht photographiert (R. TOMASCHEK). Sektorenförmiger Einbau des phosphoreszenz erzeugenden Fremdstoffes während der aus wässriger Lösung erfolgten Kristallisation.

C. Wenn *zwei* oder mehrere Fremdstoffe gleichzeitig in geringen Mengen zugegen sind, kann ihr Einbau voneinander unabhängig erfolgen², wodurch dem Vorstehenden gegenüber nichts grundsätzlich Neues geschieht. Wichtiger ist die Möglichkeit, daß beide Stoffe während des Einbaues miteinander in Wechselwirkung treten.

α) Der eine Stoff sei mit dem Grundmaterial im gewöhnlichen Sinne isomorph, der andere darin unlöslich. Dann ist der Fall denkbar, daß Bausteine der löslichen Komponente sich an die unlöslichen Fremdbausteine anlagern, ohne einen normalen Mischkristallgitterplatz einzunehmen³. Den durch die unlöslichen Bausteine erzeugten „chemischen“ Kristallbaufehlern kommt gewissermaßen ein größeres Lösungsvermögen für die löslichen Bausteine zu als dem idealen Kristallgitter. Derartige Verhältnisse liegen offenbar beim Einbau von AgCl, CuCl, TiCl in das Steinsalzgitter⁴ vor. NaCl und AgCl z. B. bilden sogar bis Zimmertemperatur herab eine lückenlose Mischkristallreihe; geringe Zusätze von AgCl erzeugen aber zunächst ein lebhaftes Phosphoreszenzvermögen, das aller sonstigen Erfahrung nach an irgendwelche Kristallbaufehler gebunden sein muß⁵. Von HAHN sind ferner Kristalle mit gewichtslos geringem Einbau

zu den farbstoffhaltigen Kristallbeispielen handelt es sich hier mit Sicherheit um molekular-disperse Einlagerung. — Die nichtmolekular-dispersen Farbstoffeinlagerungen werden hier als Belege für einen unter geeigneten Bedingungen molekular-dispers vor sich gehenden Fremdstoffeinbau angesehen, dessen Vergrößerung zunächst nur im Interesse der Sichtbarkeit der Färbungen zugelassen wird. Auf das damit zusammenhängende Problem gewisser „anomaler Mischkristalle“ wurde in Anm. 5, S. 819, hingewiesen.

¹ O. HAHN, Berl. Ber. 1930, XXX, S. 547; 1932, II, S. 2; ZS. f. Elektrochem. Bd. 38, S. 511. 1932.

² Vgl. z. B. H. SCHÖNFELD, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 442. 1932, § 12.

³ Siehe den analogen Fall für Eigenbausteine, oben S. 819.

⁴ W. METAG, ZS. f. Phys. Bd. 78, S. 363. 1932; J. KÖHLER, ebenda S. 375.

⁵ Vgl. Ziff. 11, D.

radioaktiver Fremdstoffe erhalten worden, deren Radiographien außer einer homogenen Schwärzung noch besondere Schwärzungszentren zeigen, so daß hier der gleiche Stoff mit voller Sicherheit sowohl isomorphe wie adsorptive Einlagerung aufweist¹, die Natur der adsorbierenden Kristallbaufehler ist auch in diesem Beispiele noch nicht näher erforscht.

β) Wenn beide betrachteten Fremdstoffe im Kristallmaterial unlöslich sind, können die von einzelnen ihrer Bausteine gebildeten Kristallbaufehler gleichwohl ein örtliches Lösungsvermögen für Teilchen der anderen Art hervorbringen. Die Annahme der Verwirklichung dieses Falles liegt überall dort besonders nahe, wo ein Kristall eine Fremdschubstanz *atomdispers* größenordnungsmäßig in keinen höheren Konzentrationen aufzunehmen vermag als der Konzentration seiner „chemischen“ Baufehler durch unbeabsichtigte Verunreinigungen. Beispiele hierfür sind der Einbau von Erdalkalichloriden in Steinsalz² und zahlreiche LENARDSche Fremdstoffphosphore³. Falls daran schwer verdrängbare radioaktive Fremdbausteine beteiligt sind, könnten gleichmäßig geschwärtzte Radiographien erhalten werden⁴, ohne daß echte Mischkristallbildung vorliegen muß. — Die Restbeimengungen hochgereinigter Stoffe sind jedenfalls überwiegend als schwer verdrängbare Fremdbausteine anzusprechen, womit ihre durch die Natur des Grundmaterials bestimmte spezifische Beschaffenheit und ihre verhältnismäßig geringe Anzahl verständlich wird.

In der Tat ist Mischkristallbildung und ebenso adsorptive Anlagerung an bestimmte *atomchemische Voraussetzungen* geknüpft⁵, für die leider noch keine allgemeingültige Formulierung vorliegt. Das gilt auch für die bisher am eingehendsten untersuchte Kristallisation aus Lösungen⁶. Für beide Einbauarten gilt nach FAJANS, daß geringe (Ionen-) Mengen eines Fremdstoffes in einen schwer löslichen Niederschlag im allgemeinen desto mehr eingebaut werden, je weniger löslich oder je weniger dissoziierbar seine Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Niederschlages ist („Fällungsregel“). Als Kriterium zur Unterscheidung von Mischkristallbildung und adsorptivem Einbau benutzt HAHN die Abhängigkeit der Einbaumengen von der Oberflächengröße und Oberflächenladung des Niederschlages; Mischkristallbildung („eigentliche Mitfällung“) wird durch das Fehlen einer merklichen Abhängigkeit dieser Art definiert („Fällungssatz“), bei starker Abhängigkeit liegt adsorptive An-

¹ Nach freundlicher persönlicher Demonstration durch O. HAHN. Nach O. HAHN und L. IMRE [ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 144, S. 161. 1929] kann in solchen Fällen (S. 185) Kolloidadsorption vorliegen.

² Vgl. W. METAG, l. c. S. 373, Tabelle 3.

³ P. LENARD, F. SCHMIDT u. R. TOMASCHEK, Phosphoreszenz und Fluoreszenz. Leipzig 1928; vgl. zu obigem A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 27, S. 837. 1926 sowie Anm. 2 auf S. 806.

⁴ So etwa beim Einbau von PbCl_2 in NaCl nach H. KÄDING, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 162, S. 174. 1932. In diesem Falle ist die Nichtüberschreitung der Beimengungskonzentration durch die Maximalkonzentration des Pb-Einbaues sowohl für Kristallisation aus der Lösung (H. KÄDING, l. c.) wie aus der Schmelze (W. METAG, l. c.) festzustellen. Bei KÄDING wird das System, wegen des hundertmal stärkeren Pb-Einbaues in KCl vielleicht mit Recht, als Mischkristallsystem aufgefaßt; die dafür mitgeteilten experimentellen Belege zeigen indes nur, daß die angelagerten Teilchen sich gegenüber den versuchten Eingriffen als nicht verdrängbar erweisen, was in Anbetracht ihrer komplexen Natur (Na_2PbCl_4 nach H. FROMHERZ, ZS. f. Phys. Bd. 68, S. 233. 1931; NaPbCl_3 nach der Annahme von KÄDING) nicht widerspruchsvoll zu sein braucht.

⁵ Kap. 6 (GRIMM-WOLFF), Ziff. 80–87; M. VOLMER, Die Physik Bd. 1, S. 141. 1933, besonders S. 150f.; C. W. BUNN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 141, S. 567. 1933.

⁶ Vgl. etwa O. HAHN u. L. IMRE, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 144, S. 161. 1929; O. HAHN, Berl. Ber. 1930, XXX, S. 547; O. RUFF, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 185, S. 387. 1929; K. FAJANS u. T. ERDEY-GRUZ, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 158, S. 97. 1932; I. M. KOLTHOFF, Journ. Phys. Chem. Bd. 36, S. 860. 1932. Die radiochemischen Ergebnisse sind zusammenfassend dargestellt bei O. HAHN, ds. Handb. Bd. XXII/1, Kap. 3C, Ziff. 70–77.

lagerung vor („Adsorptionssatz“). — Für die Kristallisation aus der Schmelze dürften ähnliche „Sätze“ zutreffen. Im besonderen ist es aufgefallen, daß Fremdstoffe, die mit dem Grundmaterial Eutektika bilden, auch bei tiefliegenden Schmelzpunkten der letzteren, in die entstehenden Kristalle eingebaut werden¹, ohne daß dabei Unterkühlungserscheinungen in Frage kommen; hier wird also ein besonders ausgesprochenes Adsorptionsvermögen anzunehmen sein.

Man entnimmt aus diesen Andeutungen zugleich, daß bei verschiedenen Stoffgruppen im allgemeinen mit einer verschieden großen Rolle der letzten Fremd Beimengungen zu rechnen sein wird; auch hier fehlen indes allgemeingültige Regeln noch vollständig. Bei einwertigen Ionenkristallen dürfte eine Verdrängung adsorbierter höherwertiger Fremdionen schwerer möglich sein als die von einwertigen Fremdionen an höherwertigen Ionenverbindungen, so daß unter sonst gleichen Bedingungen höherwertige Ionenverbindungen geringere Ionenverunreinigungen haben sollten als einwertige usw. Nach allgemeinen energetischen Erwägungen, ähnlich wie für das fremdstofffreie reale Kristallwachstum², dürfte die Erwartung berechtigt sein, daß die Anzahl der „chemischen“ Kristallbaufehler bei ähnlichen Vorbedingungen desto geringer sein wird, je größer die Gitterkräfte eines Stoffes sind — ebenso wie bezüglich der fremdstofffreien Kristallbaufehler².

Wenn das Vorhandensein von Fremdatomen auf Grund der chemischen Erfahrung für alle Stoffe sichersteht, so sind doch Fälle denkbar, wo Kristalle ohne Fremdatome gebildet werden. Die Trachtbeeinflussung durch die Wachstumsumgebung sei so beschaffen, daß die Kristalle praktisch nur nach ein oder zwei Dimensionen fortwachsen können. Die Fremdatome, welche das Wachstum der übrigen Dimensionen sperren, werden naturgemäß auch an den schnellwachsenden Flächen vorkommen; sind sie durch die Eigenbausteine verdrängbar, dann sind die zurückzulegenden Wege genügend kurz, um allenfalls eine restlose Selbstreinigung der Wachstumsflächen herbeizuführen. *Ein- oder zweidimensionale Kristalle* dürften daher unter günstigen Bedingungen *fremdstofffrei wachsen* können (naturgemäß auf Kosten der Sauberkeit ihrer stillstehenden Oberflächen), vielleicht daraufhin überhaupt fehlerfrei. Man wird demnach damit rechnen dürfen, an derartigen Kristallen noch am ehesten eine *makroskopische Verwirklichung von Idealkristallen* anzutreffen. Quasi „ein“ dimensionale Kristalle treten vielleicht in den *Faserstoffen* auf³. Echte zweidimensionale Kristalle auf Lösungsmitteloberflächen wurden für para-Toluidin von MARCELIN⁴, solche des Paraffins C₃₄H₇₀ von FUCHS⁵ beschrieben, bei KClO₃ sind „zwei“ dimensionale Kristalle mit Abmessungen bis zu 1 · 1 · 0,000006 (cm)³ von BUCKLEY beobachtet⁶.

¹ Für den Einbau in Alkalihalogenid-Schmelzflußkristalle vgl. A. EDNER, ZS. f. Phys. Bd. 73, S. 623. 1932; H. SCHÖNFELD, ebenda Bd. 75, S. 442. 1932; W. METAG, ebenda Bd. 78, S. 363. 1932; J. KÖHLER, ebenda Bd. 78, S. 375. 1932; insbesondere Tabelle 3 auf S. 373 bei W. METAG, l. c. — Bezüglich des Einbaues von Cd in Zn vgl. P. ROSBAUD u. E. SCHMID, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 197. 1925; für den Einbau von Farbstoffen in Benzophenon G. TAMMANN u. F. LAASS, l. c.

² Vgl. Ziff. 8, S. 813/14.

³ Vgl. z. B. G. GEHLHOFF, Lehrbuch der technischen Physik Bd. III (Physik der Stoffe), S. 446 ff. (H. MARK).

⁴ R. MARCELIN, Ann. d. phys. Bd. 10, S. 185. 1918; fortgeführt und auf andere Stoffe erweitert von S. BOUDIN, C. R. Bd. 190, S. 1282. 1930; A. MARCELIN u. S. BOUDIN, ebenda Bd. 190, S. 1496. 1930; Bd. 191, S. 31. 1930; A. MARCELIN, Journ. chim. phys. Bd. 28, S. 605. 1931, Teil IV; L. KOWARSKI, C. R. Bd. 194, S. 2126. 1932.

⁵ N. FUCHS, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 14, S. 285. 1931.

⁶ H. E. BUCKLEY, ZS. f. Krist. Bd. 82, S. 47. 1932. Sie entstehen aus wässriger Lösung mit K₂MnO₄-Zusatz, wobei die große (001)-Ebene in der Flüssigkeitsoberfläche liegt, und zeigen immer noch häufig (Nadelprobe) eine Art Spaltbarkeit parallel der (110)-Richtung; die Dicke beträgt zwischen 90 und 500 Gitterschichten. Bei dickeren Kristallen wird KMnO₄

10. Räumliche Verteilung „sichtbarer“ Kristallbaufehler. A. Primäre und sekundäre Kristallbaufehler. Die Beurteilung sichtbarer wie unsichtbarer Kristallinhomogenitäten hat nach Möglichkeit klarzustellen, ob primäre Entstehung, d. h. Gleichzeitigkeit der konkreten Erscheinung mit dem Kristallwachstum, anzunehmen ist oder sekundäre Bildung vorliegt; sie hat ferner die Unterscheidung der Fälle vorzunehmen, wo bei der Kristallisation makroskopisch gleichmäßige oder ungleichmäßige Stoffzufuhr vorgelegen hat. Der Einfluß ungleicher Stoffzufuhr auf die äußeren Kristallformen darf hier unberücksichtigt bleiben. Von den Ergebnissen zeitlich veränderlicher chemischer Beschaffenheit der Stoffzufuhr sei nur hervorgehoben, daß schichtenweiser Einbau von färbenden oder phosphoreszenzerzeugenden Fremdbausteinen die Richtungen der wirksam gewesenen Wachstumsebenen fixiert¹, auch wenn die äußere Kristallgestalt nichts mehr davon erkennen lassen kann. Die Wachstumsflächen können ferner durch Einschlüsse von Fremdkörpern oder isomorphen Aufwachsungen kenntlich bleiben². — Beim Fehlen derartiger trivialer Kennzeichen ist der *sichere* Nachweis einer Primärentstehung von Kristallinhomogenitäten nur in unmittelbarer Nachbarschaft der Entstehungstemperatur an völlig unbeeinflußt bleibendem Kristallmaterial möglich (Ziff. 12). Abkühlung auf bequemer gelegene Untersuchungstemperaturen kann auch bei sehr geringen Mengen von Fremdstoffen die Überschreitung einer Mischbarkeitsgrenze und damit Entmischungsvorgänge herbeiführen, die durch mechanische Vorbehandlung (Spalten, Polieren usw.) noch verstärkt werden können; die letztere erzeugt auch selbständig typische Sekundär-Kristallbaufehler (Ziff. 22, B). Eindeutige Ergebnisse dürften zur Zeit nur aus Lösungen um Zimmertemperatur entstandener oder noch im Wachstum befindliche Kristalle anderer Entstehungsart darbieten³. Für die große Mehrzahl der im folgenden zu erwähnenden *sichtbaren* Kristallbaufehler treffen diese Voraussetzungen *nicht* zu, so daß ihre Primärnatur zweifelhaft bleibt. *Sichtbare* Kristallinhomogenitäten bieten andererseits bisher die einzige Möglichkeit, den *räumlichen Ordnungszustand von Baufehlern* in bezug auf das Kristallgitter *unmittelbar* kennenzulernen⁴. Da sich zeigen wird (Ziff. 22, B), daß *sekundäre Kristallbaufehler nur in räumlichem Zusammenhang mit primären Baufehlern entstehen* dürften, können die ersteren für die räumliche Verteilung der letzteren wenigstens indirekten Aufschluß geben. Im folgenden werden darum auch sichtbare Kristallbaufehler erwähnt, die sekundär durch Entmischungsvorgänge zustande kommen; ferner die Ergebnisse der Anfangsstadien einer Reihe von

eingebaut, so daß allenfalls auch die dünnen bereits einige Fremdbausteine enthalten. In Gegenwart von Farbstoffen wächst KClO_3 nach H. E. BUCKLEY und W. COCKER (ZS. f. Krist. Bd. 85, S. 58. 1933) in stark gefärbten haarförmigen Formen mit Durchmessern bis unter 0,0001 cm; in diese „ein“dimensionalen Kristalle sind also schon sehr zahlreiche Fremdmoleküle eingebaut.

¹ Vgl. die bekannten regelmäßigen farbigen Anwachszone vieler Flußpatkristalle (z. B. H. STEINMETZ, ZS. f. Krist. Bd. 61, S. 380. 1925). An natürlichen Quarzkristallen z. B. sind phosphoreszenzfähige Farbschichten parallel zu den hexagonalen Prismen- und Pyramidenflächen beobachtet (S. Ito, Jap. Journ. of Phys. Abstr. Bd. 8, S. 77. 1933).

² Z. B. Glimmereinschlüsse in Diamantkristallen parallel zu den Oktaederebenen; siehe A. F. WILLIAMS, The Genesis of the Diamond Bd. II, S. 421 ff. London 1932. Die (111)-Ebenen sind nach Tabelle 5, S. 812, tatsächlich die langsamst wachsenden Ebenen des Diamanten. Ferner H. STEINMETZ (l. c.), Einschlüsse parallel den Würfebenen in Flußpat.

³ In den vorigen beiden Ziffern sind aus diesen Gründen nur Beobachtungen an wachsenden Kristallen oder an unverformten Lösungskristallen verwertet worden.

⁴ Ein röntgenoptischer Nachweis würde nur statistische *Orientierungsbeziehungen* liefern und ließe die *räumliche* Verteilung unbestimmt; er ist außerdem nur bei grob gestörten oder absichtlich stärker verunreinigten Kristallen anwendbar.

Erscheinungen (Kristallumwandlung, Ätzen, Lösen usw.), welche die räumliche Verteilung von Baufehlern durch *topochemischen*¹ Angriff sichtbar werden lassen.

B. Regelmäßig wiederkehrende Schichten. Das schichtweise Wachstum von Zn-Kristallen aus der Dampfphase ist oben (Ziff. 9B, Abb. 7) bereits als eine unter Mitwirkung von Fremdatomen entstehende Primärbildung gekennzeichnet worden. Abb. 9 zeigt, daß es sich hier offenbar um eine den hexagonalen Metallen bei Anwesenheit von genügend Wasserstoff gemeinsame Erscheinung handelt, die mit der Auszeichnung der Basisebenen als Wachstumsebenen (Ziff. 7, Tab. 5) zusammenhängt. Der mittlere Abstand aufeinanderfolgender deutlicher Schichten beträgt nach STRAUMANIS bei Cd $0,8 \pm 0,1 \mu^2$ und merklich ebenso bei Zn³; außerdem sind noch feinere, weniger regelmäßig aufeinanderfolgende Schichtgrenzen angedeutet. —

Beim Wachstum von Zinkkristallen mit Cd-Zusatz aus der Schmelze tritt ebenfalls eine Schichtstruktur auf, die durch Ätzen sichtbar wird⁴; da Cd elektrochemisch edler ist als Zn, werden die Cd-Schichten dabei weniger angegriffen und bilden auf der geätzten Oberfläche ein erhabenes Netzwerk⁵. Die stärksten Cd-Ansammlungen treten parallel zur Basis (0001) auf, ferner parallel zum hexagonalen Prisma 1. Art ($10\bar{1}0$) und am wenigsten deutlich parallel zum Prisma 2. Art ($11\bar{2}0$); die angegebene Aufeinanderfolge entspricht nach Tabelle 5 (Ziff. 7) der Reihenfolge zunehmender Wachstumsgeschwindigkeit (bei Ausschluß von Pyramidenflächen), so daß auch hier wieder die *Wachstumsflächen orientierungsbestimmend* sind. Die Abstände der Cd-Schichten sind von der Größe der Wachstumsgeschwindigkeit [normal zu ($10\bar{1}0$), verändert im Verhältnis von allerdings nur 1:3] nicht merklich abhängig, für Kahlbaum-Zn (0,03 Gewichtsprozent Cd⁶) haben die Schichten parallel zu (0001) Abstände zwischen $0,121 \pm 0,002$ mm und $0,14 \pm 0,02$ mm, die für 0,2 und 0,5% Cd auf $0,30 \pm 0,04$ bzw. $0,31 \pm 0,06$ mm zugenommen haben, um von 1% Cd aufwärts mit 0,35 mm im Mittel konstant zu bleiben. Das Zustandsdiagramm der Zn-reichen Seite des Systems Zn + Cd ist noch mit Unsicherheiten behaftet⁷; in der Nähe des Schmelzpunktes liegt zweifellos Mischkristallbildung vor⁷,

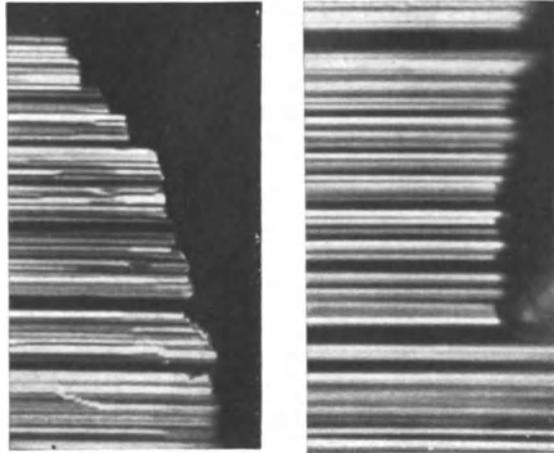


Abb. 9. Schichtenbau durch Sublimation bei einigen mm Hg Wasserstoffdruck entstandener hexagonaler Metallkristalle. Links Cd (700fache Vergrößerung), rechts Zn (800fache Vergrößerung). (M. STRAUMANIS.)

¹ Diese treffende Bezeichnung verdankt man V. KOHLSCHÜTTER; vgl. etwa dessen zusammenfassende Übersicht, Kolloid-ZS. Bd. 42, S. 254. 1927; ferner W. FEITKNECHT, Über topochemische Umsetzungen fester Stoffe in Flüssigkeiten (Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem. Bd. 21, H. 2). Berlin 1930.

² M. STRAUMANIS, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 13, S. 316. 1931; Bd. 19, S. 63. 1932.

³ M. STRAUMANIS, ZS. f. Krist. Bd. 83, S. 29. 1932. — Der Unterschied der Gitterabstände beider Metalle in Richtung der hexagonalen Achse beträgt 11,5%. Die Schichten sind rund 1500 Gitterebenen stark.

⁴ P. ROSBAUD u. E. SCHMID, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 197. 1925.

⁵ M. STRAUMANIS, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 180, S. 1. 1929; s. auch ZS. f. phys. Chem.

(A) Bd. 156, S. 150. 1931.

⁶ P. ROSBAUD u. E. SCHMID, l. c. S. 207; außerdem weniger als 0,01% Fe und Pb.

⁷ P. ROSBAUD u. E. SCHMID, l. c. S. 206, Anm. 3 sowie S. 208—209.

bei Zimmertemperatur dagegen nahezu keine Mischbarkeit¹, so daß die Cd-Schichten sekundäre Ausscheidungen sind². Ähnliche Schichten parallel zu (0001) treten bei Zusätzen von Al, Au, Ni, Pt³ sowie von Sn⁴ zu Kahlbaum-Zn auf.

Ähnliche Schichtstrukturen sind von GOETZ an den Hauptspaltflächen von Wismutkristallen gefunden worden, die aus der Schmelze entstanden sind⁵. Bi ist rhombisch, und zwar pseudoregulär, die Hauptspaltebene entspricht der Pseudooktaederebene (111) senkrecht zur längsten Raumdiagonale des Grundrhomboeders; bei hexagonaler Auffassung stellt sie die Basisebene (0001) dar. Die Ebene tritt an den Kristallen nicht auf und kann nicht anders als durch Spalten erzeugt werden. Abb. 10 zeigt, daß die Schichtstruktur von ziemlich

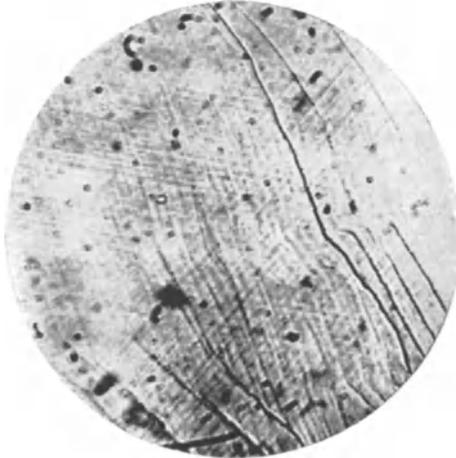


Abb. 10. (111)-Spaltebene eines aus der Schmelze entstandenen Bi-Kristalls (etwa 600fache Vergrößerung). (A. GOETZ.)

regelmäßiger Beschaffenheit ist und aus drei einander unter 60° durchkreuzenden Scharen besteht; die Erscheinung soll an Kristallen verschiedener Reinheit und Vollkommenheit unverändert auftreten, falls plastische Verformung vermieden bleibt⁶. Die Schichtabstände auf (111) sind im Mittel zu $1,4 \pm 0,2 \mu$ gefunden worden. Die tetraederartigen Hohlformen der Ätzfiguren (Abb. 11) zeigen, daß eine Anordnung parallel den miteinander, nicht aber mit (111) gleichwertigen Pseudooktaederebenen ($11\bar{1}$) anzunehmen ist, da die Schichtstruktur dem Ätzangriff am längsten Widerstand leistet. Die Reinheit des Kristallmaterials ist nach späteren Angaben⁷ von der Größenordnung 0,1%, hauptsächlich kommen Pb, Ag, Cu

vor, vielleicht auch Sn und Sb. An reinerem Bi hat GOETZ die Einlagerung von Fremdatomen parallel zu bestimmten Kristallebenen schließlich besonders festgestellt⁸; eine solche muß für die ($11\bar{1}$)-Schichten schon wegen ihrer direkten mikroskopischen Sichtbarkeit und größeren Ätzbeständigkeit vorliegen; die Tatsache, daß Ätzfiguren sehr verschiedener Größe entstehen und nur die kleinsten den angegebenen Schichtabstand unmittelbar bestätigen, spricht im

¹ Nach M. STRAUMANIS [ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 148, S. 112. 1930] — seine Folgerungen können nur auf Zimmertemperatur bezogen werden — muß die Mischbarkeitsgrenze unter 0,1% Cd gelegen sein. Nach Abb. 4 auf S. 208 der angeführten Arbeit von ROSBAUD und SCHMID sind aber auch bei Kahlbaum-Zn (0,03% Cd) noch Cd-Ausscheidungen parallel zur Basis sowie einer Prismenebene vorhanden, so daß die Mischbarkeitsgrenze unterhalb 0,03% Cd liegen muß.

² Ihre Dicke schwankt nach STRAUMANIS bei 3% Cd zwischen 2,5 und 5 μ .

³ M. STRAUMANIS, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 180, S. 1. 1929; ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 148, S. 112. 1930.

⁴ P. ROSBAUD u. E. SCHMID, l. c. S. 212 ff. Die Sn-Einschlüsse sind hierbei von stäbchenförmiger Gestalt.

⁵ A. GOETZ, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 16, S. 99. 1930.

⁶ Gemeint ist wohl „stärkere“ Verformung. Einerseits ist ja eine Verformung beim Spalten unvermeidlich und auch bei ausgezeichnet spaltenden Kristallen (z. B. NaCl) mit empfindlichen Hilfsmitteln nachweisbar. Andererseits beschreibt GOETZ selbst (l. c. S. 103), daß eine Zwillingslamelle, also eine sehr deutliche Verformungsspur, zur Orientierungsbestimmung bei den Ätzerscheinungen (Abb. 10) benutzt werden konnte. Zur Mangelhaftigkeit von Bi-Spaltflächen siehe auch J. A. DARBYSHIRE, Phil. Mag. Bd. 16, S. 773. 1933.

⁷ A. GOETZ u. M. F. HASLER, Phys. Rev. Bd. 36, S. 1752. 1930; Tabelle 4 auf S. 1775; A. GOETZ u. R. C. HERGENROTHER, ebenda Bd. 40, S. 137. 1932, Anm. 4 auf S. 138.

⁸ Nach F. BLANK, Phys. ZS. Bd. 34, S. 353. 1933, auf S. 355—356.

übrigen dafür, daß die elektrochemisch edlere Substanz der Schichten (z. B. Ag, Cu) nicht völlig gleichförmig angeordnet ist¹. Ein starker Einfluß der Fremdatome ist ferner bei den magnetischen Eigenschaften von Kristallen sichergestellt, deren Wachstum in einem richtenden äußeren Magnetfelde vorgenommen war². — Das Bestehen einer ähnlichen Schichtstruktur parallel zur Richtung der Hauptspaltebene selbst ist aus dem Stufenbau der Spaltebenen und der Tiefe der Ätzfiguren erschlossen worden; direkte Beobachtungen und Abstandsmessungen an dazu quer verlaufenden Ebenen liegen nicht vor.

Der Fall des Bi zeigt offenbar mit jeder der beiden oben besprochenen Schichtbildungen von Zn-Kristallen weitgehende Verwandtschaft. Handelt es



Abb. 11. (111)-Spaltebene eines Bi-Kristalls, geätzt mit verdünnter Salpetersäure (mehrhundertfache Vergrößerung). Tetraederförmige Ätzgruben. (A. Goetz.)

sich bei Abb. 10 um eine der Abb. 9 entsprechende Primärbildung, so ist, wie dort feststehend, eine Verursachung während des Kristallwachstums durch adsorbierte Fremdatome anzunehmen, die in chemisch reinerer Wachstums- umgebung ausbleiben kann. Trifft der zweite Fall, allein oder in Verbindung mit dem ersten zu, dann kann während der langsamen Abkühlung der Kristalle auf Zimmertemperatur eine Ausscheidung ursprünglich gelöster Fremdatome vorliegen³. Endlich kommt noch ein Einfluß plastischer Verformung in Frage, sei es selbsttätig während der Abkühlung⁴, sei es bei der mechanischen Herstellung der Spaltflächen⁵. Mit der ersteren Möglichkeit muß bei Bi besonders gerechnet werden, weil die makroskopische Wärmeausdehnung hier mit jener des Kristall-

¹ A. GOETZ (l. c.) und F. ZWICKY (Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 15, S. 816. 1929 sowie folgende Veröffentlichungen [Ziff. 5]) haben die Meinung vertreten, daß hier ein Beleg für eine Sekundärstruktur mit Netzebenen größerer Besetzungsdichte vorliegt.

² A. GOETZ u. M. F. HASLER, l. c.

³ Der räumliche und zeitliche Verlauf der Ätzfigurenbildung (A. GOETZ, l. c.) ließe sogar die Möglichkeit zu, daß diese Ausscheidung keineswegs vollständig erfolgt ist.

⁴ Solche Erscheinungen bei Temperaturänderungen sind vielfach bekannt; vgl. z. B. W. SCHÜTZE, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 135. 1932, Anm. 1 auf S. 138, sowie unten, S. 835, Abb. 13a (Alkalihalogenide); W. SCHMIDT u. E. BAIER, ZS. f. Krist. Bd. 68, S. 477. 1928 (Orthoklas).

⁵ Siehe Fußnote 6, S. 828.

gitters im gesamten Temperaturbereich vom Schmelzpunkt bis Zimmertemperatur *nicht* übereinstimmt¹ und im Gegensatz zur Gitterausdehnung bis auf etwa 50 Grad vom Schmelzpunkt abwärts sowie bei 75° C (Sprungwert!) nichtlinear verläuft²; die Mitwirkung von Verunreinigungen ist dafür nachgewiesen³. Da für einen Zusammenhang zwischen Verformung und Ausscheidung Belege von anderen Stoffen her bekannt sind⁴, könnte letztere auch auf diesem Wege zustande kommen. — Das vorstehende Beispiel ist so ausführlich besprochen worden, weil es der einzige genauer beschriebene direkte experimentelle Befund ist, der das Bestehen einer bei allen Kristallen vorhandenen Sekundärstruktur nach ZWICKY (Ziff. 5) belegen sollte⁵. Man sieht, wie viele Faktoren noch einer eingehenden systematischen Untersuchung bedürften, um die Natur der an Wismutkristall-Spaltflächen gefundenen Schichtstruktur aufzuklären.

Mit großer Regelmäßigkeit wiederkehrende Schichten sind ferner bei Kaliumchlorat, Feldspat, Leuzit und Opalen beobachtet, teilweise indirekt durch Interferenzfarben⁶. Alle diese Erscheinungen beruhen, mikroskopisch oder röntgenographisch⁷ erkennbar, auf Verformungserscheinungen durch Zwillingslamellen, also auf Sekundärbildungen, die auf mechanischem oder thermischem Wege entstanden oder absichtlich hervorgebracht werden können. Die Schichtabstände sind von der Größenordnung einiger Zehntel μ ; wie die mikroskopische Auflösung zeigt, sind sie aber *nicht* genau übereinstimmend⁸.

Eine Zusammenstellung der vorliegenden quantitativen Ergebnisse über Schichtabstände enthält Tabelle 6. Offenbar handelt es sich in sämtlichen Fällen um Einlagerungseffekte von Fremdbausteinen längs bevorzugter Wachstumsebenen bzw. Verformungswirkungen längs solcher Ebenen; die am gleichen wie an verschiedenen Individuen beobachteten Abstandsverschiedenheiten sprechen dafür, daß für ein Verständnis der Anlage dieser Kristallbaufehlertypen keine anderen als die statistischen Gesetze des normalen Kristallwachstums erforderlich sein dürften⁹.

¹ Bei Ag und SiO₂ dagegen findet A. H. JAY, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 142, S. 237. 1933, vollkommene Übereinstimmung zwischen makroskopischer und röntgenographischer Wärmeausdehnung.

² Gitterausdehnung: A. GOETZ u. R. C. HERGENROTHER, Phys. Rev. Bd. 40, S. 643. 1932. Makroskopische Wärmeausdehnung: E. COHEN u. A. L. T. MOESVELD, ZS. f. phys. Chem. Bd. 85, S. 419. 1913; J. K. ROBERTS, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 105, S. 385. 1924; A. GOETZ u. T. L. HO, Phys. Rev. Bd. 43, S. 213. 1933; vgl. auch A. GOETZ u. R. C. HERGENROTHER, l. c. Abb. 9 auf S. 651.

³ A. GOETZ u. R. C. HERGENROTHER, l. c. S. 660. — Ferner hat A. SCHULZE (ZS. f. techn. Phys. Bd. 11, S. 16. 1930) an Bi mit Gesamtverunreinigungen von nur etwa 0,01% im Gegensatz zu den in der vorigen Anm. genannten Autoren bei 75° C keine Unstetigkeit der makroskopischen Wärmeausdehnung finden können.

⁴ A. SMEKAL, ZS. f. Metallkde. Bd. 24, S. 121. 1932; M. v. SCHWARZ, ebenda S. 124.

⁵ Auch GOETZ und HERGENROTHER (l. c. S. 660—661) haben erkannt, daß vor allem der Einfluß der Fremdatome weitere Untersuchungen erfordert. Teilweise vorangegangene Untersuchungen über den Einfluß zugesetzter Fremdatome auf die magnetischen Eigenschaften von Bi-Kristallen (A. GOETZ u. A. B. FOCKE, Phys. Rev. Bd. 38, S. 1569. 1931; Science Bd. 74, S. 603. 1931; A. WOLF u. A. GOETZ, Phys. Rev. Bd. 43, S. 213. 1933) gaben keine eindeutigen Aufschlüsse.

⁶ G. G. STOKES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 38, S. 174. 1885; Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. Bd. 26, S. 256. 1888; MADAN, Nature Bd. 34, S. 66. 1886; R. W. WOOD, Physical Optics, 2. Aufl., S. 160ff. New York 1911; Lord RAYLEIGH d. J., Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 102, S. 668. 1923 (KClO₃); E. BAIER, ZS. f. Krist. Bd. 73, S. 478. 1930 (Feldspat); Bd. 83, S. 141. 1932 (Leuzit); Bd. 81, S. 183. 1932 sowie J. LEVIN u. E. OTT, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 54, S. 828. 1932 (Opale).

⁷ C. SIRKAR, Ind. Journ. Phys. Bd. 5, S. 337. 1931 (KClO₃).

⁸ Lord RAYLEIGH d. J., l. c., Abb. III (3200fache Vergrößerung) auf Taf. 6.

⁹ Es scheint, daß Anisotropien des Gitterbaues die Ausbildung von Schichtstrukturen begünstigen, da für reguläre Stoffe keine diesbezüglichen Angaben vorliegen. Bei F. ZWICKY (Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 15, S. 816. 1929) wird auf Regelmäßigkeiten an Ätzfiguren

Tabelle 6. Mittlere Abstände regelmäßiger Schichtstrukturen.

Stoff	Kristallsystem	Schicht- ebenen	Schichtdicke in μ	Nachweis	Autor
Edelopale (mit Kristallrelikten) . .	rhombisch	(111)	0,15—0,33	Interferenzfarben	BAIER
Leuzit $KAlSi_2O_6$. .	tetragonal	(110)	0,25—0,70	„	BAIER
$KClO_3$	monoklin	(001)	{ 0,22—0,80 0,405	„ mikroskopisch	WOOD RAYLEIGH
Bi	rhombisch	(11 $\bar{1}$)	1,1 \pm 0,2	„	GOETZ
Cd	hexagonal	(0001)	0,8 \pm 0,1	„	STRAUMANIS
Zn (sublimiert) . .	„	(0001)	0,8	„	STRAUMANIS
Zn (Kahlbaum) . .	„	(0001)	121 \pm 2	„	STRAUMANIS

C. Mosaikstruktur. Die Oberflächen der meisten natürlichen und vieler künstlicher Kristalle reflektieren, makroskopisch oder mikroskopisch betrachtet, nicht einheitlich¹. Verschiedene Ursachen einer derartigen groben Mosaikstruktur sind bereits oben erwähnt worden (Ziff. 7). Den wichtigen Einfluß mikroskopisch oder submikroskopisch feiner Kristallbaufehler dieser Art von äußerlich einwandfreien Einkristallen auf die Intensitäten der Röntgeninterferenzen hat zuerst DARWIN hervorgehoben² und damit überhaupt den ersten systematischen Hinweis auf eine Bedeutung von Kristallbaufehlern für Fragen der Kristallphysik gegeben. Eine ausführliche Besprechung der Theorie des Mosaikkristalls und der davon beeinflussten Röntgeneffekte findet sich im Beitrag von EWALD³. Die besten typischen Mosaikkristalle kann man aus Blöcken zusammengesetzt denken, die DARWIN und MARK für verschiedene reguläre Kristalle zu etwa 1μ Kantenlänge abschätzen⁴, was mit den Dicken der in Tabelle 6 zusammengestellten Schichtstrukturen nichtregulärer Stoffe größenordnungsmäßig übereinstimmt. Die maximalen gegenseitigen Orientierungsfehler der Blöcke sind sehr schwankend; bei äußerlich klar und fehlerfrei erscheinenden Diamanten gibt MARK bis zu 2 Bogenminuten an, bei guten Steinsalzkrystallen bis zu 15 Bogenminuten⁵. Fehlorientierungen von Schichtstrukturen sind bei $KClO_3$ mikroskopisch gefunden worden⁶. Wie die Schichtstruktur nach den Feststellungen bei Zn-Kristallen (Abb. 7), so kann auch die Mosaikstruktur unmerklich werden, womit beide Erscheinungen als nicht von grundsätzlicher Natur gekennzeichnet zu sein scheinen; es gibt sowohl Diamanten

an Cu hingewiesen (The Brown Boveri Rev. Jan. 1929), die für einen Schichtabstand von etwa 2μ sprechen sollen, doch ist eine Untersuchung, die diese Vermutung sichern könnte, bisher nicht bekannt geworden.

¹ Vgl. z. B. P. GROTH, Physikalische Kristallographie, § 108, insbesondere S. 537. Leipzig 1885. — Immerhin kann bereits die Parallelstellung grober Mosaiksteine so vollkommen sein, daß im Röntgenbild Einkristallinterferenzen auftreten; vgl. F. S. TRITTON, Metallurgist 24. 6. 1927 (Fe); C. J. SMITHELLS u. H. P. ROOKSBY, Nature Bd. 120, S. 226. 1927 (W).

² H. G. J. MOSELEY u. C. G. DARWIN, Phil. Mag. Bd. 26, S. 210. 1913; C. G. DARWIN, ebenda Bd. 27, S. 315 u. 675. 1914; ferner W. L. BRAGG, ebenda Bd. 50, S. 306. 1925; W. L. BRAGG, C. G. DARWIN u. R. W. JAMES, ebenda Bd. 1, S. 897. 1926.

³ P. P. EWALD, ds. Handb. Bd. XXIII/2, Kap. 4, Ziff. 21, 23.

⁴ C. G. DARWIN, Phil. Mag. Bd. 43, S. 800. 1922; H. MARK, Naturwissensch. Bd. 13, S. 1042. 1925; W. L. BRAGG, C. G. DARWIN u. R. W. JAMES, Phil. Mag. Bd. 1, S. 897. 1926, § 7.

⁵ Ebenso für NaCl bereits W. L. BRAGG, R. W. JAMES u. C. H. BOSANQUET, Phil. Mag. Bd. 41, S. 309. 1921. B. DAVIS und W. M. STEMPEL (Phys. Rev. Bd. 17, S. 608. 1921) fanden 5 Bogenminuten. J. LEONHARDT (N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. 64 A, S. 1. 1931) erhielt an Wolfram-Pintsch-Einkristallen mit einem Durchmesser von 30μ Winkeländerungen um 15 bis 20 Bogenminuten zwischen Subindividuen von durchschnittlich 150μ Länge.

⁶ Lord RAYLEIGH d. J., l. c. Tafel 7.

wie Kalkspatkristalle, die fast keine Mosaikstruktur mehr aufweisen¹ sowie Steinsalz mit sehr kleinen Winkelfehlern².

Die Entstehung feiner Mosaikblöcke kann als direkte Folge der Bildung von fehlorientierten Flächenkeimen beim realen Kristallwachstum mit oder ohne Einbau von Fremdatomen (Ziff. 7, 8) aufgefaßt werden, sie könnte aber auch sekundär durch plastische Verformung³ oder durch Fremdstoffausscheidung bei Entmischungsvorgängen zustande kommen. Als Begrenzungen der Blöcke sind bei primärer Entstehung auf Grund des Wachstumsmechanismus Teile von Wachstumsebenen anzunehmen, bei sekundärer Bildung folgt gleiches aus dem Mechanismus der Verformungsvorgänge (Ziff. 22, B, F) bzw. den Orientierungseigenschaften sichtbarer Ausscheidungen (s. unter D). Eine selbständige Bestimmung der Begrenzungen von Mosaikblöcken scheint bisher auf die vereinzelt Fälle mit mehreren einander durchkreuzenden Schichtstrukturen (Opalrelikte³, Wismut) beschränkt zu sein⁴; bei Wismutkristallen sollten nach den oben besprochenen Ergebnissen von GOETZ rhomboedrisch geformte Mosaikblöcke vorliegen⁵.

Im Falle einer lückenlosen einatomaren Bedeckung der gemeinsamen Oberflächen von würfelförmigen Mosaikblöcken mit einer mittleren Kantenlänge 1μ errechnet sich z. B. für den Steinsalzkristall eine Fremdstoffkonzentration von $\geq 10^{-3}$, wobei die untere Grenze für fremdstofffreies Blockinnere gilt⁶. Bei den erreichten geringeren Fremdstoffkonzentrationen von 10^{-4} und darunter (Ziff. 6) kann eine vollständige Trennung der Blöcke voneinander somit keinesfalls zustande kommen, die Blöcke dürften untereinander weitgehend verwachsen sein. Überdies muß damit gerechnet werden, daß der Mosaikblock kein Gitterblock ist, sondern selbst ein Realkristall; bei angenähert atomdisperser Verteilung der Fremdatome über den Kristall (Ziff. 12, B) ist die Mehrzahl der Fremdatome naturgemäß im Blockinneren anzunehmen.

Die Mosaikfehler der oberflächennahen Kristallschichten (bis zu 0,1 bis 1 mm Tiefe) hängen in starkem Maße von der Behandlung der Oberfläche ab⁷;

¹ Vgl. W. EHRENBERG, P. P. EWALD u. H. MARK, ZS. f. Krist. Bd. 66, S. 547. 1928 (Diamant); S. K. ALLISON, Phys. Rev. Bd. 41, S. 1. 1932 (Kalkspat).

² P. KIRKPATRICK und P. A. ROSS (Phys. Rev. Bd. 43, S. 596. 1933) fanden 87 Bogen Sekunden. P. P. EWALD (l. c. Ziff. 1, S. 209, Anm. 5) erhielt an NaCl-Schmelzflußkristallen noch erheblich geringere Mosaikneigungen.

³ Dies trifft für die Kristallrelikte der Edelpale zu, deren Schichtstrukturen nach E. BAIER (l. c., § 11) durch Gleit- oder Zwillingsflächen zu rhomboedrischen Blöcken von der Größe $(0,2 \mu)^2$ bis $(0,3 \mu)^2$ unterteilt sind. — Für NaCl nimmt die Fehlorientierung der DARWINSchen Mosaikblöcke nach J. A. WASASTJERNA (Comm. Fenn. Bd. 2, Nr. 15. 1924) mit wachsender Entfernung von der Oberfläche ab, so daß hier ein von der Herstellung der Kristallfläche herrührender Verformungseinfluß vorliegen dürfte; tatsächlich ist der Spaltvorgang stets von plastischer Verformung begleitet (Ziff. 23, A).

⁴ An den erheblich größeren Subindividuen der W-Pintsch-Einkristalldrähte (J. LEONHARDT, l. c.) dagegen konnten die Begrenzungen direkt festgestellt werden; nach freundlicher brieflicher Mitteilung von J. LEONHARDT sind es die Ebenen (100) und (211) [in zweifelhaften Fällen (110)], das sind nach Tabelle 5, S. 812, tatsächlich die Ebenen geringster Wachstumsgeschwindigkeit.

⁵ Demgegenüber nimmt GOETZ (Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 16, S. 99. 1930, auf S. 104) doppeltetraedrische Gestalt der Blöcke an, was mit einer lückenlosen Erfüllung des Kristallvolumens unvereinbar wäre (vgl. auch H. E. BUCKLEY, ZS. f. Krist. — im Erscheinen). Es wird notwendig sein, unter diesem Gesichtspunkt eine neuerliche Untersuchung der Ätzererscheinungen (Abb. 11) vorzunehmen. Die Möglichkeit eines röntgenoptischen Mosaikeffektes bei Bi kann nach einer kurzen Mitteilung von A. GOETZ und R. B. JACOBS (Phys. Rev. Bd. 43, S. 213. 1933) nicht ausreichend beurteilt werden.

⁶ Eine ähnliche Überschlagsrechnung zeigt, daß im Falle der Bi-Kristalle von GOETZ eine vollständige Besetzung der (111)-Schichten mit Fremdatomen ohne weiteres verwirklicht sein konnte.

⁷ W. L. BRAGG, R. W. JAMES u. C. H. BOSANQUET, l. c.; B. DAVIS u. W. M. STEMPPEL, l. c.; E. WAGNER u. H. KULENKAMPPF, Ann. d. Phys. Bd. 68, S. 369. 1922; Y. SAKISAKA,

sie nehmen durch Polieren zu und können durch Abätzen wieder erniedrigt werden¹. Für die Beurteilung des Oberflächenzustandes selbst kommen beim Versagen des Mikroskops vor allem Interferenzen mit Materiewellen in Betracht. Eine Anzahl von Untersuchungen mit Elektronenstrahlen hat hier im besonderen die Eigenschaften geschliffener und polierter Oberflächen aufzuklären begonnen². Versuche von JOHNSON über die Interferenzeigenschaften einer LiF-Würfelspaltfläche für Wasserstoffatomstrahlen³ lieferten keine eindeutigen Ergebnisse; es wäre möglich, daß eine gitterartige, aber nicht völlig regelmäßige Oberflächenstruktur mit einem mittleren Schichtabstand $\geq 0,02 \mu$ vorgelegen hat⁴.

D. Ausscheidungen, Einschlüsse. Soweit Ausscheidungen von Fremdstoffen als Kristallbaufehler zu gelten haben, kommen nur sehr geringe Mengen in Betracht, so daß mikroskopische oder ultramikroskopische Beobachtung erforderlich ist. Über den Zustand des Kristallinneren erhält man nur an durchsichtigen Kristallen Aufschluß und ist daher genötigt, für undurchsichtige Stoffe, insbesondere die Metalle, deutlich verfolgbare Ausscheidungen größerer Fremdstoffmengen heranzuziehen.

Ein großer Teil der Farben natürlicher Mineralien beruht auf ultramikroskopischen Ausscheidungen⁵, aber auch ungefärbte Kristalle enthalten stets Ultramikronen, deren Anzahlen wechseln und so ihre Fremdstoffnatur unmittelbar erkennen lassen⁶. Die Farben des von solchen Teilchen abgebeugten Lichtes sind im Sinne der MIESCHEN Theorie außer von den optischen Konstanten des Teilchenmaterials nur von der Teilchengröße abhängig⁷, wobei oft sehr geringe Verschiedenheiten einen vollständigen Farbwechsel nach sich ziehen⁸. Durch Herstellung synthetischer Kristalle mit steigenden Mengen von Fremdzusätzen ist gezeigt worden, daß der Beginn einer Ultramikronenvermehrung stets bei einer für den Fremdstoff kennzeichnenden Konzentration gelegen ist, somit eine Entmischung infolge Übersättigung

Proc. Phys.-Math. Soc. Jap. Bd. 12, S. 189. 1930; Bd. 13, S. 211. 1931; vgl. auch W. BOAS u. E. SCHMID, Naturwissensch. Bd. 20, S. 416. 1932; J. T. RANDALL u. H. P. ROOKSBY, Nature Bd. 129, S. 280. 1932; C. S. BARRETT u. C. E. HOWE, Phys. Rev. Bd. 39, S. 889. 1932.

¹ Y. SAKISAKA, Jap. Journ. Phys. Bd. 4, S. 171. 1927 (SiO₂); K. V. MANNING, Phys. Rev. Bd. 43, S. 1050. 1933; F. K. RICHTMYER, S. W. BARNES u. K. V. MANNING, ebenda Bd. 44, S. 311. 1933 (CaCO₃). — SAKISAKA erhält für die Kantenlänge der durch Anschleifen einer großen Anzahl *verschiedener* Kristallflächen entstandenen oberflächennahen Mosaiksteine übereinstimmend etwa $5,6 \mu$.

² R. C. FRENCH, Nature Bd. 129, S. 169. 1932; Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 140, S. 637. 1933; F. KIRCHNER, Nature Bd. 129, S. 545. 1932; H. RAETHER, Naturwissensch. Bd. 21, S. 547. 1933; ZS f. Phys. Bd. 86, S. 82. 1933; L. H. GERMER, Phys. Rev. Bd. 43, S. 724. 1933; J. A. DARBYSHIRE u. K. R. DIXIT, Phil. Mag. Bd. 16, S. 961. 1933.

³ T. H. JOHNSON, Journ. Frankl. Inst. Bd. 212, S. 507. 1931; ferner ebenda Bd. 210, S. 135. 1930; Phys. Rev. Bd. 37, S. 87 u. 847. 1931; Bd. 38, S. 586. 1931.

⁴ Die von JOHNSON hierbei zugunsten einer echten Interferenzerscheinung mit Orientierung nach den Würfelkanten diskutierten Argumente werden durch neuere Untersuchungen von R. FRISCH und O. STERN (ZS. f. Phys. Bd. 84, S. 430 u. 443. 1933) allerdings in Frage gestellt.

⁵ Vgl. u. a. C. DOELTER, Das Radium und die Farben. Dresden 1910, sowie die mineralogischen Handbücher.

⁶ R. MATTHÄI, ZS. f. Phys. Bd. 68, S. 85. 1931 (NaCl); E. REXER, ZS. f. Krist. Bd. 78, S. 251. 1931 (CaF₂).

⁷ Quantitativ untersucht an natürlichem blauen Steinsalz: M. SAVOSTIANOWA, ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 262. 1930; vgl. dazu ferner H. SIEDENTOPF, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 7, S. 268. 1905; Phys. ZS. Bd. 6, S. 855. 1905; E. REXER, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 735. 1932; Naturwissensch. Bd. 20, S. 561. 1932; Bd. 21, S. 332. 1933. — Bei sehr kleinen Teilchen kann im Sinne von A. KREBS (Phys. ZS. Bd. 34, S. 490. 1933) eine Berücksichtigung der Veränderung der optischen Konstanten des Teilchenmaterials mit der Schichtdicke erforderlich werden.

⁸ Nach H. SCHNELLE (erscheint ZS. f. Phys. 1934) beruht die thermische Entfärbung natürlich gefärbter Flußpatkristalle auf Teilchenvergrößerung.

anzeigt¹. Die chemische Beschaffenheit der Teilchen entspricht in vielen Fällen der des Zusatzes², kann aber davon auch verschieden sein³. Als Ausscheidungsprodukte sind auch mikroskopische oder ultramikroskopische Gasbläschen (insbesondere in Metallen) aufzufassen, Mutterlaugen dagegen sind Wachstumseinschlüsse.

Die räumliche Verteilung der Ultramikronen in Kristallen ist nur ausnahmsweise von großer Regelmäßigkeit; die Teilchen sind häufig längs irgendwie verlaufender gekrümmter Flächen angeordnet (Abb. 12), ferner auch längs kristallographisch ausgezeichneten Ebenen (Abb. 13 a).

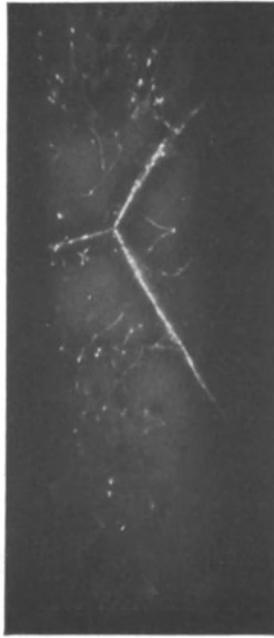
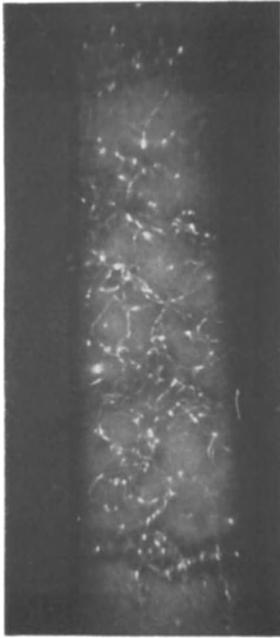


Abb. 12. Tyndallkegel in einem synthetischen NaCl-Kristall, entstanden aus einer Schmelze mit 0,093 Mol-% BaCl₂ (220fache Vergrößerung). Bildkanten parallel zu den Würfelkanten. Mischbarkeitsgrenze für BaCl₂ (0,002 Mol-% Schmelzzusatz) erheblich überschritten. (A. EDNER.)

Offenbar handelt es sich dabei um die *Abbildung sonst unsichtbarer Spalten und Risse*⁴, die ausgezeichneten Ebenen sind stets *Spalt- oder Gleitebenen*⁵.

— Um dieses Verfahren auf vorgegebene Kristalle planmäßig anwenden zu können, müssen *im fertigen Kristall* Ultramikronen erzeugt werden, was bei verschiedenen Salzkristallen, wie Alkalihalogeniden oder Flußspat, im Anschluß an sog. „additive“ oder „subtraktive“ Färbungen besonderer Art (Ziff. 11) möglich ist. Auf diesem Wege zeigt sich, daß die submikroskopische Fehlstruktur von Kristallen des gleichen Stoffes aber verschiedener Entstehungsweise ganz außerordent-

liche Unterschiede besitzen kann (Abb. 13)⁶. SIEDENTOPF gibt für wolkige Teilchenanordnungen in Steinsalz mittlere Teilchenabstände von 2 μ an, was etwa der

¹ W. EITEL, Centralbl. f. Min. 1919, S. 173 (NaCl + KCl); A. EDNER, ZS. f. Phys. Bd. 73, S. 623. 1932; H. SCHÖNFELD, ebenda Bd. 75, S. 442. 1932; W. METAG, ebenda Bd. 78, S. 363. 1932 (Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallchloride in Steinsalz); ferner G. TAMMANN u. A. RUPPELT, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 197, S. 65. 1931.

² So z. B. im Falle der Kristallisation von Salzen aus Schmelzen mit Metallzusatz. Vgl. die zahlreichen Untersuchungen von R. LORENZ, zusammengefaßt in R. LORENZ u. W. EITEL, Pyrosole. Leipzig 1926; ferner F. URBACH, Wiener Ber (IIa) Bd. 137, S. 147. 1928; F. BLANK u. F. URBACH, ebenda (IIa) Bd. 138, S. 701. 1929 (NaCl mit Cu, Au, Mn, Pt). Radioaktive Ausscheidungen werden durch die bekannten pleochroitischen Höfe angezeigt; vgl. ds. Handb. Bd. XXII/1, Kap. 3 D (G. KIRSCH), Ziff. 104, 105, Abb. 31 bis 33.

³ PbCl₂ in KCl liefert bei höheren Konzentrationen KPbCl₃ [H. KÄDING, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 162, S. 174. 1932].

⁴ H. SIEDENTOPF, l. c.; E. REXER, l. c.; ferner die in den Anmerkungen 2 und 6 genannten Arbeiten.

⁵ Z. B. bei Steinsalz (110) und (100), bei PbCl₂ (001), bei TiCl₃ (111).

⁶ E. REXER, Phys. ZS. Bd. 32, S. 215. 1931; ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 777. 1932; Bd. 76, S. 735. 1932 (NaCl); K. SCHAUM u. F. KOLB, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 31, S. 2. 1932 (Ag-Cu- und Tl-Salze); H. HABERLANDT, Wiener Anz. 1933, S. 170 (CaF₂).

Größenordnung der DARWINSchen Mosaikblockkanten entspricht; doch kommen auch nichtauflösbare Teilchengruppen und daher kleinere Abstände vor. Eine direkte Größenbestimmung ist auch bei isolierten Teilchen nicht möglich, so daß ihre Abmessungen nach keiner Richtung hin größer als $0,4 \mu$ sein können. Nach SIEDENTOPF ist das Polarisationsmaximum vieler Beugungsscheibchen nicht nach der Hauptbeugungsebene orientiert, sondern fällt in irgendeine andere Richtung, die von Teilchen zu Teilchen im allgemeinen ganz verschieden ist, woraus auf eine nadel- oder blättchenförmige Gestalt mit individuell verschiedener Orientierung geschlossen werden kann. Zur Kennzeichnung amikroskopischer Ausscheidungen ist man darauf beschränkt, die Gesamtintensität

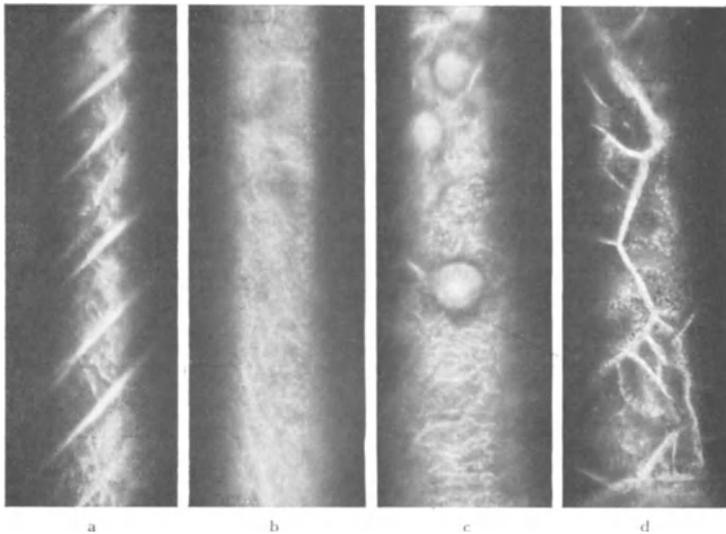


Abb. 13. Tyndallkegel mit Natrium additiv gefärbter Steinsalzkrystalle verschiedener Herkunft (107fache Vergrößerung). Bildkanten parallel den Würfelkanten. a: rasch abgekühlter, reiner synthetischer Schmelzflußkristall mit Spalten längs selbsttätig entstandener Rhombendodekaeder-Gleitebenen (bei langsamer Abkühlung nicht vorhanden); b: frei aufgewachsener natürlicher Kristall aus Wieliczka; c: Spaltstück aus Bachmut; d: Spaltstück aus Heilbronn. (E. REXER.)

des seitlich angebeugten Streulichtes zu bestimmen¹ und dessen Polarisations-eigenschaften zu Rückschlüssen auf die Teilchenform heranzuziehen².

Mikroskopisch sichtbare Ausscheidungen bevorzugen stets die Hauptwachstumsebenen bzw. Spalt-, Gleit- und Zwillingssebenen³; ein reiches Material darüber liefern die Erzminerale⁴ sowie die metallographischen Erfahrungen⁵. Die längs der einfachsten Wachstumsebenen erfolgenden regelmäßigen Ausscheidungen von Cd in Zn-Kristallen sind bereits oben unter B ausführlich besprochen worden. Als Beispiel für Salzkristalle sei die Entmischung von NaCl-KCl-Mischkristallen erwähnt⁶, die eine mikroskopisch erkennbare „Pflaster“-struktur heterogener Bestandteile liefert bzw. bei geringen Konzentrationen

¹ Vgl. etwa G. LANDSBERG u. S. J. MANDELSTAM, ZS. f. Phys. Bd. 73, S. 502. 1931.

² Siehe z. B. B. LANGE u. W. EITEL, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. 57 A, S. 541. 1927.

³ A. SMEKAL, ZS. f. Metallkde. Bd. 24, S. 121. 1932; M. v. SCHWARZ, ebenda S. 124.

⁴ Vgl. z. B. H. SCHNEIDERHÖHN u. P. RAMDOHR, Lehrbuch der Erzmikroskopie Bd. II. Berlin 1931.

⁵ Siehe z. B. H. HANEMANN, ZS. f. Metallkde. Bd. 22, S. 404. 1930; H. HANEMANN u. O. SCHRÖDER, ebenda Bd. 23, S. 269 u. 297. 1931; M. STRAUMANIS u. J. WEERTS, ZS. f. Phys. Bd. 78, S. 1. 1932; M. L. FULLER u. J. L. RODDA, Amer. Inst. Min. Met. 1933, 13 S.

⁶ W. EITEL, Centralbl. f. Min. 1919, S. 173.

streifige Entmischung zeigt; die Ausscheidung erfolgt auch bei den geringsten Konzentrationen bevorzugt an Würfelpaltrissen und Gasblaseneinschlüssen.

Mikroskopisch sichtbare Einschlüsse oder Hohlräume haben vielfach kristallographisch ausgezeichnete Begrenzungen¹. Durch Rekristallisation von gepreßten Pulverkörpern entstandene Steinsalzkristalle zeigen als mikroskopisch auflösbare Hohlräume *Hohlwürfel*², so daß gleiches auch für derartige künstliche Lückenkristalle mit nicht mehr auflösbaren Hohlräumen anzunehmen ist.

E. Sichtbarmachung von Kristallbaufehlern durch topochemische Vorgänge. Die mit einer Phasenumwandlung oder mit chemischem Angriff verknüpften Erscheinungen beginnen aus energetischen Gründen bevorzugt an Kristallecken, Kanten, inneren und äußeren Oberflächen (Ziff. 4, 9) oder am Orte von Fremdbausteinen. Da nun Kristallbaufehler ganz allgemein derartige „aktive“ Zentren vorstellen³, können die genannten Vorgänge zu ihrer Sichtbarmachung benutzt werden. Wie aus den Beispielen des vorigen Abschnittes zu entnehmen ist, gehören dazu auch die *Ausscheidungsvorgänge*, die dort mehr vom Standpunkt der *Ausscheidungsprodukte* aus betrachtet wurden, deren Entstehung aber fast immer von bereits vorhandenen Baufehlern ihren Ausgang nimmt (Abb. 12, 13)⁴. Wie die Ausscheidungsprozesse, so können auch polymorphe Umwandlungen durch ihren Beginn und weiteren Verlauf, Baufehler des Kristallinneren anzeigen. Umwandlungen und ebenso Zersetzungen von Kristallen erfolgen in zahlreichen Fällen einheitlich innerhalb von Teilgebieten, die durch Wachstums-, Spalt- oder Gleitebenen begrenzt sind⁵, und weisen damit auf längs solcher Ebenen bestehende Hemmungen hin⁶. Bei unvollständig abgelaufener Umwandlung können dabei ganze Volumelemente der früheren Phase erhalten bleiben⁷.

¹ J. KOENIGSBERGER, Phys. ZS. Bd. 27, S. 215. 1926, sowie zahlreiches mineralogisches Schrifttum.

² H. MÜLLER, Diss. Halle 1934.

³ A. SMEKAL, ZS. f. Elektrochem. Bd. 35, S. 567. 1929.

⁴ Hierher gehören auch die photochemischen Ausscheidungsvorgänge an Alkali- und Silberhalogenidkristallen (subtraktive Kristallfärbungen) (Ziff. 11 B), die bis zu ultramikroskopischer oder mikroskopischer Sichtbarkeit anwachsen können. Vgl. etwa ds. Handb. Bd. XIX, 1. Aufl., Kap. 20 (J. EGGERT und W. RAHTS), S. 596, Abb. 11 (direkte Schwärzung von Bromsilberkristallkörnern, 1000fache Vergrößerung, nach E. MANKENBERG, Dissert. Dresden 1924).

⁵ Vgl. z. B. V. KOHLSCHÜTTER, Kolloid-ZS. Bd. 42, S. 254. 1927 (Allgemeines); H. W. KOHLSCHÜTTER, Kolloidchem. Beih. Bd. 24, 319. 1927 (Umwandlung von Hg_2J_2); R. WEIL, C. R. Bd. 182, S. 1165. 1926 (Umwandlung von SiO_2); F. RINNE, V. Goldschmidt-Festschrift, S. 215. Heidelberg 1928 (thermische Zersetzung von CaCO_3); B. TOPLEY u. J. HUME, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 120, S. 211. 1928 (Entwässerung von $\text{CaCO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$); J. HUME u. J. COLVIN, ebenda Bd. 125, S. 635. 1929 (Entwässerung von $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$); J. B. M. COPPOCK, J. COLVIN u. J. HUME, Trans. Faraday Soc. Bd. 27, S. 283. 1931 (Zersetzung von KClO_3); V. KOHLSCHÜTTER u. M. LÜTHI, Helv. Chim. Acta Bd. 13, S. 978. 1930; V. KOHLSCHÜTTER u. H. NITSCHMANN, Bodenst.-Festband 1931, S. 494 (Cu-Salze); W. E. GARNER u. H. R. HAILES, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 139, S. 576. 1933 [Zersetzung von $\text{Hg}(\text{OCN})\text{CN}$]. Siehe auch die sehr zahlreichen Untersuchungen von G. F. HÜTTIG und Mitarbeitern über „Aktive Oxyde“, insbesondere in der ZS. f. anorg. Chem.

⁶ Andererseits aber auch auf ein tangenciales Fortschreiten der Prozesse analog dem Kristallwachstum (Ziff. 7). Für die Umwandlung von Metalleinkristallen wird der Vorgang dann gewöhnlich als „Gleitung“ längs einer Hauptwachstumsebene (= Gleitebene) beschrieben; siehe etwa die Zusammenfassung von U. DEHLINGER, Metallwirtsch. Bd. 12, S. 207. 1933, sowie Einzeluntersuchungen über einheitliche Umwandlungen an Kristallen von Co, Tl, AuCu.

⁷ Bei der Umwandlung von Rhodium haben F. M. JAEGER und J. E. ZANSTRA (Proc. Amsterdam Bd. 34, S. 15. 1931) von der β -Form auch Röntgeninterferenzen der α -Form erhalten, aus deren Breite sie auf eine mittlere Blockkante der α -Reste von etwa $0,03 \mu$ schließen. Ähnliche Beobachtungen über eine statistische Verteilung von hexagonalem SiC in trigonalen SiC-Kristallen bei H. OTT, ZS. f. Krist. Bd. 62, S. 201. 1925, besonders S. 215–216.

Daß der Materialabbau eines Kristalls beim Anätzen durch physikalische oder chemische Lösungsmittel sowie beim Schmelzen oder Verdampfen von ganz bestimmten Oberflächenstellen ausgeht, die nicht nur an makroskopischen Kanten und Ecken gelegen sind (Ziff. 8), ist seit langem bekannt. BECKE hat schon sehr frühzeitig Nachweise dafür erbracht, daß die Ätzfiguren von oberflächlich gelegenen oder mündenden, verhältnismäßig groben Inhomogenitäten der Kristalle herrühren¹. Derartige Inhomogenitäten können auch als Eingangspforten für Gase oder Lösungsmittel in das Kristallinnere wirksam werden (Ziff. 12 C) und dies durch örtlich begrenzte Lösungswirkungen im Kristallinneren erkennen lassen². Entstand der Kristall durch Sammelkristallisation zahlreicher Einzelindividuen mit oberflächlich angelagerten Fremdatomen³, dann wird die Auflösung längs der ursprünglichen Trennungsf lächen rascher fortschreiten als in die Einzelblöcke⁴, so daß der Auflösungsvorgang zweiphasig erfolgen kann, indem zuerst eine Dispergierung des Kristalls in mikroskopisch oder ultramikroskopisch auflösbare Teilchen eintritt⁵. Daß die Verdampfung gleichfalls an oberflächlichen Kristallbaufehlern beginnt, kann außer an der Bildung definierter Verdampfungsfiguren auch an der zeitlichen Abnahme der je Zeiteinheit verdampfenden Kristallbausteine erkannt werden; das Erreichen eines stationären Verdampfens bedeutet offenbar, daß eine Verarmung an leicht abtrennbaren Teilchen eingetreten ist⁶.

Wenn keine größeren Baufehler an der Oberfläche vorhanden wären, müßte der Kristallabbau in tangentialer Richtung genau schichtweise erfolgen, wie beim idealen Kristallwachstum, was für den makroskopischen Lösungsfortschritt zutrifft⁷. Die Baufehler bewirken die Ausbildung örtlich anders orientierter Lösungsf lächen, wodurch die oft sehr regelmäßige Begrenzung der Ätz- bzw. Verdampfungsfiguren⁸ zustande kommt. Die Ätzfigurenbildung stellt einen der

¹ F. BECKE, *Tscherm. Min. Mitt.* Bd. 7, S. 207. 1886; Bd. 8, S. 291. 1887; Bd. 11, S. 385. 1890; *Lotos* Bd. 14. 1894, S.-A. S. 12 u. 17; F. KLOCKE, *ZS. f. Krist.* Bd. 2, S. 126 u. 293. 1878 (Ätzgruben). Die Bedeutung eingelagerter oder adsorbierter Fremdstoffe für die Bildung von Ätzhügeln haben K. F. HERZFELD und A. HETTICH (*ZS. f. Phys.* Bd. 38, S. 1. 1926), A. HETTICH (*ZS. f. Krist.* Bd. 64, S. 265. 1926) geklärt; vgl. auch HONESS, *Etch Figures*. New York 1927.

² G. FRIEDEL, *Bull. soc. fr. d. Min.* Bd. 48, S. 6. 1925 (Kalialaun); U. HEINE, *ZS. f. Phys.* Bd. 68, S. 600. 1931 (Steinsalz).

³ Vgl. W. v. BEHREN u. I. TRAUBE, *ZS. f. phys. Chem. (A)* Bd. 138, S. 85. 1928, Abb. 9 bis 12; Bd. 146, S. 1. 1930, Abb. 14 bis 20.

⁴ Ähnlich wie bei der metallographischen Sichtbarmachung von Korngrenzen; siehe auch A. HETTICH, *l. c.* S. 281 (KCl).

⁵ In diesem Sinne hat A. SMEKAL (*ZS. f. Elektrochem.* Bd. 35, S. 627. 1929) die Versuche von W. v. BEHREN und I. TRAUBE [*ZS. f. phys. Chem. (A)* Bd. 138, S. 85. 1928, Abb. 1 bis 8; Bd. 146, S. 1. 1930, Abb. 1 bis 13] zu deuten versucht; s. auch I. TRAUBE, *ZS. f. Elektrochem.* Bd. 35, S. 626. 1929.

⁶ O. BIRKENBERG, *Ann. d. Phys. (5)* Bd. 1, S. 157. 1929 (Emission von Ionenstrahlen durch erhitzte Salze); G. C. SCHMIDT, ebenda (4) Bd. 80, S. 588. 1926; Bd. 82, S. 644. 1927.

⁷ Für kristallographisch verschiedenwertige Flächen sind die Lösungsgeschwindigkeiten naturgemäß von ähnlicher Verschiedenheit wie die Wachstumsgeschwindigkeiten. Vgl. K. SPANGENBERG, *ZS. f. angew. Chem.* Bd. 39, S. 304. 1926; im besonderen für Steinsalz: W. POPPE, *N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd.* 38, S. 363. 1915; G. FRIEDEL, *Bull. soc. Min.* Bd. 48, S. 29. 1925; A. NEUHAUS, *ZS. f. Krist.* Bd. 68, S. 15. 1928. — Auch beim chemischen Angriff zeigen die langsamst wachsenden Flächen (bzw. Spaltebenen) die geringere Angreifbarkeit; s. z. B. I. LANGMUIR, *Phys. Rev.* Bd. 22, S. 375. 1923 (Ätzflächen von W); J. WEERTS, *ZS. f. techn. Phys.* Bd. 9, S. 126. 1928 (Al); M. STRAUMANIS, *ZS. f. Krist.* Bd. 75, S. 430. 1930 (Zn); M. LEO, *Die Anlauffarben*, S. 13ff. Dresden 1911 (Erzminerale); F. FEIGL u. H. LEITMEIER, *Min. Petrogr. Mitt.* Bd. 40, S. 20. 1929, auf S. 42 (ZnS). Für künstliche Bi-Kristalle erwähnt LEO (*l. c.* S. 15) Anlauffarben auf den (100)-Flächen, dagegen keine Anfärbung auf den (111)-Spaltebenen.

⁸ M. STRAUMANIS, *ZS. f. phys. Chem. (B)* Bd. 13, S. 316. 1931, Abb. 13 (Zn).

allgemeinsten Nachweise für gröbere, ursprünglich nicht wahrnehmbare Kristallbaufehler dar, nachdem Kristalle ohne Ätzfigurenbildung kaum bekannt zu sein scheinen¹.

11. Nachweis unsichtbarer Kristallbaufehler. Ein direkter Nachweis unsichtbarer Kristallbaufehler ist im allgemeinen nur auf optischem Wege möglich (ds. Ziffer, Abschnitte A bis D), abgesehen von den seltenen Fällen, in denen eingebaute radioaktive Fremdatome durch ihre verschiedenen Strahlengattungen als Kristallbaufehler oder als Indikatoren für Baufehler nachzuweisen sind (ds. Ziffer, Abschnitt E). Im Gegensatz zu dem letzteren, grundsätzlich allgemein anwendbaren Verfahren ist man für den optischen Nachweis praktisch auf Kristalle beschränkt, die im gewöhnlichen Sinne als durchsichtig gelten können.

An äußeren und inneren Oberflächen, ebenso in der Nachbarschaft von Fremdatomen, treten Abweichungen von der regelmäßigen Gitteranordnung der Kristallbausteine auf und damit auch Verzerrungen der Elektronenstrukturen dieser Bausteine (Ziff. 5). Die erstere Erscheinung wird zu einer örtlichen Abänderung der ultraroten Gitterschwingungen Veranlassung geben, die letztere zu ähnlich beschaffenen Veränderungen der Elektronenzustände. Bei der geringen Konzentration der Fehlbausteine werden diese Abweichungen vom Idealgitterverhalten nur eine zahlenmäßig untergeordnete Rolle spielen und nur dann zu beobachtbaren Spektralerscheinungen führen, wenn deren Lage im Spektrum von jener der Idealgittervorgänge genügend deutlich getrennt erscheint oder wenn sie vor jenen durch geeignet auswählende Prozesse hervorgehoben werden können. Intensität und Spektralverteilung dieser Effekte werden dabei mit der Anzahl und Beschaffenheit der Baufehler veränderlich sein; sie sollten durch diese Strukturempfindlichkeit von Idealgittererscheinungen ähnlich geringfügiger Intensität² stets mit aller Sicherheit zu unterscheiden sein.

A. Strukturempfindliche Eigenabsorption. Absorptionsgebiete der genannten Eigenschaften treten als langwellige Ausläufer der starken ultravioletten Eigenabsorption bei zahlreichen Kristallen auf. Abb. 14 zeigt als Vertreter der Alkalihalogenide den Fall des Steinsalzes³, Abb. 15 die Verhältnisse beim Diamanten⁴. Man sieht zunächst die außerordentlichen Unterschiede im Verlauf der Absorptionskoeffizienten k für verschiedene Kristallexemplare, die vorwiegend auf Verunreinigung durch Fremdatome zurückzuführen sind. So zeigt das beste natürliche Steinsalzmaterial innerhalb des in Abb. 14 gezeichneten Wellenlängengebietes überhaupt keine meßbare Absorption⁵; wird ein derartiger Kristall geschmolzen und daraus ein synthetischer Kristall hergestellt, dann ergibt sich die steilste von den in Abb. 14 wiedergegebenen Absorptionskurven. Der Unterschied ist darauf zurückzuführen, daß der natürliche Kristall Fremdstoffeinschlüsse besitzt, deren Substanz nachher im Schmelzflußkristall praktisch in atomdisperser Verteilung (Ziff. 12, B) vorliegt⁶. Die zwischen diesen beiden Ex-

¹ Selbst an Diamanten mit sehr vollkommen ausgebildeten Kristallflächen treten natürlich entstandene Ätzfiguren auf.

² Vgl. z. B. die Feinstruktur der Reststrahlen, Kap. 4 (BORN-GÖPPERT-MAYER), Ziff. 35.

³ R. HILSCH, ZS. f. Phys, Bd. 44, S. 421. 1927. Die dortigen Abb. 6 bis 9 und 11 wurden der hier gebrachten Abb. 14 zugrunde gelegt; s. ferner M. FORRO, ebenda Bd. 56, S. 534. 1929, Fig. 1.

⁴ F. PETER, ZS. f. Phys. Bd. 15, S. 358. 1923, Tabelle 6; H. LENZ, Ann. d. Phys. Bd. 83, S. 941. 1927, Abb. 5; vgl. auch R. ROBERTSON u. J. J. FOX, Nature Bd. 126, S. 279. 1930.

⁵ H. HANDKE, Dissert. Berlin 1909; R. HILSCH, l. c. S. 426. Einen weniger gut durchlässigen Kristall maß A. PFLÜGER, Phys. ZS. Bd. 5, S. 215. 1904.

⁶ Bei natürlichen Sylvinkristallen sind es offenbar derartige Fremdstoffeinschlüsse, welche von H. RUBENS (Wied. Ann. Bd. 53, S. 285. 1894) gefundene ultrarote Absorptionsbanden hervorbringen, da diese nach C. SCHAEFER in den (überdies reineren) Schmelzflußkristallen nicht auftreten (R. HILSCH, l. c. S. 426).

tremen verlaufenden Absorptionskurven der Abb. 14 gehören verschiedenen, weniger stark verunreinigten Schmelzflußkristallen an.

Zur Bestimmung der *Begrenzung des den Kristallbaufehlern zugehörigen Absorptionsbereiches* auf der kurzwelligen Seite kann man an die von GUDDEN und POHL gemachte Feststellung¹ anknüpfen², daß die *Lichtabsorption innerhalb des langwelligen Ausläufers der Eigenabsorption mit lichtelektrischen oder photochemischen Veränderungen* von merklicher „Lebensdauer“ verknüpft ist, wogegen die Lichtabsorption im kürzerwelligen Bereiche der starken Eigenabsorption *keine* derartigen Veränderungen von meßbarer „Lebensdauer“ verursacht, unter Umständen vielleicht überhaupt andersartige Prozesse bewirkt. Diese Verhältnisse sind für die erst bei den kürzesten Wellenlängen ansteigende Absorptionskurve der Abb. 15, die dem durchsichtigsten Diamanten angehört, in Abb. 16 wiedergegeben³. Bei Lichtabsorption in dem

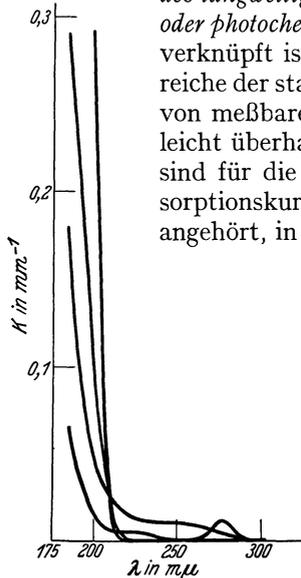


Abb. 14. Langwelliger Ausläufer der starken ultravioletten Eigenabsorption von Steinsalzkristallen verschiedener Reinheit und Entstehungsart. (Nach Messungen von R. HILSCH.) Die erheblichen Verschiedenheiten kennzeichnen den Ausläufer als strukturempfindliche Eigenabsorption.

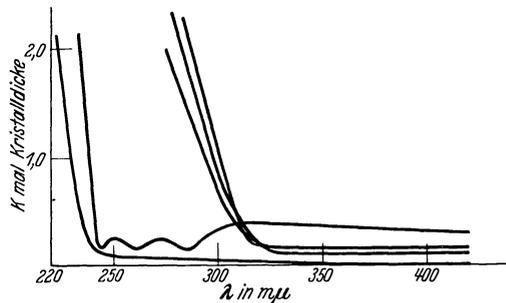


Abb. 15. Langwelliger Ausläufer der starken ultravioletten Eigenabsorption von Diamantkristallen verschiedener Herkunft. (Nach Messungen von F. PETER und H. LENZ.) Die bedeutenden Verschiedenheiten kennzeichnen wiederum eine strukturempfindliche Eigenabsorption.

hell schraffierten Bereich fluoresziert der Kristall, im dunkel schraffierten Gebiete dagegen wird je absorbiertes Lichtquant ein *Elektron lichtelektrisch abgelöst*, so daß hier bei angelegtem elektrischem Felde ein „lichtelektrisches“ Leitvermögen beobachtet wird⁴. Ähnliche Verhältnisse bestehen an Zinkblende (ZnS)⁵ sowie einer ganzen Reihe weiterer Kristalle der verschiedensten Be-

¹ Zuerst mitgeteilt bei B. GUDDEN u. R. POHL, Phys. ZS. Bd. 22, S. 529. 1921, § 10; ZS. f. techn. Phys. Bd. 3, S. 199. 1922. Vgl. hierzu und zum folgenden die Zusammenfassung in B. GUDDEN, Lichtelektrische Erscheinungen. Berlin 1928.

² A. SMEKAL, Wiener Anz. 1926, S. 195.

³ B. GUDDEN u. R. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 17, S. 331. 1923; die Absorptionsmessungen stammen von F. PETER, l. c.

⁴ Soweit bekannt, ist lichtelektrische Leitung bisher noch in sämtlichen daraufhin untersuchten, nicht zu stark verunreinigten Diamanten gefunden worden: B. GUDDEN u. R. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 123. 1920; M. LEVI, Trans. Roy. Soc. Canada Bd. 16, S. 241. 1922; H. LENZ, Ann. d. Phys. Bd. 77, S. 449. 1925; Bd. 82, S. 775. 1927; Bd. 83, S. 941. 1927; R. ROBERTSON, J. J. FOX u. A. E. MARTIN, Nature Bd. 129, S. 579. 1932. Leider scheint es unbekannt zu sein, ob röntgenoptisch nahezu mosaikfreie Diamanten (Anm. 1, S. 832) lichtempfindlich sind. — Die Elektronennatur der Leitungsträger wurde von H. LENZ (l. c.) für Diamant und Zinkblende durch Messung des Halleffektes sichergestellt.

⁵ Die Strukturempfindlichkeit des langwelligen Ausläufers der Eigenabsorption ergibt sich hier durch Vergleich der Daten von B. GUDDEN u. R. POHL (ZS. f. Phys. Bd. 17, S. 331. 1923, Fig. 10) mit jenen von M. MELL (ebenda Bd. 16, S. 244. 1923); vgl. ferner B. GUDDEN u. R. POHL, ebenda Bd. 5, S. 176. 1921.

schaffenheit¹. Nach GUDDEN und POHL tritt lichtelektrische Leitung der besprochenen Art ganz allgemein bei Kristallen auf, deren Brechungsindex im Spektralgebiete vor der ultravioletten starken Eigenabsorption größer als 2 ist², und erweist sich von Kristallbaufehlern in starkem Maße abhängig³. Die maximalen Absorptionskoeffizienten des *lichtelektrisch* wirksamen Absorptionsgebietes sind von der Größenordnung 1 mm^{-1} , im kürzerwelligen, lichtelektrisch unwirksamen Bereich der starken Eigenabsorption dagegen 10^4 - bis 10^5 mal größer⁴, woraus die *Konzentration der lichtelektrisch empfindlichen Fehlbaustellen* der genannten reinsten *lichtelektrisch leitenden Kristalle* in grösster Annäherung zu 10^{-4} bis 10^{-5} geschätzt werden kann⁵.

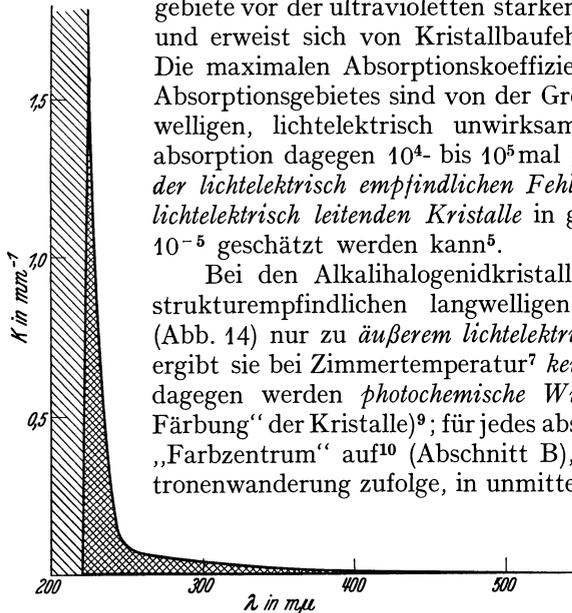


Abb. 16. Zusammenhang zwischen dem strukturempfindlichen Ausläufer der Eigenabsorption des Diamanten und seiner lichtelektrischen Empfindlichkeit. Das dunkel schraffierte Gebiet bedeutet den Spektralbereich lichtelektrischer Leitfähigkeit. (Nach B. GUDDEN und R. POHL.)

Bei den Alkalihalogenidkristallen führt die Lichtabsorption im strukturempfindlichen langwelligen Ausläufer der Eigenabsorption (Abb. 14) nur zu *äußerem lichtelektrischen Effekt*⁶. Im *Kristallinneren* ergibt sie bei Zimmertemperatur⁷ *keine meßbare Elektrizitätsbewegung*⁸, dagegen werden *photochemische Wirkungen* ausgelöst („subtraktive Färbung“ der Kristalle)⁹; für jedes absorbierte Lichtquant tritt dabei ein „Farbzentrum“ auf¹⁰ (Abschnitt B), das sich, dem Fehlen von Elektronenwanderung zufolge, in unmittelbarer Nachbarschaft der Absorptionsstelle am gleichen Kristallbaufehler befinden muß¹¹. Die Lichtabsorption im Bereiche der kürzerwellig anschließenden starken Eigenabsorption der Kristalle entspricht dem Übergehen des leichtest ablösbaren

starken Eigenabsorption der Kristalle entspricht dem Übergehen des leichtest ablösbaren

¹ A. H. PFUND, Phys. ZS. Bd. 10, S. 340. 1909 (Se); W. W. COBLENTZ u. H. KAHLER, Scient. Pap. Bureau of Stand. Bd. 15, S. 121. 1920 (MoS₂); B. GUDDEN u. R. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 361. 1920 (ZnS, CdS, HgS); Bd. 35, S. 243. 1926 (Se); H. ROSE, ebenda Bd. 6, S. 174. 1921 (HgS); W. HEINTZE, ebenda Bd. 15, S. 339. 1923 (PbCO₃, Sb₂O₃); B. KURRELMAYER, Phys. Rev. Bd. 29, S. 615. 1927 (S); K. H. VOIGT, ZS. f. Phys. Bd. 57, S. 154. 1929 (Sb₂S₃); B. GUDDEN, Phys. ZS. Bd. 32, S. 825. 1931, Fig. 4; B. SCHÖNWALD, Ann. d. Phys. Bd. 15, S. 395. 1932, insbesondere Fig. 7a–c und 9A–C (Cu₂O).

² B. GUDDEN u. R. POHL, Phys. ZS. Bd. 22, S. 529. 1921; ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 42. 1923.

³ B. GUDDEN u. R. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 170. 1923, § 8; der Zusammenhang des langwelligen, lichtelektrisch empfindlichen Ausläufers der Eigenabsorption mit Kristallbaufehlern wird zum ersten Male ZS. f. Phys. Bd. 17, S. 331. 1923, § 9, vermutungsweise ausgesprochen.

⁴ B. GUDDEN u. R. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 17, S. 331. 1923, § 9 (Diamant, ZnS); R. HILSCH u. R. W. POHL, ebenda Bd. 48, S. 384. 1928 (Thalliumhalogenide); Bd. 68, S. 721. 1931 (Alkalihalogenide); W. CHARBONNIER, Dissert. Hamburg 1930 (AgBr); vgl. ferner G. BAUER, Ann. d. Phys. (5) Bd. 8, S. 7. 1931.

⁵ Vgl. A. SMEKAL, Mitt. Techn. Versuchsanstalt Wien Bd. 16, S. 1. 1927; Int. Phys. Congr. Como 1927; Kongreßakten Bd. 1, S. 181. Bologna 1928; R. HILSCH u. R. W. POHL, l. c. S. 385.

⁶ R. FLEISCHMANN, ZS. f. Phys. Bd. 84, S. 717. 1933 (KBr). — Ältere, mehr qualitative Untersuchungen über den äußeren lichtelektrischen Effekt an zahlreichen Salzen haben angestellt: P. LUKIRSKY, N. GUDRIS u. L. KULIKOWA, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 308. 1926; N. GUDRIS u. L. KULIKOWA, ebenda Bd. 45, S. 801. 1927; W. ZIMMERMANN, Ann. d. Phys. (4) Bd. 80, S. 329. 1926, besonders S. 346; F. KRÜGER u. A. BALL, ZS. f. Phys. Bd. 55, S. 28. 1929; J. WERNER, ZS. f. Phys. Bd. 57, S. 192. 1929; H. ERTEL, ebenda Bd. 66, S. 59. 1930; J. KLAPHECKE, ebenda Bd. 67, S. 478. 1931; B. ABENDROTH, ebenda Bd. 85, S. 530. 1933.

⁷ Nach C. SINELNIKOW, A. WALTHER, I. KURTSCHATOW und S. LITWINENKO (Sow. Phys. ZS. Bd. 3, S. 262. 1933) wird die subtraktive Färbbarkeit von Steinsalz mit Röntgenstrahlen durch tiefe Temperatur sehr stark herabgesetzt.

⁸ R. HILSCH u. R. W. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 68, S. 721. 1931 (KBr).

⁹ E. GOLDSTEIN, ZS. f. Instrkde. Bd. 16, S. 211. 1896; Berl. Ber. 1901, S. 222.

¹⁰ A. SMAKULA, ZS. f. Phys. Bd. 63, S. 762. 1930.

¹¹ A. SMEKAL, Wiener Anz. 1926, S. 195, VIII. Int. Kongr. f. Phot. Dresden 1931, Kongreßband S. 34. Leipzig 1932; Phys. ZS. Bd. 33, S. 204. 1932.

Elektrons vom Anion zum Kation, d. h. dem Quantenübergang Ionenpaar-Atompaar¹, wird aber, offenbar unter Aussendung von Fluoreszenzlicht, im allgemeinen sogleich wieder zurückgebildet, so daß hier zum Unterschied von den Kristallbaufehlern *keine stabilen* photochemischen Effekte zustande kommen². Ein sehr geringer Bruchteil³ der Rekombinationsvorgänge ergibt an Stelle des ursprünglichen (Grund-) Zustandes in Zimmertemperatur stabile *Anregungszustände*, die mit einer Verstärkung der langwelligen, photochemisch wirksamen Absorption der inneren Kristallbaufehler⁴ bzw. der Kristalloberfläche⁵ verbunden sind⁶. — Man sieht, daß die Verhältnisse bei den Alkalihalogeniden mit jenen der lichtelektrisch leitenden Kristalle in der Tat grundsätzlich übereinstimmen: die Kristallbaufehler sind in beiden Fällen Orte verminderter Elektronenabtrennungsarbeit („Lockerstellen“⁷), die frei bewegliche Elektronen aber nur bei Fehlen benachbarter Anlagerungsmöglichkeiten (an edelgasähnliche einwertige Baufehlerkationen im Kristallinneren) liefern können. Die *Konzentration der lichtempfindlichen Fehlbaustellen* für die *Alkalihalogenide* entspricht demnach angenähert dem Verhältnis der maximalen *photochemisch* wirksamen Absorption des langwelligen Ausläufers zur starken Eigenabsorption des Kristallgitters, was wiederum größenordnungsmäßig 10^{-4} bis 10^{-5} ergibt. Die erhaltene grundsätzliche Übereinstimmung der inneren Kristallbaufehler mit der Kristalloberfläche⁸ kennzeichnet die photochemisch erfaßten Baufehler als *innere Oberflächen*, deren Ausmaß mit der Anzahl der im Kristallinneren vorhandenen Fremdatome naturgemäß auch optisch veränderlich gefunden wird.

Die Silber- und Thalliumhalogenide⁹ stellen einen Mischfall der beiden vorgenannten Typen dar. Auch hier ist der langwellige Ausläufer des Absorptionsspektrums strukturempfindlich¹⁰; er kann ferner durch äußerlich adsorbierte Ionen beeinflusst werden¹¹, was wiederum für eine Gleichartigkeit der optisch

¹ R. HILSCH u. R. W. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 59, S. 812. 1930, Anm. 3 auf S. 815; vgl. dazu ferner K. L. WOLF u. K. F. HERZFELD, ds. Handb., 1. Aufl., Bd. XX, S. 632; M. BORN, ZS. f. Phys. Bd. 79, S. 62. 1932, sowie die theoretische Sicherstellung der Auffassung von HILSCH und POHL durch W. KLEMM, ebenda Bd. 82, S. 529. 1933.

² In der Zusammenfassung der Arbeit von A. SMAKULA (l. c.) wird anscheinend das Gegenteil ausgesprochen, doch sind die Versuche tatsächlich auf die Lichtabsorption im langwelligen Absorptionsausläufer beschränkt und belegen sogar (l. c. Fig. 3 und Tabelle 1) für KBr den Abfall der photochemischen Sättigungsausbeute mit abnehmender Wellenlänge. Innere lichtelektrische Wirkung scheint erst für merklich kürzerwellige Strahlung als die erste ultraviolette Bande der starken Eigenabsorption aufzutreten (z. B. für Röntgenstrahlen).

³ Von der Größenordnung der Konzentration der Kristallbaufehler.

⁴ A. ARSENJEW, ZS. f. Phys. Bd. 57, S. 163. 1929, insbesondere Fig. 4; K. HELBIG (noch unveröffentlicht), zitiert nach A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 34, S. 633. 1933, § 6. Die Anregung ist in beiden Fällen durch Röntgenbestrahlung herbeigeführt und im letzteren durch die Vermehrung der photochemisch erzeugten Farbzentren (Abschnitt B) gemessen worden.

⁵ N. GUDRIS u. L. KULIKOWA, l. c.; J. KLAPHECKE, l. c.; R. FLEISCHMANN, l. c.

⁶ Das Analogon hierzu bei den lichtelektrischen Leitern dürfte in der von GUDDEN und POHL als „Erregung“ bezeichneten Erscheinung vorliegen. B. GUDDEN u. R. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 30, S. 14. 1924, Fig. 1 (Diamant); Bd. 35, S. 243. 1926, Fig. 7. (Selen).

⁷ A. SMEKAL, Wiener Anz. 1926, S. 195; Int. Phys. Kongr. Como 1927, Kongreßband I, S. 181. Bologna 1928.

⁸ Auf Grund der lichtelektrischen Ergebnisse von R. FLEISCHMANN, l. c.

⁹ R. HILSCH u. R. W. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 606. 1930.

¹⁰ Vgl. die Angaben bei F. LÖHLE, Göttinger Nachr. 1933 II, S. 271, insbesondere S. 273, Mitte, und S. 276 (AgCl), sowie die zahlreichen Feststellungen der photographischen Literatur über Sensibilisierungserscheinungen.

¹¹ K. FAJANS, H. FROMHERZ u. G. KARAGUNIS, ZS. f. Elektrochem. Bd. 33, S. 548. 1927; H. FROMHERZ, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 1, S. 324. 1928; H. FROMHERZ u. G. KARAGUNIS, ebenda Bd. 1, S. 346. 1928; K. FAJANS u. G. KARAGUNIS, Naturwissensch. Bd. 17, S. 274. 1929; ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 5, S. 385. 1929; vgl. dazu auch H. FESEFELDT, ZS. f. Phys. Bd. 67, S. 37. 1931.

zur Geltung kommenden Kristallbaufehler mit inneren Oberflächen spricht. Die Lichtabsorption daselbst ist in Zimmertemperatur¹ zumindest für jedes zweite oder dritte aufgenommene Lichtquant von *photochemischer* Wirksamkeit² wie bei den Alkalihalogeniden³, dabei tritt aber wie bei den übrigen Stoffen mit einem Brechungsindex größer 2 *lichtelektrische Leitfähigkeit* auf⁴. Zum Unterschied von beiden Stoffgruppen erstrecken sich die photochemische Empfindlichkeit⁵ und offenbar auch die lichtelektrische Leitfähigkeit bei AgCl und AgBr bis weit in das ultraviolette Gebiet der starken Eigenabsorption, wobei im längerwelligen Teil je absorbiertes Lichtquant ein Farbzentrum ausgeschieden wird⁶. Der kürzerwellige Teil scheint geringere Ausbeuten zu geben, jedenfalls ist bei AgJ nur das bei 425 m μ gelegene Maximum der starken Eigenabsorption von großer Wirksamkeit⁷. Wegen der photographischen Empfindlichkeit der Silbersalze auch im Bereiche der starken Eigenabsorption kann eine nähere kurzwellige Abgrenzung des den Kristallbaufehlern zugehörigen Absorptionsgebietes des langwelligen Ausläufers hier auf Grund der bisherigen Kenntnisse noch nicht versucht werden.

B. Subtraktive und additive Kristallfärbungen. Die photochemische Wirksamkeit der Lichtabsorption im strukturempfindlichen langwelligen Absorptionsausläufer der Alkalihalogenidkristalle ermöglicht eine *planmäßige Kennzeichnung von Kristallbaufehlern durch die daselbst ausgeschiedenen photochemischen Reaktionsprodukte*⁸. Dementsprechend hat sich gezeigt, daß die Intensität der solcher Art erhaltenen „subtraktiven“ Kristallfärbungen von der Herkunft, Reinheit und Vorbehandlung des Kristallmaterials stark abhängt⁹, insbesondere auch von einer Vorbestrahlung mit kürzerwelligem Lichte aus dem Spektralgebiete der starken Eigenabsorption, vor allem mit Röntgenstrahlen¹⁰. Zur Untersuchung des ursprünglichen Zustandes der Kristallbaufehler ist also Färbung durch alleinige Einstrahlung in die Kristallbaufehlerabsorption erforderlich. Die zahlreichen früheren Untersuchungen an subtraktiven Kristallfärbungen betreffen demgegenüber fast ausschließlich Färbungen, die durch Einwirkung von Röntgen- oder Radiumstrahlen erhalten waren¹¹; sie weichen von den durch Ultraviolettbestrahlung erzeugten Färbungen glücklicherweise nur in quanti-

¹ Wie bei den Alkalihalogeniden (Anm. 7, S. 840), so fehlt auch bei AgCl in tiefer Temperatur fast alle dauernde photochemische Färbbarkeit (F. LÖHLE, l. c. S. 276–277).

² Die von HILSCH und POHL (l. c. [Anm. 2], S. 612) für AgCl und AgBr diesbezüglich geprüften Wellenlängen gehören noch dem langwelligen Absorptionsausläufer (l. c. Fig. 5 und 6) an.

³ Der Vergleich der beiden Stoffgruppen geht auf E. GOLDSTEIN (ZS. f. Instrkde. Bd. 16, S. 211. 1896) zurück.

⁴ B. GUDDEN u. R. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 42. 1923 (Ag- und Tl-Salze); E. A. KIRILLOW, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 26, S. 235. 1928 (Ag-Halogenide); F. C. TOY u. G. B. HARRISON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 127, S. 613. 1930 (AgBr); K. HECHT, ZS. f. Phys. Bd. 77, S. 235. 1932; W. LEHFELDT, Göttinger Nachr. 1933 II, S. 263 (AgCl).

⁵ Vgl. H. ARENS, ZS. f. Phys. Bd. 80, S. 629. 1933, Fig. 1.

⁶ J. EGGERT, ZS. f. Elektrochem. Bd. 32, S. 491. 1926; ds. Handb. Bd. XIX, 1. Aufl., Kap. 20 (J. EGGERT u. W. RAHTS), Ziff. 41, Tabelle 3 auf S. 594.

⁷ H. ARENS, l. c.; H. FESEFELDT, l. c.

⁸ A. SMEKAL, Wiener Anz. 1926, S. 195; Int. Phys. Congr. Como 1927, Kongreßakten Bd. I, S. 181. Bologna 1928; VIII. Int. Congr. f. Phot. Dresden 1931, Kongreßband S. 34. Leipzig 1932; Phys. ZS. Bd. 33, S. 204. 1932.

⁹ Quantitative Angaben bei H. J. SCHRÖDER, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 608. 1932.

¹⁰ K. HELBIG (erscheint in der ZS. f. Phys.); A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 33, S. 204. 1932; Bd. 34, S. 633. 1933, § 6.

¹¹ Mit Radiumstrahlen haben St. MEYER und K. PRZIBRAM sowie deren Mitarbeiter gefärbt (zahlreiche Veröffentlichungen in den Wiener Ber. seit 1912); die Untersuchungen von B. GUDDEN und R. POHL und deren Mitarbeitern (ZS. f. Phys. seit 1924) sind, soweit nicht im vorigen Abschnitt anders zitiert, ausschließlich an Röntgenfärbungen angestellt.

tativer Hinsicht etwas ab, so daß sie im allgemeinen unbedenklich mit herangezogen werden können; nur wo damit von vornherein eine Kennzeichnung von Kristallbaufehlern beabsichtigt war¹, muß die Tatsache einer geringen Zerstörung des Kristallmaterials durch die färbenden energiereichen Strahlungen allenfalls berücksichtigt werden. Sie ist ohne wesentliche Bedeutung z. B. für den Nachweis des Einflusses eingebauter Fremdatome in synthetischen Kristallen auf deren Färbbarkeit² sowie für die Feststellung einer deutlichen Bevorzugung bereits makroskopisch wahrnehmbarer Baufehler durch die Färbungen³.

Das Absorptionsspektrum der Alkalihalogenidfärbungen besteht aus einer glockenförmigen, im Sichtbaren gelegenen Absorptionsbande⁴, die in einigen Fällen von einer damit zusammenhängenden, sehr niedrigen langwelligen Nebenbande begleitet wird (Abb. 17)⁵. Andere gelegentlich gefundene Nebenmaxima hängen offensichtlich mit Beimengungen des Kristallmaterials zusammen⁶ und belegen so auch die *Strukturempfindlichkeit der Spektralverteilung* der Alkalihalogenidfärbungen, die in allen Fällen überdies durch eine etwas veränderliche Halbwertsbreite der Hauptbande gekennzeichnet ist, welche mit der, allenfalls durch Röntgenbestrahlung noch gesteigerten Unvollkommenheit des Kristallmaterials zunimmt. Die Frequenz ν des Absorptionsmaximums der Hauptbande (eigentliche Färbungsbande) ist andererseits in erster Näherung nur durch die Gitterkonstante d des Alkalihalogenids bestimmt und gehorcht hierbei für Zimmertemperatur der Beziehung

$$\nu d^2 = 0,502 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} *$$

Spektrale Lage und Halbwertsbreite sind im übrigen von der Temperatur stark abhängig⁷, wobei jedoch die Wellenlänge λ_0 der Halbwertsabsorption auf der kurzwelligen Seite des Absorptionsmaximums der Färbungsbande *temperaturunabhängig* bleibt und in Kristallen ohne Temperaturbewegung und Baufehler-

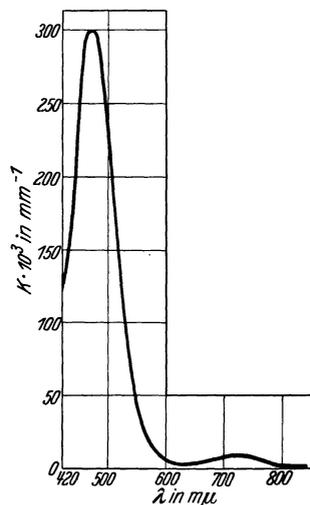


Abb. 17. Absorptionsspektrum der subtraktiven Färbung eines Steinsalz-Schmelzflußkristalls durch Röntgenbestrahlung. Einstrahlung in die Hauptbande wirkt lichtelektrisch, die Nebenbande gibt keinerlei merkbare Veränderung.
(Nach R. OTTMER.)

¹ A. SMEKAL, Wiener Anz. 1927, S. 22 u. 46; K. PRZIBRAM, Wiener Ber. (IIa) Bd. 136, S. 43 u. 435. 1927; Bd. 137, S. 409. 1928; Bd. 138, S. 353 u. 483. 1929; Bd. 139, S. 255. 1930; Bd. 141, S. 639. 1932; Bd. 142, S. 251. 1933; ZS. f. Phys. Bd. 41, S. 833. 1927; Bd. 67, S. 89. 1931; Bd. 68, S. 403. 1931; ZS. f. Elektrochem. Bd. 37, S. 535. 1931; Bd. 38, S. 490. 1932.

² A. SMAKULA, Göttinger Nachr. 1929, S. 110.

³ Dies hat als erster K. PRZIBRAM [Wiener Ber. (IIa) Bd. 134, S. 233. 1925] bemerkt.

⁴ K. PRZIBRAM, Phys. ZS. Bd. 25, S. 640. 1924; P. L. BAYLEY, Phys. Rev. Bd. 24, S. 495. 1924; Z. GYULAI, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 103. 1925; Bd. 35, S. 411. 1926 (NaCl); W. FLECHSIG, ebenda Bd. 36, S. 605. 1926; R. OTTMER, ebenda Bd. 46, S. 798. 1928; A. SMAKULA, ebenda Bd. 63, S. 762. 1930. (Übrige Alkalihalogenide.)

⁵ R. OTTMER, l. c. (NaCl, KCl).

⁶ Siehe z. B. R. OTTMER, l. c., Fig. 3; A. SMAKULA, l. c., Fig. 2 (LiF). Verunreinigung mit größeren Mengen eines anderen Alkalihalogenids kommen hier und in anderen Fällen, ausgenommen KF (mit KCl), nicht in Betracht. Die Mitwirkung von Fremdatomen ist später von E. REXER (Naturwissensch. Bd. 21, S. 332. 1933; ZS. f. Phys. Bd. 86, S. 1. 1933) direkt nachgewiesen worden.

* E. MOLLWO, Göttinger Nachr. 1931 II, S. 236.

⁷ R. HILSCH u. R. W. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 606. 1930; E. MOLLWO, l. c.; ZS. f. Phys. Bd. 85, S. 56. 1933; E. REXER, ebenda Bd. 86, S. 1. 1933.

verschiedenheiten einem scharfen Quantenübergang der Farbzentren zuzuordnen sein dürfte¹. Auch diese Wellenlänge scheint von der Gitterkonstante des Kristalls angenähert quadratisch abzuhängen (Tab. 7).

Tabelle 7. Temperaturunabhängige Wellenlänge λ_0 der Halbwertsabsorption auf der kurzwelligen Seite des Absorptionsmaximums der Färbungsbande von Alkalihalogenidkristallen.

Kristall	NaCl	KCl	KBr	KJ	RbCl
$\lambda_0 (\pm 1\%)$ in $m\mu$	427	517	572	621	578
Zugehörige Elektronen-Abtrennungsarbeit $E_0 = hc/\lambda_0$ in Volt	2,89	2,39	2,16	1,99	2,14
Gitterkonstante d in 10^{-8} cm (für $T = 273^\circ$)	2,812	3,137	3,290	3,522	3,262
$E_0 \cdot d^2$ in 10^{-15} Volt/cm ²	2,29	2,35	2,34	2,47	2,28

Mit den subtraktiven photochemischen Färbungen in bezug auf Strukturempfindlichkeit, Spektralverteilung und Temperaturabhängigkeit genau übereinstimmende Färbungen erhält man durch geeignete *Behandlung der Kristalle mit Alkali- oder Erdalkalimetalldämpfen*, wobei der zur Färbung benutzte Dampf ohne jeden Einfluß auf die erhaltenen Farbzentren ist (Abb. 18)². Diese „additiven“ Färbungen bieten vor den „subtraktiven“ viele Vorteile, da Wärmebewegung und Licht schon in Zimmertemperatur zu einer gewissen Rückbildung der photochemisch erzeugten Farbzentren führen, wogegen die additiv erhaltenen erst in höheren Temperaturen unbeständig werden; aus diesem Grunde sind auch die zuletzt erwähnten Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit der Spektralverteilungen an additiv erzeugten Farbzentren erhalten worden. Wenn die photochemische Ausscheidung von Farbzentren an den Kristallbaufehlern analog der photochemisch nur instabil wirksamen starken Gitterabsorption³ als Übergang Ionenpaar-Atompaar anzusehen ist⁴, wobei die *Farbzentren mit entsprechenden Alkalimetallatomen im Kristallinneren gleichzusetzen* wären, ist die größere Unbeständigkeit dieser Zentren ohne weiteres verständlich, da die zur Rückbildung

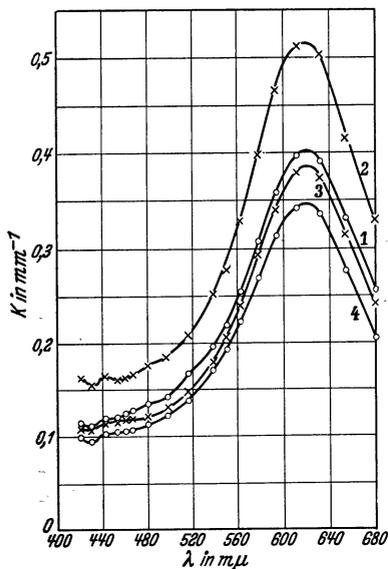


Abb. 18. Spektralverteilung der Färbungsbande additiv gefärbter Kaliumbromidkristalle. Gefärbt mit K (1), Li (2), Sr (3), Ba (4). (E. REXER.)

notwendigen ungefärbten Halogenatome im metaldampfgefärbten Kristall nicht vorhanden sind. Die Gleichheit der Farbzentren bei Färbung mit Fremdmittel-

¹ E. MOLLWO, ZS. f. Phys. Bd. 85, S. 56. 1933.

² Z. GYULAI, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 889. 1926 (NaCl mit Na, KCl mit K, KBr mit Na, K); E. REXER, ebenda Bd. 76, S. 735. 1932, § 7; Bd. 86, S. 1. 1933, § 2b, Abb. 7 bis 9 (NaCl, KCl, KBr mit Li, Na, K, Ca, Sr, Ba). — Für die makroskopischen und ultramikroskopischen Färbungseigenschaften mit Metaldämpfen vgl. F. GIESEL, Chem. Ber. Bd. 30, S. 156. 1897; H. SIEDENTOPF, Phys. ZS. Bd. 6, S. 855. 1905; E. REXER, ebenda Bd. 32, S. 215. 1931; ZS. f. Phys. Bd. 70, S. 159. 1931; Bd. 76, S. 735. 1932.

³ Oben S. 841.

⁴ Dieser Vorgang ist von A. DAUVILLIER (C. R. Bd. 171, S. 617. 1920) und K. PRZIBRAM (ZS. f. Phys. Bd. 20, S. 196. 1923) ursprünglich allerdings als im Kristallgitter wirksam vermutet worden.

dampf, z. B. KBr mit K oder Ba (Abb. 18), beruht zunächst darauf, daß die Fremdmetailatome mit dem Kristallmaterial chemisch reagieren, wodurch das Eigenmetall, in diesem Beispiele K, verfügbar gemacht wird¹.

Die Eigenmetallatomnatur der subtraktiven und additiven Färbungszentren ergibt sich aus der Tatsache, daß bei mäßigen Temperaturen ein *thermisches Zusammenflochten der Farbzentren im Kristallinneren zu ultramikroskopisch auflösbaren Kolloidteilchen* stattfindet, deren Absorptionsspektrum im einfachsten Falle nach der MIESCHEN Theorie aus den optischen Konstanten des Eigenmetalls (Na für NaCl) zutreffend berechnet werden kann². Das Metallsol wird durch höhere Temperaturen im Kristallinneren wieder verdampft, wobei die maximale Konzentration des atomdispersen Metalls im Kristallinneren, unabhängig von der Menge des noch vorhandenen Kolloids, der normalen Dampfkonzentration des Eigenmetalls bei der betreffenden Temperatur nahesteht³.

Die Ausscheidung der Metallsolteilchen erfolgt offenbar in submikroskopischen Hohlräumen der Kristalle, nachdem die aus dem Beugungsspektrum der Kolloide auf Grund der MIESCHEN Theorie abgeleiteten Teilchendurchmesser Werte zwischen 10 und 80 $m\mu$ ⁴ und darüber ergeben. Durch genauere Analyse von Kolloidabsorptionsspektren kann man eine Statistik der im Kristall vorhandenen Teilchengrößen und ihrer Veränderungen während des inneren Verdampfungsvorganges ableiten⁵, wodurch quantitative Aussagen über die amikroskopische Hohlraumverteilung im Kristall möglich sind. Vor allem aber liefert die *räumliche Anordnung der Metallultramikronen* ein direktes Bild von den sonst unsichtbaren Kristallbaufehlern mikroskopischer Abmessungen (Ziff. 10D) und eine anschauliche Vorstellung von den diesbezüglichen außerordentlichen Verschiedenheiten äußerlich gleich vollkommenen Kristallmaterials (Abb. 13). Durch Verdampfen und neuerliches Zusammenflochten zum Metallsol erhält man genau übereinstimmende Ultramikronenanordnungen, wodurch die ortsfeste Natur dieser Kristallbaufehler gesichert erscheint⁶. Man hat hier somit ein Verfahren, das die Verknüpfung photochemischer wie additiv erzeugter *atomdisperser* Farbzentren mit den Kristallbaufehlern willkürlich sichtbar zu machen erlaubt⁷.

Einstrahlung in die Hauptbande des Absorptionsspektrums der *atomdispersen* Farbzentren (Abb. 17, 18) liefert für die Kristallbaufehler charakteristische Veränderungen, wogegen die Nebenbande sich inaktiv verhält und nur bei irreversiblen Änderungen der Gesamtabsorption der Hauptbande veränderlich zu sein scheint. Die Lichtabsorption in der Färbungsbande wirkt in allen Fällen *lichtelektrisch*, wobei je aufgenommenes Lichtquant ein Elektron erzeugt wird und

¹ E. REXER, ZS. f. Phys. Bd. 70, S. 159. 1931, § 9.

² M. SAVOSTIANOWA, ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 262. 1930; vgl. auch S. 833. Angaben über verwickeltere Kolloidabsorptionsspektren finden sich bei E. MOLLWO (Göttinger Nachr. 1932 II, Nr. 25) und bei E. REXER (ZS. f. Phys. Bd. 86, S. 1. 1933), wo insbesondere die Strukturempfindlichkeit und die verschiedene Temperaturbeständigkeit sowie Temperaturunabhängigkeit der spektralen Lage von Kolloidabsorptionsbanden eingehend belegt wird. Das Kolloidabsorptionsspektrum des natürlichen blauen Steinsalzes behandeln Z. GYULAI (ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 411. 1926), R. HILSCH und R. OTTNER (ebenda Bd. 39, S. 644. 1926), M. SAVOSTIANOWA (l. c.); die subtraktive Natur der Blausalzfarbung haben H. LIERMANN und E. REXER (Naturwissensch. Bd. 20, S. 561. 1932; ZS. f. Phys. Bd. 87. 1934) sichergestellt. Über künstliche Blaufärbung von Steinsalz bei Funkendurchschlägen vgl. A. v. HIPPEL, ZS. f. Phys. Bd. 67, S. 707. 1931; Bd. 68, S. 309. 1931; J. LASS, ebenda Bd. 69, S. 313. 1931; H. STEINMETZ, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. 65 A, S. 119. 1932; Centralbl. f. Min. (A) 1932, S. 139.

³ E. MOLLWO, ZS. f. Phys. Bd. 85, S. 56. 1933, § 3.

⁴ M. SAVOSTIANOWA, l. c., Tabelle 6, S. 276.

⁵ H. LIERMANN, ZS. f. Phys. 1934.

⁶ E. REXER, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 735. 1932, Abb. 5 und 6.

⁷ A. SMEKAL, VIII. Int. Kongr. f. Phot. Dresden 1931, Kongreßband S. 34. Leipzig 1932.

lichtelektrisches Leitvermögen auftritt¹. Sie kann nebeneinander *dreierlei*² Folge haben:

a) *Entfärbung*: Je absorbiertes Lichtquant scheidet ein Farbzentrum aus³, wodurch die Färbungsbande erniedrigt wird⁴. Soweit die Entfärbung den Zustand des ungefärbten Kristalls wiederherstellt, ist eine Vereinigung der abgespaltenen Lichtelektronen mit den bei der photochemischen Ausscheidung entstandenen Halogenatomen erforderlich, was nur bei *subtraktiv* gefärbten Kristallen vorkommen kann. Kristalle mit groben Baufehlern zeigen hierbei nur sehr geringe Entfärbung, solche mit feinen Baufehlern starke Entfärbung⁵. Da die photochemische Färbung *ohne* Elektronenwanderung vor sich geht, die Entfärbung dagegen von einer solchen begleitet wird, muß nach der photochemischen Ausscheidung sogleich eine Abwanderung entweder der Halogenatome oder der Farbzentren vom Orte der Ausscheidung stattfinden; für eine thermisch bedingte Abwanderung der Halogenatome spricht die Erschwerung der Entfärbung durch größere Hohlräume (längere Abwanderungswege)⁵, das Fehlen innerer Adsorption des Halogens in Zimmertemperatur⁶, die geringe Färbbarkeit (starke Entfärbung) in tiefer Temperatur⁷, die eine stärkere Adsorption des Halogens begünstigen muß⁸, endlich die *genaue spektrale Übereinstimmung der subtraktiven und additiven Färbungen*. — Ein Ausscheiden von Farbzentren aus der sichtbaren Färbungsbande kann ferner bei subtraktiven wie additiven Färbungen mit einer energetisch stabileren Elektronenanlagerung an Fremdatome zusammenhängen, wodurch ultraviolette Absorptionsgebiete neu gebildet werden⁹.

b) *Entstehung energiereicherer Farbzentren*: Je absorbiertes Lichtquant scheidet ein „normales“ Farbzentrum aus, an dessen Stelle ein „erregtes“ Zentrum tritt; die Färbungsbande wird dadurch erniedrigt und nach der langwelligeren Seite unsymmetrisch verbreitert¹⁰ (Abb. 19), wobei ein von der Lichtintensität un-

¹ W. C. RÖNTGEN, Ann. d. Phys. Bd. 64, S. 1. 1921; A. ARSENJEWA, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 701. 1926; Z. GYULAI, ebenda Bd. 31, S. 296. 1925; Bd. 32, S. 103. 1925; B. GUDDEN u. R. POHL, ebenda Bd. 31, S. 651. 1925; Bd. 34, S. 249. 1925; A. FRUM, Dissert. Göttingen 1925; W. FLECHSIG, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 372. 1925; Bd. 46, S. 788. 1928; Phys. ZS. Bd. 32, S. 843. 1931; P. TARTAKOWSKY, ZS. f. Phys. Bd. 66, S. 830. 1930; N. KALABUCHOW u. B. FISCHELEW, ebenda, Bd. 75, S. 282. 1932; N. KALABUCHOW, ebenda Bd. 80, S. 534. 1933; S. PELZ, Naturwissensch. Bd. 21, S. 517. 1933.

² A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 33, S. 204. 1932.

³ A. SMAKULA, ZS. f. Phys. Bd. 59, S. 603. 1930.

⁴ Wobei auch bei monochromatischer Einstrahlung keine Gestaltänderung der Färbungsbande zustande kommt: R. HILSCH u. R. W. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 606. 1930.

⁵ A. SMEKAL, l. c. S. 205; H. J. SCHRÖDER, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 608. 1932.

⁶ Intensiv gefärbte natürliche Blausalzkristalle (subtraktive Färbungen!) geben beim Spalten zuweilen merkliche Chlormengen ab. Ein titrimetrischer Nachweis von freiem Chlor in Blausalzen verschiedener Farbtintensitäten findet sich bei J. SCHULTZKY, Dissert. Halle 1926. Halogenabgabe ist ferner für belichtete Silbersalze mehrfach nachgewiesen; vgl. S. 849.

⁷ C. SINELNIKOW, A. WALTHER, I. KURTSCHATOW u. S. LITWINENKO, Sow. Phys. ZS. Bd. 3, S. 262. 1933. Ebenso für AgCl: F. LÖHLE, Göttinger Nachr. 1933 II, S. 271.

⁸ Siehe oben S. 817.

⁹ Vgl. E. REXER, Naturwissensch. Bd. 21, S. 332. 1933; ZS. f. Phys. Bd. 86, S. 1. 1933. — In einer eben erschienenen Untersuchung teilen auch R. HILSCH und R. W. POHL (Göttinger Nachr. 1933 II, S. 322) die Feststellung von Entfärbung durch Elektronenabwanderung nach tieferen Energiestufen mit. Da sie dies durch thermische Behandlung erzielen und dabei charakteristische Phosphoreszenzerscheinungen finden, bleibt abzuwarten, ob es sich um eine bisher unbekannte Bindungsmöglichkeit der Lichtelektronen im Kristallgitter handelt (R. HILSCH u. R. W. POHL, l. c.) oder ob hier eine Wirkung von Fremdatomen vorliegt wie bei den Temperversuchen von E. REXER (ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 777. 1932, Fig. 4), wo eine ähnliche Phosphoreszenz in Verbindung mit thermisch eindiffundierenden Fremdatomen (E. REXER, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 735. 1932, Anm. 1 auf S. 753) auftritt.

¹⁰ B. GUDDEN u. R. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 651. 1925; A. SMAKULA, ebenda Bd. 59, S. 603. 1930; R. HILSCH u. R. W. POHL, ebenda Bd. 64, S. 606. 1930, § 9.

abhängiges Höchstausmaß erzielt werden kann¹. Innerhalb weiter Grenzen ist die Erniedrigung der Absorptionskonstante im Absorptionsmaximum der Färbungsbande für die Höchsterregung proportional dieser Absorptionskonstante für den unerregten Zustand, das Verhältnis beider („spezifische“ Höchsterregung) verhält sich dabei ausgesprochen strukturempfindlich². Durch Einstrahlung langwelligen Lichtes in das neuentstandene Absorptionsgebiet der Erregungszentren können diese wieder vollständig in normale Farbzentren übergeführt werden, wobei wieder je Lichtquant ein Lichtelektron wandert³. Beide Arten von Farbzentren unterscheiden sich offenbar nur hinsichtlich ihrer Elektronenbindungsfestigkeiten und belegen damit *energetische Verschiedenheiten der Kristallbaufehler*.

c) *Ortsveränderung von Farbzentren*: Die Einstrahlung in die Färbungsbande trennt Lichtelektronen ab, ohne daß zunächst eine Veränderung des Absorptionsspektrums und damit der Anzahl der atomdispersen Farbzentren feststellbar wird⁴; erst nach längerdauernder Bestrahlung wird ein Zusammenflochten von Farbzentren zu Kolloidteilchen bemerkbar⁵. Die Lichtelektronen kehren demnach zu ihren Abtrennungsstellen *nicht* zurück, sondern bilden durch Anlagerung an andere Kristallbaufehler ebenso viele *neue Farbzentren*, als ursprüngliche Zentren lichtelektrisch zerstört wurden, wodurch schließlich beim örtlichen Zusammentreffen einer größeren Anzahl lichtelektrisch „gewanderter“ Zentren ein Zusammenflochten möglich wird⁶. Die lichtelektrisch bewirkte Ortsverlegung kann naturgemäß ebenso bei „erregten“ wie bei „normalen“ Farbzentren stattfinden und ist grundsätzlich von der gleichen Art wie die unter b) betrachtete gegenseitige Verwandlung dieser beiden Zentrenarten. —

Wird die Abtrennungsarbeit der Elektronen von den Farbzentren anstatt lichtelektrisch auf *thermischem* Wege geleistet, dann sollten die besprochenen Elementarvorgänge bei hohen Temperaturen im Dunkeln von selbst in Gang kommen können⁶. Die spontane Ortsveränderung der Zentren (c) konnte tat-

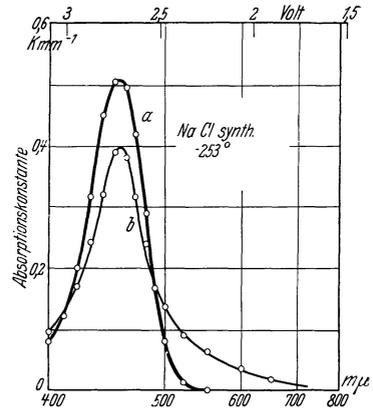


Abb. 19. Absorptionsspektrum eines in Zimmertemperatur subtraktiv gefärbten Steinsalz-Schmelzflußkristalls in Tieftemperatur. (a) normaler, (b) „erregter“ Zustand. (R. HILSCH u. R. W. POHL.)

¹ Z. GYULAI, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 251. 1925; Bd. 39, S. 636. 1926.

² H. J. SCHRÖDER, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 608. 1932; E. REXER, ebenda Bd. 86, S. 1. 1933, Tabelle 2.

³ Siehe Fußnote 10, S. 846.

⁴ Besonders ausgesprochen bei natürlichen, subtraktiv gefärbten Steinsalzkristallen mit verhältnismäßig groben Baufehlern sowie bei allen additiven Färbungen unterhalb des jeweiligen Temperaturgebietes, in dem spontanes thermisches Zusammenflochten von Farbzentren möglich ist. Quantitative Belege können aus Versuchsdaten von A. SMAKULA (l. c.) entnommen werden, was bisher unbemerkt geblieben war.

⁵ E. REXER, Phys. ZS. Bd. 33, S. 202. 1932 (an atomdisperser additiver NaCl-Färbung in Zimmertemperatur). — Das Zusammenflochten von Farbzentren im Lichte ist außerdem von M. SAVOSTIANOWA (l. c. S. 271 u. 275), E. MOLLWO (Göttinger Nachr. 1931 II, S. 236, Anm. 5) und E. REXER (ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 735. 1932, Fig. 11) mitgeteilt worden, betrifft dort jedoch Temperaturen, bei denen bereits im Dunkeln ein Zusammenflochten stattfindet, so daß bei diesen Versuchen (im Gegensatz zur erstgenannten Arbeit von E. REXER) eine Trennung von Licht- und Wärmewirkung nicht möglich war (z. B. M. SAVOSTIANOWA, l. c. S. 277 bis 278). Vgl. ferner die Entfärbungsversuche von H. PAULI [Wiener Ber. (IIa) Bd. 140, S. 321. 1931] an radiumbestrahlten Steinsalz-Schmelzflußkristallen.

⁶ A. SMEKAL, l. c. Die Vermutung derartiger Vorgänge wurde zuerst von K. PRZIBRAM, Wiener Ber. (IIa) Bd. 138, S. 483. 1929, angedeutet.

sächlich in höheren Temperaturen dadurch nachgewiesen werden, daß im elektrischen Felde eine sichtbare Verschiebung der Kristallfärbung eintritt, deren Richtung dem Wanderungssinn negativer Elektrizitätsträger entspricht¹ (Abb. 20). Eine thermische Umwandlung von Erregungszentren in normale Farbzentren (b) wird, deren geringerer Abtrennungsarbeit entsprechend, bereits von Zimmertemperatur aufwärts beobachtet². Für die Entfärbung (a) liegen noch keine eindeutigen Ergebnisse vor, da sie ebenso wie das Zusammenflochten von Farbzentren innerhalb amikroskopischer Hohlräume thermisch auch direkt, ohne Mitwirkung von Elektronenwanderung, möglich ist. — Die additive Färbung der Alkalihalogenide kann im einfachsten Falle allein durch das Hineinbringen von Elektronen in den erwärmten Kristall herbeigeführt werden³, die dann spontan an Kristallbaufehler angelagert werden; die Übereinstimmung der Färbungen mit verschiedenen Metalldämpfen (Abb. 18) ist im wesentlichen auf eine derartige Elektronenlieferung zurückzuführen.

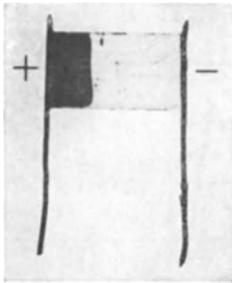


Abb. 20. Sichtbare Verschiebung der atomdispersen additiven Färbung eines Kaliumbromidkristalls infolge Elektronenwanderung bei erhöhter Temperatur (natürliche Größe). Zwei Drittel der Farbzentren sind bereits in die links gelegene Anode eingetreten. Die Elektroden bestehen aus angeschmolzenen Platindrähten. (R. W. POHL.)

Die Elektronenanlagerung an Kristallbaufehler ermöglicht es, für die Maximalkonzentration normaler und energiereicherer Fehlbaustellen aus den additiven atomdispersen Färbungen untere Grenzwerte abzuleiten. Die Anzahl der Farbzentren in der Volumeneinheit ist von HILSCH und POHL mittels der Dispersionstheorie auf optischem Wege ermittelt worden; sie ist proportional der Absorptionskonstante im Maximum der Färbungsbande. Für die Absorptionskonstante 1 mm^{-1} entfällt bei den Alkali- und Silberhalogeniden *ein* Farbzentrum auf 3 bis $6 \cdot 10^5$ Molekülbausteine⁴. Die Dampffärbungen geben Absorptionskonstanten von einigen mm^{-1} , durch weitere Elektronenzufuhr können sie noch um 1 bis 2 Zehnerpotenzen gesteigert werden⁵; die Maximalkonzentration normaler Farbzentren ist somit auf 10^{-3} bis 10^{-4} zu veranschlagen. Die Konzentration der Erregungszentren ist bei Absorptionskonstanten von der Größenordnung $0,1 \text{ mm}^{-1}$ geringer, aber von der gleichen Größenordnung wie jene der normalen Farbzentren⁶.

Bei den *Silberhalogeniden* wurden bisher nur *subtraktive* Färbungen untersucht, wobei es vorläufig *nicht* gelungen ist, *atomdisperse* Farbzentren festzuhalten⁷; es tritt sogleich ein Zusammenflochten zu Kolloidteilchen auf⁸, die

¹ O. STASIW, Göttinger Nachr. 1932 II, Nr. 26; E. REXER, ZS. f. Phys. Bd. 85. 1933, § 5.

² Z. GYULAI, ZS. f. Phys. Bd. 39, S. 636. 1926.

³ O. STASIW, l. c.; R. W. POHL, Naturwissensch. Bd. 21, S. 261. 1933.

⁴ R. HILSCH u. R. W. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 606. 1930, § 5; Bd. 68, S. 721. 1931, § 8.

⁵ R. HILSCH u. R. W. POHL, Göttinger Nachr. 1933 II, S. 322, § 2; vgl. dazu auch E. MOLLWO, ZS. f. Phys. Bd. 85, S. 56. 1933, § 3.

⁶ Siehe Z. GYULAI, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 251. 1925, § 4; H. J. SCHRÖDER, ebenda Bd. 76, S. 608. 1932, Tabelle 2 und § 6.

⁷ R. HILSCH u. R. W. POHL, ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 606. 1930; F. LÖHLE, Göttinger Nachr. 1933 II, S. 271. — Nach einem Hinweis von LÖHLE (l. c. Anm. 7 auf S. 277 sowie freundlicher Privatmitteilung) könnte die Färbungsbande der *atomaren* Farbzentren des AgCl bei etwa $450 \text{ m}\mu$ gelegen sein. So wie NaCl und AgCl hinsichtlich ihrer Gitterkonstanten nahezu übereinstimmen, so könnten auch ihre Färbungsbanden (NaCl bei $465 \text{ m}\mu$) praktisch zusammenfallen und damit einen weiteren Beleg für eine angenähert alleinige *Abhängigkeit von der Gitterkonstante* (vgl. S. 843, 851) darstellen.

⁸ Dadurch fehlen bei den Silbersalzen die drei vorhin unter a bis c besprochenen lichtelektrischen Elementarvorgänge der Alkalihalogenid-Farbzentren. Doch ist von HILSCH

nach photographischen und röntgenographischen Ergebnissen aus *Silberatomen* bestehen¹. Die Ausscheidung erfolgt wie bei den Alkalihalogeniden merklich strukturempfindlich² und geht unter Abspaltung von Halogenatomen vor sich³, so daß der Ausscheidungsvorgang auch hier letztlich dem Übergang Ionenpaar-Atompaar entspricht⁴. Der Gesamtvorgang der Entstehung der Farbzentren dürfte indes nur bei einem Bruchteil der im langwelligen Ausläufer der Eigenabsorption eingestrahnten Lichtquanten genau so erfolgen können wie bei den Alkalihalogeniden⁵. Bei den Silbersalzen ist ja namentlich bei Einstrahlung im Gebiete der starken Eigenabsorption überwiegend Elektronenwanderung gefunden worden, so daß die *primäre Bildung von Farbzentren* nahezu ausschließlich *durch Elektronenanlagerung* vor sich gehen sollte⁵, die mit Rücksicht auf Strukturempfindlichkeit und Halogenabgabe nur *an inneren oder äußeren Kristalloberflächen* angenommen werden kann⁶. Auch die photochemischen Ausscheidungsprodukte der Silbersalze können demnach zur Kennzeichnung von Kristallbaufehlern herangezogen werden⁷.

C. Wellenmechanische Theorie der Lichtempfindlichkeit isolierender Realkristalle. Die lichtelektrisch-photochemischen Eigenschaften der in den beiden vorangehenden Abschnitten besprochenen durchsichtigen Kristalle können durch die wellenmechanische Theorie der erlaubten und verbotenen Energiezustände im Inneren und an den Oberflächen eines endlichen Stückes Idealgitter in einfacher Weise wiedergegeben werden. Alle diese Stoffe sind vom Standpunkt dieser Theorie als Isolatoren aufzufassen und dadurch zu kennzeichnen, daß die untersten erlaubten Energiebänder des Kristallgitters mit Elektronen vollständig angefüllt sind, so daß in diesem Grundzustand keine Elektrizitätsleitung durch Elektronen vorhanden ist⁸. Der *starken Eigenabsorption des Kristallgitters* entsprechen Elektronenübergänge in höhere erlaubte Energie-

und POHL eine sukzessive Entfärbung (bei monochromatischer Bestrahlung unter „Farbanpassung“) infolge der lichtelektrischen Empfindlichkeit der Kolloidteilchen gefunden worden. Bei Steinsalz sind qualitativ übereinstimmende Kolloidentfärbungen ebenfalls möglich, doch fällt das Maximum der lichtelektrischen Empfindlichkeit im Kolloidabsorptionsspektrum etwa des blauen Steinsalzes (Z. GYULAI, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 411. 1926; R. HILSCH u. R. OTTMER, ebenda Bd. 39, S. 644. 1926) nicht in den sichtbaren Spektralbereich.

¹ P. P. KOCH u. H. VOGLER, Ann. d. Phys. Bd. 77, S. 495. 1925; R. FEICK u. K. SCHAUM, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 23, S. 389. 1925.

² Vgl. etwa F. LÖHLE, l. c., sowie die ultramikroskopischen Ergebnisse von K. SCHAUM u. F. KOLB, ZS. f. wiss. Photogr. Bd. 31, S. 2. 1932.

³ E. J. HARTUNG, Journ. chem. soc. London Bd. 125, S. 2198. 1924; P. P. KOCH u. B. KREISS, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 384. 1925; E. MUTTER, Dissert. Berlin 1928.

⁴ S. E. SHEPPARD u. A. P. H. TRIVELLI, Photogr. Journ. Bd. 61, S. 403. 1924; K. FAJANS, Chem.-Ztg. Bd. 45, S. 666. 1921.

⁵ R. HILSCH und R. W. POHL haben nach verschiedenen Deutungsversuchen (ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 606. 1930; Bd. 68, S. 721. 1931) angenommen (ebenda Bd. 77, S. 421. 1932), daß die photochemische Ausscheidung wie bei den Alkalihalogeniden ohne Elektronenwanderung erfolgt, das Zusammenfließen dagegen auf (trotz Zimmertemperatur offenbar thermisch gemeinter) Elektronenwanderung beruht. Aus den experimentellen Tatsachen allein läßt sich dies, namentlich für das Spektralgebiet der starken Eigenabsorption, nicht eindeutig erschließen. Die im Text gegebene Darstellung bevorzugt eine voraussetzungsfreiere Auffassung, die überdies mit den quantenmechanischen Folgerungen (Abschnitt C) vereinbar ist. Die Richtigstellung anderer Punkte, vor allem der Literaturangaben der Arbeit (ZS. f. Phys. Bd. 77, S. 421. 1932), kann aus der vorliegenden Darstellung auch ohne besondere Kennzeichnung entnommen werden.

⁶ Vgl. dazu bereits die Vorstellungen von J. EGGERT u. W. NODDACK, ZS. f. Elektrochem. Bd. 32, S. 496. 1926.

⁷ A. SMEKAL, Wiener Anz. 1926, S. 195; VIII. Int. Kongr. f. Phot. Dresden 1931, Kongreßband S. 34. Leipzig 1932.

⁸ Vgl. dazu Kap. 3 (SOMMERFELD-BETHE), insbesondere Ziff. 10 und 13a (S. 408) und 13d (S. 412); Kap. 2 (KRONIG), Ziff. 10 bis 16.

bänder; da mit diesen Bändern *keine festen Elektronenbindungsorte* verknüpft sind, muß eine *quantenmechanische Austausch-Fortpflanzung des Anregungszustandes durch das Kristallgitter* zustande kommen, die im unbegrenzten Idealgitter schließlich durch eine Rückkehr in den Grundzustand unter Fluoreszenz-emission beendet wird. Besteht die Anregung in einem lichtelektrischen Abtrennungsvorgang schlechthin, dann entspricht ihrer Fortbewegung eine *Elektronenwanderung durch das Kristallgitter* (Silberhalogenide); beruht sie auf einer Lockerung der Elektronenbindung, der am Einzelbaustein keine Ionisierung entspricht, z. B. auf einem Elektronenübergang Ionenpaar-Atompaar (Alkalihalogenide), dann würde eine Fortpflanzung *dieses Elektronenzustandes* durch das Gitter stattfinden, die dann naturgemäß *keine* meßbare Elektrizitätsbewegung mit sich brächte¹. Ob eine solche Fortbewegung eines Anregungszustandes bei lichtelektrisch unwirksamer Gitterabsorption (Alkalihalogenide, Diamant usw.) tatsächlich verwirklicht ist oder eine *sofortige* Rückkehr aus dem Anregungszustand in den Grundzustand, kann auf Grund der bisherigen Experimente noch nicht entschieden werden.

Die *Strukturempfindlichkeit des schwachen langwelligen Ausläufers der Eigenabsorption* bedeutet, daß er auf *ortsfeste* Träger zurückzuführen ist mit geringer, von Kristall zu Kristall verschiedener Anzahl und besonderen, vom Gitter verschiedenen Energiezuständen. In der Tat ergibt die wellenmechanische Theorie, daß von den Energiebändern des Gitters im allgemeinen verschiedene *diskrete Energiezustände den Elektronen an einer Kristalloberfläche zukommen*², wobei diese Zustände, wie auch die Gitter-Energiebänder, *in erster Näherung allein durch die Größe der Gitterkonstante des Kristalls bestimmt* sind³. Diese Zustände werden durch die Wärmebewegung unscharf verbreitert, bleiben aber durchaus einheitlich⁴. Enthält die Kristalloberfläche Ecken, Kanten, einspringende Winkel, adsorbierte oder eingebaute Fremdatome und Orientierungsstörungen benachbarter Gitterblöcke, wie insbesondere für innere Oberflächen des Realkristalls, dann bedeutet dies erhebliche Verschiedenheiten der Oberflächenbausteine und damit auch ihrer thermisch verbreiterten Energiezustände. Je energiereicher ein derartiger Oberflächenbaustein, desto größer die Verschiebung seiner Energiezustände gegenüber jenen der normalen Oberflächenbausteine und desto geringer die Anzahl der ihm gleichartigen Bausteine. Man sieht, daß auch die Abnahme des Absorptionskoeffizienten nach den langen Wellen hin, die den Absorptionsausläufer kennzeichnet, ohne Schwierigkeit verstanden werden kann. Die Wellenmechanik der Elektronenzustände in Kristallgittern besagt jedenfalls ganz allgemein, daß eine *örtliche Bindung von Elektronen nur an groben Abweichungen vom Idealgitter möglich* ist, d. h. an irgendwelchen Kristallbaufehlern⁵.

¹ Vgl. A. SMEKAL, VIII. Int. Congr. f. Phot. Dresden 1931, Kongreßband S. 34, § 10. Der Vorgang ist hier auf die Silberhalogenide bezogen gemäß der Auffassung von HILSCH und POHL (Anm. 5, S. 849), daß daselbst wie bei den Alkalihalogeniden keine primäre Elektrizitätsbewegung vorliegt. Nach der jetzigen im Text geschilderten voraussetzungsfreieren Deutung trifft er gerade bei den Silberhalogeniden *nicht* zu.

² I. TAMM, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 849. 1932; Sow. Phys. ZS. Bd. 1, S. 733. 1932.

³ Bestehen zahlreiche, unmittelbar aneinandergrenzende gleichartige Oberflächenbausteine, dann werden innerhalb jeder dieser Gruppen naturgemäß ebenfalls Austauschvorgänge bestehen, die aber keine wesentliche Ortsunbestimmtheit mehr zu bedeuten haben.

⁴ Vgl. dazu die allerdings nicht unmittelbar anzuwendende Theorie der thermischen Verbreiterung von Quantenübergängen fester Körper bei R. PEIERLS, Ann. d. Phys. Bd. 13, S. 905. 1932.

⁵ R. W. GURNEY, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 141, S. 209. 1933; L. LANDAU, Sow. Phys. ZS. Bd. 3, S. 664. 1933. In der mit diesen Fragen gleichfalls befaßten Arbeit von A. H. WILSON (Nature Bd. 130, S. 913 1932) ist dieser grundlegende Satz unbeachtet und unbenutzt geblieben, so daß die daselbst versuchten Folgerungen mit willkürlichen Annahmen belastet sind. Auch die beiden zuerst genannten Veröffentlichungen werden noch nicht

Wenn die Anregung von Oberflächenbausteinen durch Einstrahlung in höhere *diskrete* Oberflächenzustände führt, sollten diese nur sehr geringe Lebensdauern haben (Alkali- und Silberhalogenide in Tieftemperatur; Diamant?); örtlich metastabil andauernde Veränderungen dürften also die Mitwirkung von Sekundärprozessen (Halogenabgabe bei photochemischer Färbung von Alkalihalogeniden in Zimmertemperatur) erforderlich machen. Elektronenübergänge von Oberflächenzuständen *in die Energiebänder des Gitters* bedeuten demgegenüber nicht-lokalisierte Elektronenbindungen und besitzen daher merkliche Lebensdauern (lichtelektrische Leitung bei Diamant und bei Silbersalzen). Die Wanderung derartiger oder von außen in das Gitter hineingebrachter Elektronen kann nur durch lokalisierte Bindung, d. h. durch Übergänge in diskrete Energiezustände von Fehlbausteinen, beendet werden (Rekombinationsvorgänge der lichtelektrischen Leiter, additive Färbung von Alkalihalogeniden¹). Für die Anregung an Oberflächen angelagerter Elektronen (Farbzentren der Alkali- und Silberhalogenide) gilt gleiches wie für die Anregung normaler Oberflächenbausteine: die Anregung diskreter Zustände kann wegen ihrer geringen Lebensdauer nur eine untergeordnete Rolle spielen (Nebenbande von Alkalihalogenid-Farbzentren?), dagegen führen Übergänge in die Energiebänder des Gitters zu dauerhafteren Effekten (lichtelektrische Leitung der gefärbten Salze). Da nun sowohl die Oberflächenzustände wie die Gitter-Energiebänder in erster Näherung allein durch die Gitterkonstante bestimmt sind, muß auch das den wechselseitigen Übergängen entsprechende Absorptionsspektrum angenähert nur von der Gitterkonstante des Kristalls abhängen² (Färbungsbande der Alkalihalogenide).

D. Optischer Nachweis von Fremdatomen. Phosphoreszenz. Der optische Nachweis von Fremdbausteinen in durchsichtigen Kristallen besitzt gegenüber dem der fehlgebundenen Eigenbausteine (A bis C) den grundsätzlichen Vorteil, daß die Absorption der Fremdatome von der starken Eigenabsorption des Kristallgitters weitgehend unabhängig ist und davon wohlunterscheidbare, selbständige Absorptionsbanden aufweisen kann. Fällt eine solche Bande noch in den Bereich des langwelligen Absorptionsausläufers der Eigenabsorption (A), dann erscheint sie diesem in vielen Fällen nicht einfach superponiert; mit zunehmender atomdisperser Fremdstoffmenge wächst auch die Anzahl der gestörten Eigenbausteine, jedoch weder proportional noch unabhängig von der spezifischen Beschaffenheit der Fremdatome. Die Stärke des langwelligen Absorptionsausläufers hängt demnach sowohl von der Menge als auch der Natur der Fremdatome ab. Fremdstoff-Absorptionsbanden wurden insbesondere bei Alkalihalogenidkristallen mit eingebauten Schwermetallsalzen eingehend untersucht³; man kann aus den Banden mittels der Dispersionstheorie auch die Anzahl sämtlichen theoretischen und experimentellen Vorbedingungen in ausreichendem Maße gerecht.

¹ Auch die von HILSCH und POHL erhaltene ultraviolette Absorption (Anm. 9, S. 846) sollte daraufhin notwendigerweise mit Kristallbaufehlern verknüpft sein.

² Vgl. die von MOLLWO aufgefundene empirische Beziehung (oben S. 843) sowie eine Vermutung über die spektrale Lage der atomaren Färbungsbande des AgCl, S. 848, Anm. 7. Die von H. FRÖHLICH (ZS. f. Phys. Bd. 80, S. 819. 1933) versuchte quantitative theoretische Wiedergabe der MOLLWOSCHEN Beziehung kann, wie unter Berufung auf den experimentellen Sachverhalt bereits J. H. DE BOER und W. DE GROOT (ebenda Bd. 83, S. 517. 1933) hervorgehoben haben, nicht zutreffend sein, da sie nur mit Elektronenzuständen des Idealgitters operiert.

³ R. POHL u. E. RUPP, Ann. d. Phys. Bd. 81, S. 1161. 1926; R. HILSCH, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 860. 1927; A. SMAKULA, ebenda Bd. 45, S. 1. 1927; H. LORENZ, ebenda Bd. 46, S. 558. 1928; R. HILSCH u. R. W. POHL, ebenda Bd. 48, S. 384. 1928, § 9; I. MASLAKOWEZ, ebenda Bd. 51, S. 696. 1928; A. M. MACMAHON, ebenda Bd. 52, S. 336. 1928; M. FORRO, ebenda Bd. 56, S. 235 u. 534. 1929; Bd. 58, S. 613. 1929; W. BÜNGER, ebenda Bd. 66, S. 311. 1930, § 7.

der atomdispersen Absorptionszentren ableiten¹. Die Natur der Bandenträger ist auch bei Kristallen, die mit bekannten Zusätzen hergestellt wurden, nicht ohne weiteres angebar. Durch Vergleich mit den Absorptionsspektren der Schwermetallhalogenide in konzentrierten wässrigen Lösungen der betreffenden Alkalihalogenide hat sich herausgestellt, daß die Banden koordinativ gesättigten Halogenokomplexionen der Schwermetalle (z. B. PbCl_4^{--} bei PbCl_2 in NaCl) zuzuordnen sind². Die Breite der Fremdstoffbanden ist von der Vollkommenheit des Kristallmaterials abhängig³, so daß nicht alle Fremdbausteine in exakt übereinstimmender Weise im Kristall eingebaut sein können⁴. Damit dürfte auch in Zusammenhang stehen, daß Lage und Breite der Banden, wie auch die Absorption der fehlgebundenen Eigenbausteine, durch Röntgenbestrahlung beeinflussbar sind⁵.

Die Einstrahlung von Licht in diese Absorptionsbanden führt zu lichtelektrischer Leitung⁶, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, die ebenfalls deutliche Strukturempfindlichkeit zeigen. Die spektrale Verteilung der Lichtemission⁷ und ihre Beeinflussung durch Licht und Wärme⁸ zeigen nahe Beziehungen zu den Absorptionsbanden⁹, ohne bisher eine befriedigende Klarstellung zuzulassen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den LENARDSchen Kristallphosphoren¹⁰, insbesondere auch bei den Fremdstoffphosphoren der seltenen Erden¹¹; alle Phosphoreigenschaften zeigen eine große Strukturempfindlichkeit, wie bereits aus ihren verschiedenartigen Herstellungsbedingungen zu entnehmen ist¹². Die Phosphoremision der seltenen Erden sowie des Chroms ist durch scharfe Linien gekennzeichnet, deren nähere Analyse durch TOMASCHEK gezeigt hat, daß dabei optisch bekannte Elektronenübergänge der Fremdionen durch Schwingungen der zugehörigen Ionenkomplexe bzw. des Kristallgitters überlagert werden¹³. Tabelle 8 belegt die dabei erhaltene *Verschiedenheit der Gitterschwingungen am*

¹ W. KOCH, ZS. f. Phys. Bd. 59, S. 378. 1930; Bd. 57, S. 638. 1929; M. A. BREDIG, ebenda Bd. 46, S. 73. 1928.

² H. FROMHERZ u. W. MENSCHICK, Naturwissensch. Bd. 17, S. 274. 1929; ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 3, S. 1. 1929; H. FROMHERZ, ZS. f. Phys. Bd. 68, S. 233. 1931. FROMHERZ und MENSCHICK haben ferner gezeigt, daß auf den im Text genannten Vergleich mit Lösungen ein weiteres Verfahren zur Konzentrationsbestimmung der Fremdionen gegründet werden kann.

³ H. LORENZ, l. c. § 9.

⁴ Besonders deutlich bei der wahrscheinlich von einem Überschuß an Sauerstoff herührenden ultraroten Fremdstoffbande des Cu_2O nach den Ergebnissen von B. SCHÖNWALD, Ann. d. Phys. (5) Bd. 15, S. 395. 1932, Fig. 9, und E. ENGELHARD, ebenda Bd. 17, S. 501 1933, § 4.

⁵ A. ARSENJEWA, ZS. f. Phys. Bd. 57, S. 163. 1929.

⁶ Für den genauer untersuchten Fall des Cu_2O vgl. namentlich E. ENGELHARD, l. c.

⁷ W. v. MEYEREN, ZS. f. Phys. Bd. 61, S. 321. 1930; W. BÜNGER, ebenda Bd. 66, S. 311. 1930 (Tl-haltige Alkalihalogenidkristalle); R. HILSCH u. R. W. POHL, Göttinger Nachr. 1933 II, S. 322 (NaCl).

⁸ W. BÜNGER u. W. FLECHSIG, Göttinger Nachr. 1930 II, S. 308; ZS. f. Phys. Bd. 67, S. 42. 1931 (KCl + Tl).

⁹ W. BÜNGER u. W. FLECHSIG, ZS. f. Phys. Bd. 69, S. 637. 1931 (besonders KCl + Tl).

¹⁰ Vgl. z. B. F. SCHMIDT, Ann. d. Phys. Bd. 12, S. 211. 1932.

¹¹ R. TOMASCHEK u. O. DEUTSCHBEIN, ZS. f. Phys. Bd. 82, S. 309. 1933; daselbst weitere Literaturangaben.

¹² Vgl. die sehr ausgedehnte Phosphorliteratur, insbesondere P. LENARD, F. SCHMIDT und R. TOMASCHEK, Phosphoreszenz und Fluoreszenz. 2 Bde. Leipzig 1928 (Handb. der Experimentalphysik Bd. XXIII); R. TOMASCHEK, Handb. der phys. Optik Bd. II, S. 1. Leipzig 1927; P. PRINGSHEIM, Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie, 3. Aufl. Berlin 1928; ds. Handb. 1. Aufl., Bd. XXIII. 1926, Kap. 5, VII; 2. Aufl., Bd. XXIII/1. 1933, Kap. 3g.

¹³ R. TOMASCHEK, ZS. f. Elektrochem. Bd. 36, S. 737. 1930; Phys. ZS. Bd. 33, S. 878. 1932; H. EVERT, Ann. d. Phys. Bd. 12, S. 107 u. 137. 1932, Tabelle 29 auf S. 152; O. DEUTSCHBEIN, ZS. f. Phys. Bd. 77, S. 489. 1932, Fig. 5 auf S. 503.

Orte des Fremdbausteines gegenüber den normalen Ultrarotschwingungen des Idealgitters; das Ausmaß der Störung nimmt dabei verständlicherweise mit der Raumbeanspruchung der Fremdbausteine zu. Der Erzeugung von Kristallbaufehlern durch den Einbau von Fremdatomen bzw. deren Anlagerung an bereits vorhandene Baufehler¹ wird dadurch besonders deutlich gemacht.

Tabelle 8. Vergleich normaler und durch Fremdstoff-Kristallbaufehler gestörter Kristallgitterschwingungen.

Kristallgrundmaterial	Wellenzahl der Kristallgitterschwingungen in cm^{-1}			
	aus Ultrarot oder berechnet	aus Phosphoreszenzspektren von		
		Praseodym	Samarium	Chrom
MgO	700	—	308	420
CaO	453	252	268	—
SrO	305	183	213	—
CaS	254	130	135	—
SrS	169	107	122	—
Ionenradien in 10^{-8} cm . .		0,91	0,87	0,62

Aus den Herstellungsbedingungen für die bestleuchtenden Phosphore ergibt sich, daß hierzu der *atomdisperse* Einbau möglichst zahlreicher Fremdbausteine erforderlich ist. *Kristallphosphoreszenz* kann daher im allgemeinen als *Indikator für atomdisperse Fremdstoffeinlagerung* benutzt werden. Die optimale Konzentration eines leuchtfähigen mit dem Kristallmaterial nichtisomorphen Fremdstoffes stellt voraussichtlich eine wichtige Konstante des Realkristallbaues dar² und liegt in den meisten Fällen bei 10^{-3} bis 10^{-5} ; ihre Abhängigkeit von der Natur der phosphoreszenzerzeugenden Fremdschubstanz und sonstigen Beimengungen des Grundmaterials bedarf noch eingehender Klarstellungen.

E. Radioaktive Fremdatome. Der Nachweis radioaktiver Fremdatome in Kristallen kann auf Grund ihrer sämtlichen Strahlungswirkungen erfolgen, etwa durch Ionisationsmessungen³, am einfachsten durch Radiographien⁴. Wenn Emanation entwickelnde radioaktive Atomarten in Kristalle eingebaut werden, kann das Emanationsvermögen der letzteren als Indikator für die Güte des Kristallbaues herangezogen werden⁵.

12. Beeinflußbarkeit von Kristallbaufehlern. Die Ergebnisse der vorstehend besprochenen Nachweisverfahren für Kristallbaufehler (Ziff. 10 u. 11)

¹ Zur Auffassung der Phosphoreszenz,,zentren“ als gestörte Mikrokristallgebiete: A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 27, S. 837. 1926; Wiener Anz. 1925, S. 191; 1926, S. 195; Como-Kongreßakten Bd. 1, S. 181. 1927; R. TOMASCHEK, Marburger Ber. Bd. 63, S. 119. 1928; ZS. f. Elektrochem. Bd. 36, S. 737. 1930; Phys. ZS. Bd. 33, S. 878. 1932; E. TIEDE u. E. WEISS, Chem. Ber. Bd. 65, S. 364. 1932. Den Kristallzustand auch der Lenardphosphore haben E. TIEDE und A. SCHLEEDE (ZS. f. Elektrochem. Bd. 29, S. 304. 1923), E. TIEDE und H. TOMASCHEK (ebenda Bd. 29, S. 303. 1923), A. SCHLEEDE und H. GANTZCKOW (ZS. f. phys. Chem. Bd. 106, S. 37. 1923) nachgewiesen. Die Annahme, daß das Phosphoreszenz,,zentrum“ als Mischkristallgebiet aufzufassen sei (A. SCHLEEDE, ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 109. 1923), scheint sich bisher nur bei einer Anzahl von Chromphosphoren (O. DEUTSCHBEIN, ZS. f. Phys. Bd. 77, S. 489. 1932) bzw. Phosphoren in Aluminiumoxyd (E. TIEDE u. R. PRWONKA, Chem. Ber. Bd. 64, S. 2252. 1931) zu bewähren.

² A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 27, S. 837. 1926.

³ Siehe G. HOFFMANN, ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 177. 1924 (Radiumgehalt gefärbter Flußspate).

⁴ Vgl. z. B. J. KNETT, Wiener Ber. (IIa) Bd. 113, S. 753. 1904 (Radiobaryte), ferner oben S. 823/24.

⁵ Vgl. ds. Handb. 2. Aufl., Bd. XXII/1, Kap. 3B (ST. MEYER), S. 277; Kap. 3C (O. HAHN), Ziff. 86 bis 89; im besonderen H. MÜLLER, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 149, S. 439. 1930; F. STRASSMANN, Naturwissensch. Bd. 19, S. 502. 1931; O. WERNER, ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 611. 1933.

beziehen sich vorwiegend auf Zimmertemperatur und mechanisch unbeeinflusstes Kristallmaterial. Für die systematische Untersuchung von strukturempfindlichen Kristalleigenschaften ist es überdies notwendig, die *Stabilität der Baufehler* zu kennen, namentlich zum Vergleich von Kristallen verschiedener Entstehungsart. Eine Beeinflussbarkeit der Kristallbaufehler kann andererseits auch als methodisches Hilfsmittel dienen, um aus bekannten Veränderungen der Baufehler auf den Mechanismus einer strukturempfindlichen Kristalleigenschaft zurückschließen zu können. Im folgenden sind die wichtigsten Beeinflussungsmöglichkeiten zusammengestellt.

A. Mechanische Verformung. Während eine *elastische Verformung keine nachweisbaren Veränderungen an Kristallbaufehlern* ergeben hat¹, ist die geringste *plastische Verformung durch eine starke Vermehrung bereits der unsichtbaren Kristallbaufehler* gekennzeichnet², die nach erheblicheren Verformungen mikroskopisch und schließlich auch makroskopisch sichtbar werden kann. Zur Vermeidung von Wiederholungen wird auf diese Tatsachen erst in Verbindung mit den Festigkeitseigenschaften näher eingegangen (Ziff. 22, B). Die mechanische Entstehung neuer Baufehler ist temperaturabhängig und wird oberhalb gewisser, von der Reinheit und Vorbehandlung stark abhängiger Temperaturschwellen durch *Kristallerholung* oder *Rekristallisation*, d. h. durch innere Diffusionsvorgänge (Ziff. 24), mit merklicher Geschwindigkeit zurückgebildet. Mechanisch erzeugte Baufehler sind in diesen Temperaturgebieten also verhältnismäßig rasch veränderlich; ihre Beseitigung wird grundsätzlich auch in beliebig tiefen Temperaturen angestrebt, erfolgt aber dann so langsam, daß die Baufehler durch „Einfrieren“ in praktisch unveränderlichem Zustande fixiert werden können. An Kristallen, die oberhalb der Rekristallisationsschwelle entstanden (z. B. aus der Schmelze) und auch in diesem Temperaturbereich zur Untersuchung gelangen³, werden mechanisch erzeugte Baufehler rasch wieder beseitigt und bleiben daher meist bedeutungslos; Kristalle, die allein bei derartigen Temperaturen geprüft werden können wie die Hochtemperaturmodifikationen gewisser polymorpher Stoffe⁴, sind daher zur Feststellung mechanischer Strukturempfindlichkeit ungeeignet.

B. Temperaturbeständigkeit. Auch wenn mechanische Wirkungen ausgeschlossen bleiben, können *Veränderungen an Kristallbaufehlern durch Temperaturänderungen* eintreten. Wiederum sind innere *Diffusionsvorgänge* dafür maßgebend, sei es der Eigenbausteine, sei es von Fremdatomen; auch diese (viel langsameren) Veränderungen bleiben grundsätzlich bis zu beliebig tiefen Temperaturen erhalten, werden daselbst aber so ungeheuer langsam, daß die Baufehler praktisch unveränderlich „eingefroren“ werden können. Durch Abschrecken auf tiefe Temperaturen können merklich alle Baufehlerzustände fixiert werden, nur bei Hochtemperaturmodifikationen polymorpher Substanzen mit lebhafter Selbstdiffusion⁴ ist dies wieder grundsätzlich ausgeschlossen. Welche Maximaltemperaturen zur Fixierung unterschritten werden müssen, hängt von den individuellen Diffusionsgeschwindigkeiten ab, ebenso die Entscheidung darüber, ob bei den höchsten Temperaturen überhaupt noch einigermaßen orts-

¹ A. SMEKAL, VIII. Int. Kongr. f. Phot. Dresden 1931, Kongreßband S. 34. Leipzig 1932; H. J. SCHRÖDER, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 608. 1932, § 5 (photochemischer Nachweis an NaCl, Ziff. 11 B).

² H. J. SCHRÖDER, l. c. § 5 (photochemischer Nachweis an NaCl). Siehe ferner unter weniger eindeutigen Versuchsbedingungen: A. SMEKAL, Wiener Anz 1927, S. 22 u. 46; Como-Kongreßakten Bd. 1, S. 181. 1928; K. PRZIBRAM, Wiener Ber. (IIa) Bd. 136, S. 43 u. 435. 1927, und folgende Arbeiten.

³ Beispiele: Pb, AgCl, AgBr bis zu Zimmertemperatur herab.

⁴ Beispiele: α -AgJ, α -CuJ.

festen Baufehler vorhanden sind oder ob die Baufehler selbst „diffundieren“¹. Die Annahme eines merklich eingestellten thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen Baufehlern und Kristallgitter² kann, wenn überhaupt, jedenfalls nur bei hohen Temperaturen und sehr rascher Selbstdiffusion zutreffen³.

In den daraufhin näher geprüften Alkalihalogenidkristallen zeigt sich ein Gleichgewichtszustand in hohen Temperaturen selbst nach Tagen noch nicht erfüllt, wohl aber wird für jede bestimmte Temperaturlage ein inneres kinetisches Gleichgewicht angestrebt⁴. Die photochemische Untersuchung der unsichtbaren Baufehler⁵ (Ziff. 11 B), die ultramikroskopische Verfolgung der Fremdstoff-Ultramikronen⁶ (Ziff. 10 D) sowie die Sichtbarmachung der mikroskopisch auflösbaren unsichtbaren Baufehler⁷ (Ziff. 10, Abb. 13; Ziff. 11 B) ergaben für Steinsalzkrystalle übereinstimmend den folgenden Sachverhalt: Andauernde Erwärmung („Tempern“) auf Temperaturstufen bis 400° C ergibt eine Zunahme der Fremdstoff-Ultramikronen, von 400° aufwärts dagegen eine fortschreitende Abnahme, so daß schließlich alle Teilchen verschwunden sind (Abb. 21). Bei 412° liegt der niedrigste der eutektischen Schmelzpunkte von Beimengungsstoffen (PbCl₂) mit dem Grundmaterial⁸. Die Sichtbarmachung der in

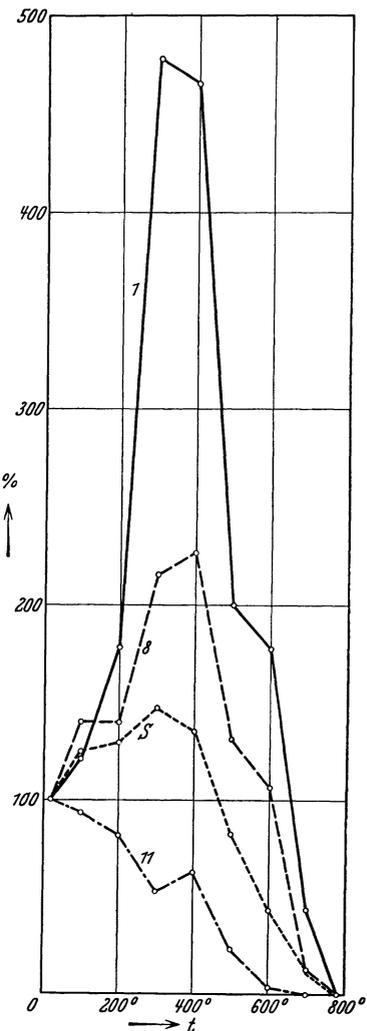


Abb. 21. Abhängigkeit der Anzahl der natürlichen, von Beimengungen herrührenden Ultramikronen verschiedener Steinsalzkrystalle von der Wärmebehandlung, bezogen auf gleiche Teilchenzahl je Volumeneinheit im ungetemperten Zustande. Temperung je 6 Stunden in Stufen von 100 zu 100 Grad. (I) natürliche störungsfrei aufgewachsene Krystalle von Wieliczka, (II) Spaltstücke aus Heilbronn, (III) aus Bachmut, (S) synthetischer Schmelzflußkrystall. (R. MATTHÄI.)

¹ Dies ist zuerst für die Homogenisierung von Mischkrystallen der in der vorigen Anmerkung genannten Jodsalze vermutet worden (A. SMEKAL, Wiener Anz. 1928, S. 145).

² C. WAGNER u. W. SCHOTTKY, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 11, S. 163. 1930; C. WAGNER, ebenda Bodenstein-Festband 1931, S. 177.

³ Die von C. WAGNER [ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 22, S. 181. 1933] hierfür genannten Substanzen bilden eine besondere Stoffgruppe, bei der es im wesentlichen nicht auf Selbstdiffusion, sondern auf Anlagerungs-Fremddiffusion ankommt, wie aus der eingehenden Untersuchung des Cu₂O durch E. ENGELHARD (Ann. d. Phys. Bd. 17, S. 501. 1933) hervorzugehen scheint (Ziff. 19).

⁴ Dies wird auch durch die Lumineszenzeigenschaften wärmebehandelter Alkalihalogenide angezeigt. Die in diesem Zusammenhang von F. URBACH und G. SCHWARZ [Wiener Ber. (IIa) Bd. 139, S. 483. 1930] diskutierte Annahme einer vollständigen thermischen Gleichgewichtseinstellung ist für eine Deutung der Lumineszenzatsachen nicht erforderlich und befindet sich mit den nachfolgend besprochenen Tatsachen in Widerspruch.

⁵ H. J. SCHRÖDER, l. c. § 4.

⁶ R. MATTHÄI, ZS. f. Phys. Bd. 68, S. 85. 1931.

⁷ E. REXER, Phys. ZS. Bd. 32, S. 215. 1931; ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 735. 1932, § 4.

⁸ Dieser Punkt äußert sich sowohl in der Temperaturabhängigkeit der Festigkeitseigenschaften (W. METAG, ZS. f. Phys. Bd. 78, S. 363. 1932, Fig. 7 auf S. 372) als auch der Ionenleitung (M. KASSEL, Dissert. Halle 1933). An vielkristallinen Metallen (Zn + Sn, Cd + Bi) ist der Einfluß der eutektischen Schmelzpunkte auf die Festigkeitseigenschaften von G. TAMMANN und H. J. ROCHA (ZS. f. Metallkde. Bd. 25, S. 133. 1933) gezeigt worden.

hohen Temperaturen vor sich gehenden allmählichen „Lösung“ von Ultramikronen-substanz im Grundmaterial ist in Abb. 22 an verschiedenen Proben festgehalten; diese „Lösung“ führt zu einer immer gleichmäßigeren Verteilung des Fremdstoffes über das Kristallvolumen, in Einklang mit der photochemischen Feststellung, daß Wärmebehandlung oberhalb 400° eine dauernde Vermehrung und gleichzeitige Verkleinerung der unsichtbaren Baufehler bewirkt. Der Endzustand einer völlig atomdispersen Verteilung der Fremdstoffe sollte grundsätzlich bereits um 650° erreichbar sein; er wird indes erst in unmittelbarer Nachbarschaft des

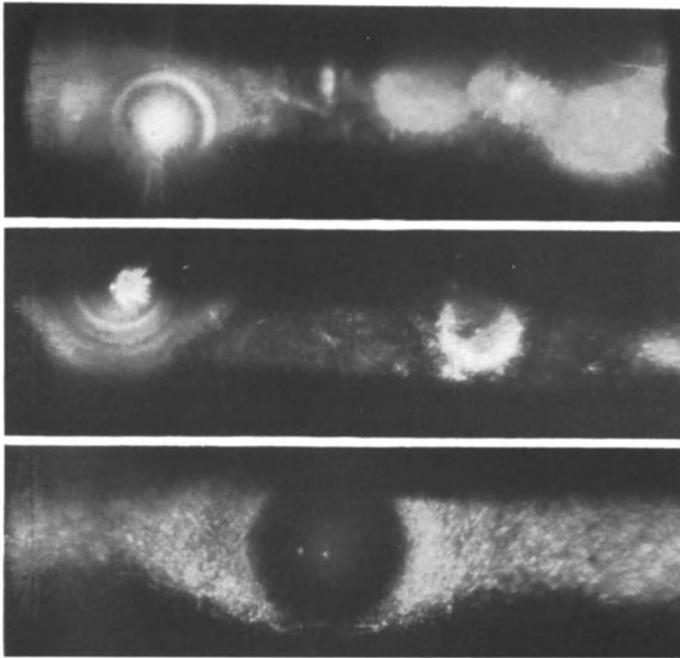


Abb. 22. Tyndallkegel von schwach getemperten Steinsalzkristallen aus Wieliczka und Heilbronn mit einzelnen (weißen) natürlichen Ultramikronen. Beginn der „Lösung“ der Ultramikronensubstanz im umgebenden Grundmaterial. Die Sichtbarmachung der konzentrischen Lösungshöfe ist durch Ausscheidung von (gelben) Natriumultramikronen erfolgt (thermisches Zusammenflochten einer additiven Färbung der getemperten Probestücke) und zeigt LIESEGANGSche Ring- bzw. Schalenstrukturen (107fache Vergrößerung). (E. REXER.)

Schmelzpunktes (800°) mit zunehmender Temperdauer approximiert, wobei schließlich auch verhältnismäßig grobe innere Spalten der Kristalle (Ziff. 10, Abb. 13 d) zum Verschwinden gebracht werden¹. Synthetische, aus dem Schmelzfluß gezogene Kristalle zeigen bei der photochemischen Untersuchung (Ziff. 11 B) von vornherein die zahlreichen feinen Kristallbaufehler hochgetemperter Tieftemperaturkristalle. Die Abkühlung der Schmelzflußkristalle ergibt offenbar, wenn auch bedeutend langsamer, entgegengesetzte Wanderungen der Fremd-atome wie beim Tempern der Tieftemperaturkristalle; rasche Unterschreitung der eutektischen Erstarrungstemperatur liefert infolge der Ausscheidungen durch starke innere Spannungen Reißbildungen längs innerer Gleitebenen (Abb. 13 a). Bei anderen Stoffen, auch Metallkristallen, können ähnliche Vorgänge auf mehr indirektem Wege gefolgert werden², wobei die maßgebenden Temperaturgrenzen

¹ Gleiches ist von A. EDNER (ZS. f. Phys. Bd. 73, S. 623. 1932, Fig. 14) auch mittels Ultramikronen von eingebautem BaCl_2 (vgl. Ziff. 10, Abb. 12) nachgewiesen worden.

² Vgl. die bei einer Reihe von Kristallen bei Temperaturänderungen auftretende Entstehung von Zwillinglamellen, für Feldspate z. B. bei W. SCHMIDT und E. BAIER (ZS. f. Krist. Bd. 68, S. 477. 1928).

naturgemäß individuell verschieden sind. An gefärbten wie ungefärbten Flußpatkristallen z. B. erfolgt die Ultramikronenvermehrung (bei ersteren unter anfänglicher Entfärbung) bis über 800° ¹.

C. Eindiffusion von Fremdatomen. Durch das Eindringen fremder Atome in den fertigen Kristall („Absorption“) werden entweder bereits vorhandene Baufehler verändert oder neue (chemische) Baufehler hinzugefügt. Das Eindringen von Lösungsmittelmolekülen in das Kristallinnere ist spektroskopisch nachgewiesen²; es kann gegebenenfalls sogar sichtbare Veränderungen zur Folge haben³. Das Vorrücken der Fremdbausteine erfolgt nach allen Erfahrungen *atomdispers* und kann daher (Ziff. 11 D) bei Substanzen, die mit dem Grundmaterial leuchtfähige Zentren zu bilden vermögen, durch eine gesetzmäßige Ausbreitung phosphoreszierender Bereiche sichtbar werden⁴. Beim Erhitzen von Kristallen an freier Luft („Tempern“) treten derartige Erscheinungen ebenfalls auf⁵; sie beruhen offenbar auf der Eindiffusion von Sauerstoff⁶. Bei Alkalihalogeniden können so bewirkte Veränderungen der Kristallbaufehler auch mittels des photochemischen Verfahrens oder durch additive Färbung (Ziff. 11 B) nachgewiesen werden⁷.

Manche Kristalle zeigen bei Erwärmung über ihre Entstehungstemperatur, vielleicht auch nach Einwanderung von Fremdatomen, eine nach außen gerichtete Diffusion von Zersetzungsprodukten, die von Beimengungen herrühren⁸. Mitunter verhält sich die Nachbarschaft amikroskopischer Gas- oder Flüssigkeitseinschlüsse aber so undurchlässig, daß eine allmähliche Auswanderung unmöglich ist und die Dampfdrucksteigerung bei hohen Temperaturen zu mikroskopischen und selbst makroskopischen Zerstörungen des Kristallmaterials führt.

D. Bestrahlungswirkungen. Die Veränderungen von Kristallbaufehlern durch Finstrahlung in ihr Absorptionsspektrum wurden für Salzkristalle als subtraktive Färbung, jene durch Elektronenanlagerung als additive Färbung bereits oben (Ziff. 11 A—C) namhaft gemacht; sie sind als wesentlich *reversibel* zu kennzeichnen. Befinden sich die Baufehler bei der Versuchstemperatur mit dem Kristallgitter nicht in kinetischem Gleichgewicht, wie bei plastisch ver-

¹ E. REXER, ZS. f. Krist. Bd. 78, S. 251. 1931; H. SCHNELLE (erscheint in der ZS. f. Phys.).

² R. B. BARNES, Naturwissensch. Bd. 21, S. 193. 1933; Phys. Rev. Bd. 43, S. 82. 1933 (H₂O in NaCl); vgl. dazu auch A. SMEKAL, Naturwissensch. Bd. 21, S. 268. 1933; Phys. Rev. Bd. 43, S. 366. 1933; Phys. ZS. Bd. 32, S. 187. 1931; F. QUITTNER u. A. SMEKAL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 3, S. 162. 1929. Das Eindringen hängt offenbar mit dem besonderen Adsorptionsvermögen eines Kristalls für Lösungsmittelmoleküle zusammen und dürfte bei NaCl auch für SO₂ (oder SO₃) und NH₃ zutreffen; s. Ziff. 21, F, Abb. 38.

³ G. FRIEDEL, Bull. Soc. fr. d. Min. Bd. 48, S. 6. 1925 (H₂O in Kalialaun).

⁴ E. TIEDE u. E. WEISS, Chem. Ber. Bd. 65, S. 364. 1932; E. WEISS, Dissert. Berlin 1932 (Cu in ZnS und verwandte Systeme); F. BANDOW, Ann. d. Phys. Bd. 12, S. 385. 1932 (Ag, Sn, Cu, Pb, Zn in NaCl); E. REXER, Naturwissensch. Bd. 21, S. 332. 1933 (Pb, Bi, Ga in NaCl). Jedes einwandernde Metall erzeugt hierbei ein individuelles Phosphoreszenzleuchten. — Die Einführung von Fremdionen durch Elektrolyse haben A. JOFFÉ (Ann. d. Phys. Bd. 72, S. 461. 1923, auf S. 498—500 [NaCl, NaNO₃, SiO₂, CaCO₃]) und F. BANDOW (l. c.) vorgenommen.

⁵ E. REXER, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 777. 1932, § 4 (NaCl).

⁶ E. REXER, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 735. 1932, Anm. 1 auf S. 753 (NaCl); L. NORTHCOTT, J. Iron Steel Inst. Bd. 126, S. 267. 1932 (Fe, Ni, Cu); H. S. RAWDON u. T. BERGLUND, Scient. Pap. Bureau of Stand. Bd. 22, S. 649. 1928 (Fe).

⁷ E. REXER, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 777. 1932, § 2—4. — Das additive Färbungsverfahren selbst beruht nur zum geringeren Teile auf einer wirklichen Fremdatomeinwanderung längs innerer Spalten und Risse (E. REXER, ZS. f. Phys. Bd. 70, S. 159. 1931; Bd. 76, S. 735. 1932; Bd. 86, S. 1. 1933), zum größeren Teile erfolgt additive Färbung durch Elektronenwanderung (Ziff. 11 B).

⁸ Z. B. SO₂ bei gewissen natürlichen Steinsalzkristallen in Hochtemperatur.

formten (Ziff. 12A) oder aus einem Hochtemperaturgleichgewicht abgeschreckten Kristallen (Ziff. 12B), dann liefert die Lichtabsorption der Baufehler *irreversible Veränderungen*; diese streben, ähnlich wie die Diffusionsvorgänge, die Einstellung eines neuen Gleichgewichtszustandes an¹, wobei das Kristallgitter im wesentlichen unbeteiligt bleibt. Das Auftreten sehr energiereicher Wellen- oder Korpuskularstrahlungen bewirkt Zerstörungen im Kristallbau², die anscheinend auf die Nachbarschaft der Baufehler sowie der äußeren Oberfläche beschränkt sind und durch Wärmebehandlung rückgängig gemacht werden können.

E. Einbau von Fremdatomen. Die Eindiffusion fremder Atome in fertige Kristalle (C.) gestattet bei merklich ortsfesten Baufehlern innerhalb der praktisch in Betracht kommenden Versuchsdauern den Einbau nur sehr geringer Fremdstoffmengen. Um stärkere Veränderungen durch Fremdatome zu erzielen, insbesondere um eine *Vermehrung von Baufehlern ohne Änderung ihrer Beschaffenheit* herbeizuführen, empfiehlt es sich, den Einbau der Fremdstoffe bereits bei der Kristallherstellung vorzunehmen. Kristalle mit systematisch verändertem Fremdstoffgehalt wurden für Alkalihalogenide vorwiegend aus dem Schmelzflusse³, aber auch aus Lösungen⁴ hergestellt; die dabei tatsächlich eingebauten Fremdstoffmengen müssen hinterher besonders bestimmt werden⁵, da die Fremdstoffkonzentration von der des Schmelzflusses bzw. der Lösung oft sehr stark abweicht und auch im Kristall von Schicht zu Schicht⁶ oder von Sektor zu Sektor⁷ verschieden sein kann. Ebenso liegen zahlreiche Untersuchungen über Lenardphosphore mit systematisch verändertem Fremdstoffgehalt vor⁸. Die Zunahme der Kristallbaufehler mit zunehmendem Fremdstoffeinbau ist durch das Ansteigen des von den Fremdatomen herrührenden Absorptions- bzw. Phosphoreszenzvermögens (Ziff. 10D) leicht nachweisbar. Die gleichzeitige Vermehrung gestörter Eigenbausteine des Kristalls ist für Alkalihalogenide durch die Zunahme der Ultraviolettabsorption im langwelligen Absorptionsausläufer des Kristalls⁹ direkt sowie auch auf photochemischem Wege¹⁰ (Ziff. 12B) nachgewiesen.

F. Verschiedene Kristallisationsbedingungen. Der Einfluß der Kristallisationsbedingungen auf die Anzahl und Beschaffenheit der Baufehler (Ziff. 8 u. 9) ist mittels sämtlicher Verfahren zum Nachweise von Baufehlern (Ziff. 10 u. 11) festgestellt. Systematisch untersucht sind wiederum nur Alkalihalogenide, wobei natürlich oder künstlich aus der Lösung entstandene „Tiefemperaturkristalle“ mit aus der Schmelze gezogenen „Hochtemperaturkristallen“ verglichen sind¹¹; weitere Vergleiche wurden mit Kristallen angestellt, die

¹ K. HELBIG, zitiert nach A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 34, S. 633. 1933, § 6.

² A. ARSENJEW, ZS. f. Phys. Bd. 57, S. 163. 1929; K. HELBIG, l. c. (Röntgenstrahlen an Alkalihalogeniden); P. M. WOLF u. N. RIEHL, Ann. d. Phys. Bd. 11, S. 103. 1931; ZS. f. Elektrochem. Bd. 38, S. 547. 1932; G. BERNDT, Radioaktive Leuchtfarben (α -Strahlen an Zinksulfidphosphoren); s. auch K. HEIL, Ann. d. Phys. Bd. 61, S. 201. 1920.

³ Literaturangaben s. S. 851, Anm. 3 und S. 825, Anm. 1.

⁴ S. 818, Anm. 4.

⁵ S. 852, Anm. 1 und 2 sowie J. KÖHLER, ZS. f. Phys. Bd. 78, S. 375. 1932.

⁶ Vgl. z. B. A. EDNER, ZS. f. Phys. Bd. 73, S. 623. 1932, § 3; J. KÖHLER, l. c. § 5.

⁷ Oben S. 822 und Abb. 8.

⁸ Literaturangaben s. S. 852, Anm. 12.

⁹ Oben S. 851.

¹⁰ A. SMAKULA, Göttinger Nachr. 1929, S. 110.

¹¹ A. SMEKAL, ZS. f. Phys. Bd. 55, S. 289. 1929; Forsch. u. Fortschr. Bd. 5, S. 385. 1929. Ferner im besonderen: R. HILSCH, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 421. 1927 (optische Absorption); J. GINGOLD, ebenda Bd. 50, S. 633. 1928; F. QUITTNER, ebenda Bd. 56, S. 597. 1929 (NaCl-Ionenleitung); H. SCHÖNFELD, ebenda Bd. 75, S. 442. 1932 (NaCl-Festigkeitseigenschaften); W. SCHÜTZE, ebenda Bd. 76, S. 135. 1932 (Kaliumhalogenid-Festigkeitseigenschaften); H. J. SCHRÖDER, ebenda Bd. 76, S. 608. 1932 (photochemische Eigenschaften des

durch Rekristallisation erhalten wurden¹. An Metallkristallen wurde am Einzelbeispiel des Magnesiums bezüglich einiger strukturempfindlicher und struktureunempfindlicher Eigenschaften ein Vergleich zwischen Rekristallisations- und Schmelzflußkristallen ausgeführt², ferner bei Cadmium-Schmelzflußkristallen der Einfluß verschiedener Kristallisationsgeschwindigkeiten auf die Festigkeitseigenschaften untersucht (Abb. 52, Ziff. 23).

Wegen der Abhängigkeit der Anzahl der von einem wachsenden Kristall eingebauten Fremdatome von den Kristallisationsbedingungen sind Kristalle stark verschiedener Entstehungsart mit unzweifelhaft *atomdispers* verteiltem, genau übereinstimmendem Fremdstoffgehalt noch nicht bekanntgeworden. Ein Vergleich in bezug auf Anzahl und Beschaffenheit ihrer Baufehler würde unmittelbar festzustellen erlauben, ob zur Entstehung von Kristallbaufehlern, wie es bisher den Anschein hat³, die kinetisch-statistische Theorie des realen Kristallwachstums (Ziff. 8 u. 9) ausreicht.

13. Zusammenfassendes über Kristallbaufehler. Die im vorstehenden (Ziff. 8 bis 12) zusammengestellten Tatsachen über Kristallbaufehler führen zu folgenden allgemeinen Feststellungen:

Die Entstehung von Kristallbaufehlern ist auf statistisch-gesetzmäßige Vorgänge beim tangentialen Kristallwachstum zurückzuführen und gibt dadurch Anlaß zu einer Art „statistischer Ordnung“ der Baufehler parallel zu den Hauptwachstumsebenen, die für größere Baufehler vielfach experimentell bestätigt ist. Auch in den vollkommensten Kristallen kommt ein hervorragender Anteil an der Bildung von Baufehlern Fremdatomen zu, die durch individuelle Adsorptionseigenschaften in bezug auf das Kristallmaterial ausgezeichnet sind. Bei atomdisperser Verteilung der Fremdstoffe wird durch sie in den reinst herstellbaren Kristallen immer noch *ein* Baufehler auf etwa 10^4 bis 10^6 Gitterbausteine bedingt, was größenordnungsmäßig durch direkte Bestimmungen bestätigt ist. Die genaue räumliche Verteilung solcher notwendig unsichtbarer Kristallbaufehler ist bisher unzugänglich, für Sonderfälle ist gezeigt, daß sie in hohen Temperaturen veränderlich sein kann. Kristalle ohne experimentell nachweisbare Baufehler sind unbekannt.

Bei einer Anzahl von Kristallen sind Schicht- oder Mosaikstrukturen festgestellt, wobei die Strukturebenen Wachstumsebenen sind und die Schichtdicken bzw. Mosaikkanten die Größenordnung 1μ haben. Eine Anzahl dieser Strukturen besitzt erkennbare Unregelmäßigkeiten, exakte Regelmäßigkeit ist bisher in keinem Falle sichergestellt. Die Entstehungsbedingungen solcher Strukturen sind noch ununtersucht bis auf einen Fall (Zn), wo bei weitgehender Ausschaltung der maßgebenden Fremdatome auch die Schichtstruktur auszubleiben scheint.

Eingehende Untersuchungen über die Eigenschaften von Baufehlern liegen nur an Alkalihalogenidkristallen vor. Experiment und Theorie sprechen hier übereinstimmend dafür, das die unsichtbaren Baufehler den Charakter von inneren Oberflächen besitzen, die ihre Entstehung der Einlagerung von Fremd-

NaCl). Für NaCl-AgCl-Mischkristalle aus Lösung und aus Schmelze vgl. G. TAMMANN, Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallen und ihre Atomverteilung, S. 207 u. 208. Leipzig 1919; ZS. f. anorg. Chem. Bd. 107, S. 206. 1919.

¹ K. PRZIBRAM, Wiener Ber. (2a) Bd. 142, S. 251. 1933 (Tieftemperatur-Rekristallisation von KCl und KBr); H. MÜLLER, Dissert. Halle 1934 (Hochtemperatur-Rekristallisation von NaCl).

² E. SCHMID, ZS. f. Elektrochem. Bd. 37, S. 447. 1931, Anm. 1 auf S. 454.

³ Vgl. Ziff. 7, S. 809ff., Ziff. 8, S. 814f., Ziff. 9, S. 820ff. — Der bei A. SMEKAL (l. c.) versuchte Nachweis bleibt wegen Nichtberücksichtigung des Einflusses von Verunreinigungsatomen zweifelhaft.

atomen verdanken, dabei zum größeren Teile aus Eigenbausteinen bestehen, die von den Fremdatomen unbeeinflusst und untereinander gleichartig angeordnet sind. Mit mikroskopisch auflösbaren Baufehlern synthetisch hergestellte Kristalle zeigen als innere Oberflächen die Hauptwachstumsebenen als Begrenzungen von Hohlwürfeln.

Die bevorzugte Rolle der Hauptwachstumsebenen bei den Fehlbauerscheinungen entspricht ganz allgemein einer nahen Beziehung zu den Wachstumsvorgängen. Wegen der Unausschaltbarkeit von Fremdatomen wäre es daraufhin wünschenswert, die Bedingungen zu kennen, welche Fremdstoffe erfüllen müssen, um von der Kristallsubstanz praktisch unabtrennbar zu sein bzw. überhaupt in sie einbaufähig; es scheint ja, daß für jede kristallisierte Substanz derartige Fremdstoffe vorhanden sind. Die Frage, ob auf diesem Wege auch ein Verständnis für die bisherigen Reinheitsgrenzen der Stoffe zu erlangen ist, muß offenbleiben. Sie wird vielleicht durch eine nähere Ausarbeitung der Theorie des realen fremdstofffreien Kristallwachstums gefördert werden können. Sie wäre bedeutungslos, wenn konstitutionelle Inhomogenitäten des absolut vollkommenen Kristallbaues von vornherein bestehen und eine Einlagerung von Fremdatomen begünstigen würden. Indes liegen dafür keine sicheren experimentellen Anhaltspunkte vor, solange die bekannten Schicht- und Mosaikstrukturen als Übersättigungs-, Ausscheidungs- oder Plastizitätseffekte ausreichend deutbar bleiben¹.

14. Genauer untersuchte Stoffgruppen. Die Art der Verknüpfung einer strukturempfindlichen Kristalleigenschaft mit den Kristallbaufehlern kann nur aufgedeckt werden, wenn die Baufehler während der Betätigung dieser Eigenschaft einer dauernden Kontrolle unterworfen werden und bei der Versuchstemperatur sonst als genügend unveränderlich gelten können. Hierfür kommen entweder Stoffe mit sichtbaren Baufehlern in Betracht oder durchsichtige Kristalle mit photochemisch oder lichtelektrisch registrierbaren Fehlbausteinen.

Da genügend eingehende Kenntnisse über Baufehler nur bei Alkalihalogeniden vorliegen, ist die Untersuchung der *allgemeinen* strukturempfindlichen Kristalleigenschaften vor allem an dieser Stoffgruppe, insbesondere an Steinsalz, in Angriff genommen worden². Die Alkalihalogenide sind Stoffe, von denen auf synthetischem Wege leicht große Einkristalle von ziemlicher Reinheit (99,995%) hergestellt werden können und damit ein auch hinsichtlich der Baufehler scharf reproduzierbares Kristallmaterial. Sie haben den Vorteil eines der Rechnung zugänglichen Gitterbaues, ferner sind an ihnen die strukturempfindlichen Kristalleigenschaften mit großer Vollständigkeit erforscht; in bezug auf Gittertyp und strukturempfindliche Eigenschaften zeigen sie mit zahlreichen anderen Stoffen, namentlich Metallen, weitgehende Übereinstimmungen. Die reguläre Symmetrie bietet wünschenswerte Vereinfachungen, beispielsweise durch die Isotropie der Wärmeausdehnung für die Untersuchung systematischer Wärmebehandlung. Die Nachteile liegen hauptsächlich in den Schwierigkeiten gegenüber einer weitergehenden Reinigung des Kristallmaterials und in der Unzugänglichkeit der räumlichen Verteilung des Kristallbaufehler.

¹ Eine Beziehung zur Idee einer *regelmäßigen* Sekundärstruktur von ZWICKY (Ziff. 5) ist besonders dadurch unwahrscheinlich, daß z. B. die DARWINSche Mosaikstruktur des Steinsalzes (Ziff. 10C) etwa 10^6 mal größere Mosaikblöcke besitzt, als nach der quantitativen Abschätzung von ZWICKY (S. 804) zu erwarten stünde. Beim Bi würde nach ZWICKY allerdings größenordnungsmäßige Übereinstimmung bestehen, doch bedarf gerade die Behauptung eines primären Charakters der Schichtstruktur des Bi nach S. 829 bis 830 besonders eingehender experimenteller Rechtfertigung.

² Vgl. A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 32, S. 581. 1931; Bd. 33, S. 204. 1932; Bd. 34, S. 633. 1933; Phys. Rev. Bd. 44, S. 308. 1933; Metallwirtsch. Bd. 10, S. 831 u. 847. 1931.

Das Auftreten regelmäßiger, mikroskopisch auflösbarer Schichtstrukturen bei den hexagonalen Metallen und beim Wismut (Ziff. 10B) würde ähnlich umfassende Untersuchungen auch hier wünschenswert machen. Leider liegen bezüglich der allgemeinen strukturempfindlichen Eigenschaften fast ausschließlich nur makroskopische Versuchsergebnisse vor, die unmittelbare Rückschlüsse auf die Anteilnahme der Kristallbaufehler nicht zulassen. Im Anschluß an seine Auffindung der Schichtstruktur des Wismuts hat GOETZ die Wärmeausdehnung sowie die elektrischen und magnetischen Eigenschaften dieses Stoffes genauer zu untersuchen begonnen; da eine experimentelle Bezugnahme auf die Schichtstruktur bisher fehlt, sind die Beziehungen der Versuchsergebnisse zu ihr erst rein spekulativer Natur¹. Der Versuch einer Ausdehnung dieser Spekulationen auf andere Stoffe ist dadurch gefährdet, daß die Untersuchungen keine *allgemeinen* strukturempfindlichen Kristalleigenschaften betrafen und daß das Wismut einen durch zahlreiche „Anomalien“ gezeichneten Stoff mit besonderen Reinigungsschwierigkeiten darstellt².

III. Allgemeine strukturempfindliche Kristalleigenschaften.

a) Diffusionserscheinungen.

15. Diffusion und Kristallgitter. Eine umfassende Theorie der Diffusionsvorgänge in festen Stoffen ist bisher nicht aufgestellt worden. Die vorhandenen halbempirischen Ansätze scheinen nur auf bestimmte Stoffgruppen anwendbar zu sein. Unter diesen Umständen kann man zur Zeit über den Versuch einer Ordnung des Tatsachenmaterials nicht wesentlich hinauskommen; die nachfolgende Darstellung steht vor allem unter dem Gesichtspunkt einer systematischen Unterscheidung von strukturunempfindlichen und strukturempfindlichen Diffusionsvorgängen. Als Grundtypen mögen dafür die Erscheinungen im Inneren des idealen Kristallgitters sowie jene an (äußeren oder inneren) Kristalloberflächen betrachtet werden.

- A. Idealgitterdiffusion. Im idealen Atomgitter eines *regulären* chemisch einheitlichen Kristalls sind mehrere verschiedene Arten von elementaren Diffusionsprozessen denkbar.

α) *Dauernde Konservierung des Idealgitters.* Bei gegenseitigem Plätzetausch zweier benachbarter Gitterbausteine³ bleibt der Gitterbau unverändert, ebenso wenn ein quantenmechanischer Austausch nur der Atomkerne untereinander stattfindet. Die Geschwindigkeit dieser Vorgänge harrt noch der genaueren quantenmechanischen Berechnung⁴. Jedenfalls dürfte die Häufigkeit des Plätzetausches von einer bestimmten Schwellenenergie E abhängen⁵. Ist dieser Arbeits-

¹ A. GOETZ u. Mitarbeiter, Phys. Rev. Bd. 36, S. 319 u. 1752. 1930; Bd. 37, S. 1044. 1931; Bd. 38, S. 1569 u. 2075. 1931; Bd. 40, S. 137 u. 643. 1932; Bd. 43, S. 213. 1933; Zusammenstellung bei F. BLANK, Phys. ZS. Bd. 34, S. 353. 1933. Siehe ferner O. STIERSTADT, ZS. f. Phys. Bd. 80, S. 636. 1933; Bd. 85, S. 310 u. 697. 1933.

² Siehe auch A. SCHULZE, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 165, S. 188. 1933; J. A. HEDVALL, E. HEDIN u. E. ANDERSSON, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 212, S. 84. 1933.

³ G. TAMMANN, Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung. Leipzig 1919; G. v. HEVESY, Wiener Ber. (2a) Bd. 129, S. 549. 1920; Ann. d. Phys. Bd. 65, S. 216. 1921; ZS. f. phys. Chem. Bd. 101, S. 337. 1922; H. BRAUNE, ebenda Bd. 110, S. 147. 1924; J. A. M. VAN LIEMPT, Rec. Trav. Chim. Bd. 51, S. 114. 1932; ZS. f. anorg. Chem. Bd. 195, S. 366. 1931.

⁴ Vgl. dazu F. BITTER, Phys. Rev. Bd. 37, S. 1527. 1931, § 3.

⁵ Diese Schwellenenergie wurde von H. BRAUNE (l. c.) und J. A. M. VAN LIEMPT (l. c.) mit den LINDEMANNschen Schmelzpunktsbetrachtungen in Verbindung gebracht. Eine

betrag durch thermische Energieschwankungen aufzubringen, dann ist die Wahrscheinlichkeit für eine Überschreitung von E bei Wärmegleichgewicht von der absoluten Temperatur T nach der klassischen physikalischen Statistik $e^{-E/kT}$, und dieser Boltzmannfaktor sollte im wesentlichen auch für die Temperaturabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten D der Gitterbausteine verantwortlich sein. Diese Betrachtungen können auch auf Kristallgitter mit mehreren Arten von Bausteinen übertragen werden, etwa auf Ionengitter, wobei aus Ladungs- und Resonanzgründen wohl nur Plätzetausch zwischen gleichartigen Teilchen anzunehmen ist; einseitiger Ladungstransport bleibt hier offenbar grundsätzlich ausgeschlossen¹. Andere mit der *dauernden* Konservierung des Idealgitters verträgliche Diffusionsmechanismen sind widerspruchsfrei *nicht* möglich¹.

β) *Thermische Entstehung metastabiler molekularer Störungsstellen.* Eine mit *thermischer Anregung des Idealgitters* verknüpfte Abwanderung von Gitterbausteinen führt notwendigerweise zu *Lückenbildung* im Idealgitter (Ziff. 4c) und zum Aufenthalt der abgewanderten Teilchen auf sonst unbesetzten *Zwischengitterplätzen* (Ziff. 4e), wobei für die Temperatur T die Einstellung eines bestimmten Gleichgewichtes zwischen Gitter, Gitterlücken und Zwischengitterplätzen anzunehmen ist². Neben der Fortbewegung des abgewanderten Gitterbausteines über verschiedene Zwischengitterplätze bis zur endlichen Rekombination mit einer Gitterlücke kann hier auch eine „Wanderung der Gitterlücke“ eintreten, indem ein ihr anliegender „Lückenbaustein“ die Lücke ausfüllt, wodurch sein früherer Standort zur Lücke wird usf. Bedeutet E^* die Energieschwelle für den Übergang Gitterplatz \rightarrow Zwischengitterplatz, E' jene für die elementare Lückenwanderung, E'' jene für den Übergang von einem Zwischengitterplatz zum nächsten, dann ergibt sich der Diffusionskoeffizient D' der Lücken bzw. D'' der Atome proportional zu $e^{-(E^*+E')/2kT}$ bzw. $e^{-(E^*+E'')/2kT}$. Leider sind E' und E'' noch völlig unbekannt, so daß unklar bleibt, ob $D' < D''$ oder $D' > D''$, und auch für E^* gibt es noch keine brauchbaren Abschätzungen³. Bei Gittern mit mehreren Bausteinarten entsteht die Frage, ob jede Teilchenart eine von den übrigen unabhängige Lückenbildung und damit einen selbständigen Diffusionskoeffizienten besitzt; wenn die in Betracht kommenden Boltzmannfaktoren sehr kleine Zahlen sind, wird jedenfalls mit sehr großer Annäherung Unabhängigkeit vorliegen, andernfalls könnte, besonders bei Ionengittern, eine merkliche Koppelung vorhanden sein.

γ) *Mischkristallgitter.* Der Einfachheit halber mögen nur Mischkristalle in der Nachbarschaft reiner Phasen oder intermediärer Verbindungen betrachtet werden, also Gitter mit einem geringen Überschuß oder Unterschluß der einen Komponente⁴. Hier ist zu unterscheiden zwischen Substitutionsgittern einerseits und Einlagerungsgittern vom Typus der Additions- oder Subtraktionsgitter⁵

konsequentere Theorie des letzteren Zusammenhanges bei W. BRAUNBEK, ZS. f. Phys. Bd. 38, S. 549. 1926 (vgl. auch Kap. 4 [BORN-GÖPPERT-MAYER], Ziff. 34, S. 693 ff.); J. FRENKEL (ebenda Bd. 26, S. 137. 1924) hat E versehentlich der Schmelzwärme gleichgesetzt.

¹ A. SMEKAL, ZS. f. Phys. Bd. 45, S. 869. 1927, § 2a.

² J. FRENKEL, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 652. 1926; C. WAGNER, ZS. f. phys. Chem. Bodenst.-Festband 1931, S. 177.

³ E^* ist offenbar gleich der Einzellückenbildungsarbeit (Ziff. 4c sowie Tab. 3 und Anm. 1 auf S. 802) vermehrt um die Einlagerungsarbeit für einen Zwischengitterplatz (Ziff. 4e und Anm. 7 auf S. 802).

⁴ Vgl. C. WAGNER u. W. SCHOTTKY, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 11, S. 163. 1930; C. WAGNER, l. c.

⁵ Vgl. zu den verschiedenen Typen von Mischkristallgittern Kap. 6 (GRIMM-WOLFF), Ziff. 37, S. 1015; der erst kürzlich aufgefundene Subtraktionsgittertyp wird belegt bei E. R. JETTE u. F. FOOTE, Journ. Chem. Phys. Bd. 1, S. 29. 1933 (System Fe—O); G. HÄGG u.

andererseits. Nimmt das Überschußatom einen sonst durch ein „richtiges“ Atom besetzten Gitterplatz ein (Substitutionsgitter), so könnte seine Diffusionsbewegung sowohl durch Vorgänge der Art α — Plätzetausch mit (ungleichem) Nachbar — als auch der Art β zustande kommen. Bei Einlagerungsmöglichkeit von Überschußatomen auf Zwischengitterplätzen (Additionsgitter) dagegen könnte vorwiegend eine Wanderung über Zwischengitterplätze ohne gleichzeitige Lückenbildung im Grundgitter zustande kommen, bei Leerstellen von Unterschußatomen (Subtraktionsgitter) eine Leerstellenwanderung ohne gleichzeitige Inanspruchnahme von Zwischengitterplätzen¹. In solchen Fällen würde der Diffusionsvorgang wie bei α nur durch einen einzigen Boltzmannfaktor zu kennzeichnen sein. Für Kristallgitter, die ausschließlich aus Ionenbausteinen zusammengesetzt sind, kann ein Ionenüberschuß oder -defizit aus Ladungsgründen nicht in Frage kommen. —

Der Diffusionskoeffizient jeder Art von Gitterbausteinen eines Idealgitters ist nach dem Vorstehenden bei Vernachlässigung der Lückenvorgänge in erster Annäherung allgemein von der Form

$$D_{\text{Gitter}} \propto A e^{-E/kT} = A e^{-B/T}, \quad (1)$$

wobei A eine bestimmte gegen die e -Potenz schwach veränderliche Temperaturfunktion oder eine Konstante („Aktionskonstante“) bedeutet. Die Exponentialkonstante E bzw. B („Auflockerungswärme“, „Ablösungsarbeit“) besitzt in den aufgezählten Fällen verschiedene Bedeutungen und kann (Fall β) aus zwei grundsätzlich unterscheidbaren Teilbeträgen zusammengesetzt sein². Eine von BRAUNBEK angestellte Rechnung für das Steinsalzgitter³ setzt Fall β voraus, vernachlässigt die Lückenvorgänge, nimmt $E'' = 0$ an und erhält $E = E^*$, ohne daß für E^* eine ausreichende Abschätzung möglich wird; für A resultiert ein um den Faktor 10^6 zu kleiner Wert⁴, so daß vorläufig keine brauchbare gittertheoretische Behandlung des Diffusionsproblems gelungen ist und ungewiß bleibt, ob dieses Versagen grundsätzlicher Natur ist oder mit den Unvollkommenheiten der benutzten Rechengrundlagen zusammenhängt. Als Ersatz kann eine von DUSHMAN und LANGMUIR aufgestellte halbempirische Beziehung⁵ dienen, die den Diffusionskoeffizienten mit der Gitterkonstante δ und dem PLANCKSchen Wirkungsquantum h verknüpft:

$$D_{\text{Gitter}} = \delta^2 \frac{E}{h} e^{-E/kT}. \quad (2)$$

Die Grenzen des Geltungsbereiches dieser Beziehung werden in Ziff. 17 zu bestimmen gesucht.

Die Ausdehnung der Betrachtungen auf *nichtreguläre* Idealgitter wurde noch nicht durchgeführt. Man sieht aber leicht, daß bei energetischer Ungleichwertigkeit von Gitter- und Zwischengitterplätzen für verschiedene Gitterrichtungen

I. SUCKSDORFF, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 22, S. 444. 1933 (Fe—S); G. HÄGG u. A. L. KINDSTRÖM, ebenda Bd. 22, S. 453. 1933 (Fe—Se).

¹ Über die Beziehung dieser Erscheinungen zu den *Entmischungsvorgängen* übersättigter Mischkristalle vgl. H. HANEMANN u. O. SCHRÖDER, ZS. f. Metallkde. Bd. 23, S. 269 u. 297. 1931; A. SMEKAL, ebenda Bd. 24, S. 121 u. 164. 1932.

² Dies wurde zuerst von A. JOFFÉ (Ann. d. Phys. Bd. 72, S. 481. 1923) an dem freilich kaum geeigneten Beispiel des SiO_2 (Fremdionenleitung!) experimentell zu begründen versucht. Siehe ferner C. WAGNER, Ann. d. Phys. Bd. 3, S. 629. 1929; H. REINHOLD, ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 555. 1933.

³ W. BRAUNBEK, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 684. 1927.

⁴ A. SMEKAL, ZS. f. Phys. Bd. 45, S. 869. 1927.

⁵ S. DUSHMAN u. I. LANGMUIR, Phys. Rev. Bd. 20, S. 113. 1922. Eine ähnlich gebaute Formel wie die daselbst zugrunde gelegte für die Geschwindigkeitskonstante chemischer Reaktionen haben später M. POLANYI und E. WIGNER [ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 139, S. 439. 1928] abgeleitet.

verschiedene Temperaturkoeffizienten auftreten; die Unterschiede der Gitterabstände müssen ferner in jedem Falle zumindest Unterschiede der Aktionskonstanten zur Folge haben.

Findet die Selbstdiffusion geladener Gitterbausteine im elektrischen Felde statt, dann kann dadurch die Ionenwanderung in oder entgegen der Feldrichtung bevorzugt werden und der Kristall zeigt *Ionenleitfähigkeit*. Eine Vorbedingung dafür ist offenbar, daß der elementare Wanderungsprozeß mit einem einseitigen Ladungstransport verbunden ist, was bei Fall β zutrifft, Fall α jedoch ausschließt. Aus der EINSTEINSCHEN Beziehung zwischen Diffusionskoeffizient D und Beweglichkeit \mathfrak{B}^* ; $D = kT\mathfrak{B}$ folgt für das spezifische Ionenleitvermögen κ mit $n_0 =$ Ionenzahl im cm^3 und $\varepsilon =$ Ionenladung¹ nach (1)

$$\kappa_{\text{Gitter}} = \frac{n_0 e^2}{kT} D = \frac{C}{T} e^{-B/T} \propto \bar{A} e^{-B/T}. \quad (3)$$

Das Temperatugesetz hat also praktisch die gleiche Form wie für den Diffusionskoeffizienten, da auch C/T wieder eine gegen die e -Potenz nur langsam veränderliche Temperaturfunktion darstellt² und meist ausreichend wieder durch eine „Aktionskonstante“ \bar{A} ersetzt werden kann, die naturgemäß einen anderen Zahlenwert wie in (1) besitzt.

B. Diffusion und Kristallbaufehler. Die für das chemisch einheitliche Idealgitter *theoretisch* erwartete thermische Lückenbildung durch Abwanderung einzelner Gitterbausteine ist *reversibler* Natur (reversible „Gitterauflockerung“) und muß mit steigender Temperatur exponentiell zunehmen. Die Baufehler eines Realkristalls sind von ihr dadurch unterschieden, daß sie zumindest unterhalb gewisser Temperaturgrenzen als merklich *unveränderlich nachgewiesen* sind (Ziff. 12A, B — irreversible „Auflockerung“³), in vielen Fällen mit eingelagerten (unlöslichen) Fremdatomen zusammenhängen und dabei den Charakter von *inneren Oberflächen* besitzen (Ziff. 13). Als wanderungsfähige Teilchen treten demnach zu den Gitterbausteinen fehlgebundene Eigenbausteine (z. B. Oberflächenteilchen) und Fremdatome hinzu. Die Abwanderung solcher Teilchen *verändert offenbar die Beschaffenheit der Kristallbaufehler*, wobei zwei Hauptfälle zu unterscheiden sind:

δ) *Diffusion innerhalb der Baufehler*. Wenn die Ortsveränderung der Fehlbausteine auf Fehlbindungs Zustände beschränkt bleibt, namentlich wenn sie ausschließlich *längs der inneren Oberflächen* der Baufehler erfolgt, fehlt die räumliche Behinderung durch andere Bausteine; dann steht zu erwarten, daß die dafür maßgebende *Energieschwelle E_0 erheblich kleiner ist als die Energieschwellen von Gitterbausteinen*⁴. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_0

* A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. Bd. 17, S. 549. 1905.

¹ Der Zusammenhang zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und Ionenbeweglichkeit wurde für verdünnte Elektrolytlösungen zuerst von W. NERNST (ZS. f. phys. Chem. Bd. 2, S. 613. 1888) angegeben. Er wurde später von verschiedenen Seiten unbedenklich auch auf die Diffusion in Festkörpern ausgedehnt. Eine Begründung dafür hat erst C. WAGNER [ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 11, S. 139. 1930] gegeben. Nach der von W. BRAUNBEK (l. c.) für das Steinsalzgitter angestellten speziellen Rechnung kann bei kristallisierten Medien allenfalls noch die Hinzunahme eines Richtungsfaktors von der Größenordnung Eins in Frage kommen.

² Ein Versuch zur näheren Bestimmung dieser Temperaturfunktion für α -AgJ findet sich bei A. SMEKAL, ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 472. 1928, § 5.

³ Diese Bezeichnung rührt von G. v. HEVESY (ZS. f. phys. Chem. Bd. 127, S. 401. 1927) her; vgl. auch ds. Handb. Bd. XIII, 1. Aufl., Kap. 7 (G. v. HEVESY), Ziff. 18.

⁴ A. SMEKAL, ZS. f. techn. Phys. Bd. 8, S. 561. 1927; ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 472. 1928. In einer früheren Veröffentlichung (Phys. ZS. Bd. 26, S. 707. 1925) wurde versuchsweise die Vorstellung eingeführt, daß Diffusionsprozesse in Festkörpern nur längs innerer Oberflächen möglich seien, doch hat sich diese Vereinfachung als zu weitgehend erwiesen,

der Oberflächenteilchen wird wieder die Form (1) haben, aber mit völlig verschiedenen Zahlenkoeffizienten:

$$D_o \propto A_o e^{-E_o/kT} = A_o e^{-B_o/T}; \quad (4)$$

da die Aktionskonstante A_o der Gesamtzahl aller Oberflächenteilchen des betreffenden Hohlraumes proportional sein muß, wird A_o und damit auch der Diffusionskoeffizient D_o mit der Größe und Beschaffenheit der Kristallbaufehler stark veränderlich. Ringsum völlig abgeschlossene Hohlräume¹ sollten demnach zur Selbstdiffusion innerhalb makroskopischer Kristallvolumina keinen Beitrag liefern; durchlaufende Spalten und Risse dagegen würden einen von ihrer Zahl und Beschaffenheit abhängigen, somit *strukturempfindlichen Diffusionsanteil* hervorbringen.

Die Notwendigkeit der Unterscheidung dieser beiden Arten von hohlraumartigen Baufehlern sollte namentlich bei den Leitfähigkeitserscheinungen geladener Fehlbausteine hervortreten. Ein *dauernd unveränderliches* Leitvermögen κ_o von fehlgebundenen Eigenbausteinen würde wiederum nur durch Ionenwanderung längs *durchlaufender* Spalten und Risse zustande kommen und mit dem entsprechenden Diffusionskoeffizienten D_o (4) analog (3) zusammenhängen gemäß

$$\kappa_o = \frac{n_o^2}{kT} D_o = \frac{C_o}{T} e^{-B_o/T} \propto \bar{A}_o e^{-B_o/T} *, \quad (5)$$

falls wiederum sämtliche elementaren Wanderungsprozesse mit einseitigem Ladungstransport verbunden sind. In *abgeschlossenen* Hohlräumen würde beim Anschalten des elektrischen Feldes anfänglich gleichfalls ein überwiegender Ladungstransport in der Feldrichtung stattfinden: das *Einsatzleitvermögen* muß im allgemeinen *größer sein als das Dauerleitvermögen*; die vorausgesetzte Beschränkung der Ionenwanderung auf das Innere der Baufehler würde hier aber die Ionenwege begrenzen, wodurch ein *zeitliches Absinken des Stromes* auf den Dauerwert eintritt und gleichzeitig eine zunehmende Stauung der Ionen in Richtung des angelegten Feldes, die als *materielle „Polarisation“* des Dielektrikums wirkt². Bei statistisch genügend gleichförmiger räumlicher Verteilung derartiger Baufehler über das Kristallvolumen wird auch die Polarisation eine gleichförmige räumliche Verteilung besitzen. Sie kann als Ganzes durch eine bestimmte „Gegenspannung“ gemessen werden, die nach Abschalten des äußeren Feldes einen in entgegengesetzter Richtung fließenden, zeitlich absinkenden „Rückstrom“ bewirkt, bedingt durch die Rückwanderung der Ionen innerhalb der zugehörigen Baufehler und daher praktisch aus der gleichen Elektrizitätsmenge bestehend wie der entsprechende „Ladungsstrom“³. Wegen ihrer unmittelbaren Verknüpfung mit Kristallbaufehlern sollten alle diese Erscheinungen ausgesprochen strukturempfindlich sein.

e) *Diffusionsaustausch zwischen Gitterbereichen und Baufehlern*. Neben einer Oberflächenwanderung der Fehlbausteine innerhalb der Kristallbaufehler ist auch eine Einwanderung in die angrenzenden Kristallgittergebiete in Betracht zu ziehen, sei es durch Plätzetausch mit Gitterbausteinen (Fall α), sei es durch Besetzung von Zwischengitterplätzen (Fall β). Die erforderlichen Energieschwellen E_o^* dürften kleiner, aber von ähnlicher Größe sein wie für die be-

¹ Mikroskopische Belege dafür sind auf S. 857, vor Abschnitt D erwähnt.

* A. SMEKAL, 1. c.

² Eine ähnliche Rolle wie abgeschlossenen Hohlräumen würde hier auch in der Feldrichtung gelegenen „Sackgassen“ zukommen.

³ Vgl. dazu A. SMEKAL, ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 542. 1933, § 4.

treffenden reinen Gittervorgänge. Ebenso sind die inversen Wanderungsprozesse — Übertritte von Gitterbausteinen in Baufehler¹ — vor auszusehen. Auch diese Vorgänge müssen durch ihre Strukturempfindlichkeit erkennbar sein. In Temperaturen, wo derartige Vorgänge merklich sind, werden die Baufehler offenbar starke Veränderungen erfahren. — Im übrigen ist wichtig, daß jede derartige Veränderung grundsätzlich auch durch Wanderungsvorgänge über lauter Fehlbindungs Zustände (Fall δ) denkbar ist, da z. B. durch Abwanderung von Oberflächenbausteinen Gitterbausteine in Oberflächenbausteine übergeführt werden und dies beliebig fortsetzbar ist; so wie beim normalen Kristallwachstum jeder Gitterbaustein einmal vorübergehend Oberflächenbaustein war, so besteht bei Veränderungen im fertigen Kristall stets die Möglichkeit, daß ein Gitterbaustein seine Position nur eingenommen bzw. verändert hat, als er vorübergehend Oberflächenbaustein war.

ζ) *Fremddiffusion*. Für die Fremdatome der Baufehler bestehen die gleichen Wanderungsmöglichkeiten wie für fehlgebundene Eigenbausteine², im Falle ϵ ist für lösliche Fremdatome außerdem der Übergang zur Mischkristall-Gitterdiffusion (Fall γ) gegeben. Wenn bei Temperaturerhöhung ein eutektischer Schmelzpunkt von Fremdatomen mit dem Grundmaterial überschritten wird, können Einschlüsse von Phasen entstehen, die örtlich eine sehr viel raschere Diffusion ermöglichen und durch kinetischen Austausch mit dem Grundmaterial auch zur Beschleunigung der Diffusionserscheinungen in dem letzteren beitragen. Eine ähnliche Rolle kann allenfalls auch Lösungsmitelein schlüssen sowie der aus Eigenbausteinen bestehenden Dampfphase längs innerer Oberflächen zukommen.

Zusammenfassend ergibt sich, daß zum Diffusionskoeffizienten einer Teilchenart bei den einfachsten (regulären) Stoffen jede seiner Bindungsweisen (Gitterbausteine, Fehlbausteine) je einen Term (1) bzw. (4) mit besonderem Boltzmannfaktor beiträgt, falls in erster Annäherung von Wechselwirkungseffekten abgesehen werden kann. Handelt es sich um die Selbstdiffusion *geladener* Teilchen, dann sollte unter sonst gleichen Voraussetzungen der Ausdruck für die gesamte Ionenleitfähigkeit in erster Näherung aus einer ganzen Reihe von Exponentialgliedern zusammengesetzt sein³, nämlich ebensovielen Termen (3) und (5) als verschiedene Ionenarten vorhanden sind. Das Temperaturgesetz von Diffusionskoeffizient und Ionenleitfähigkeit enthält somit neben *strukturempfindlichen* Termen [(1) bzw. (3)] auch *strukturempfindliche* Anteile [(4) bzw. (5)], worauf deren Abtrennung gegründet werden kann³.

16. Oberflächendiffusion. Die energetische Bevorzugung der Oberflächenatome tritt besonders nachdrücklich in Erscheinung bei Versuchen über den kinetischen Austausch von Bausteinen zwischen Kristallen und gesättigten Lösungen, der mittels radioaktiver Indikatoren verfolgbar ist. Metallisches Blei und Wismut zeigen bei Ausschaltung der störenden „Lokalelemente“ nur Austausch in monomolekularer Schicht⁴ und auch bei Kristallen der verschiedensten Bleiverbindungen sowie damit isomorpher Stoffe bleibt der Austausch auf die

¹ Vorstellungen, die von dem Gedanken eines Gleichgewichtes zwischen dissoziierten (Gitter-?) Ionen und an inneren Oberflächen adsorbierten Ionen ausgehen, hat P. BÖNING (ZS. f. Phys. Bd. 56, S. 446. 1929) entwickelt (letzte Veröffentlichung ebenda Bd. 86, S. 49. 1933). Für den Mechanismus der Ionenleitung im Festkörper wird im wesentlichen eine Wanderung längs durchlaufender Porenwege vorausgesetzt.

² Der Fall der Eindiffusion von Fremdatomen längs innerer Oberflächen („Absorption“ der Fremdatome durch den Kristall) ist von J. E. LENNARD-JONES (Trans. Faraday Soc. Bd. 28, S. 333. 1932) näher behandelt worden.

³ A. SMEKAL, l. c. sowie ZS. f. phys. Chem. Bodenst.-Festband 1931, S. 443.

⁴ O. ERBACHER, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 166, S. 23. 1933.

Oberflächenschicht beschränkt¹. Die Lösung vermag dadurch allenfalls eine Art Selbstdiffusion längs der Oberfläche zu vermitteln, wogegen eine Beteiligung des Kristallinneren unmeßbar gering bleibt.

Selbständige Atomwanderung längs der Kristalloberfläche (Ziff. 15, δ) wurde zuerst von VOLMER und ESTERMANN beim Wachstum von Quecksilberkristallen aus dem Dampf festgestellt²; das Diffusionsgefälle wird hierbei längs einer quer zum Dampfstrahl gelegenen, langsam wachsenden Kristallebene durch den viel größeren Stoffverbrauch angrenzender, sehr rasch wachsender Flächen erzeugt. Für Benzophenonkristalle haben VOLMER und ADHIKARI die Oberflächenwanderung auf ähnlichem Wege sowohl für das Wachstum als auch die Auflösung nachgewiesen³; die Auflösungsversuche wurden später noch auf andere organische Kristalle ausgedehnt⁴. Nach dem allgemeinen Mechanismus des Kristallwachstums (Ziff. 7) ist zu erwarten, daß ähnliche Erscheinungen an zahlreichen Stoffen zumindest in der Nachbarschaft ihrer Schmelztemperatur möglich sind. Die kristallographische Umorientierung mikroskopisch auflösbarer Hohlräume bei der Hochtemperatur-Rekristallisation des Steinsalzes⁵ (Ziff. 24) dürfte im wesentlichen ebenfalls auf Oberflächenwanderung — hier längs innerer Oberflächen⁶ — zurückzuführen sein.

Den aufgezählten Feststellungen über *oberflächliche Selbstdiffusion* entsprechen analoge Erfahrungen über *Fremddiffusion*⁷. Die Oberflächenwanderung von Benzophenonmolekülen konnte auf Glas⁸, Diamant und Glimmer⁹ nachgewiesen werden; im letzteren Falle ist auch ein erheblicher positiver Temperaturkoeffizient sichergestellt, wie er auf Grund des Ansatzes (4) (Ziff. 15) zu erwarten war. Für Wolframoberflächen ist die seitliche Wanderung von Cäsium-¹⁰ und Thorium-Atomen¹¹ in hoher Temperatur nachgewiesen und mit großer Wahrscheinlichkeit auch für Barium¹² und Sauerstoff¹³ anzunehmen. Beobachtungen über die Kondensation von Molekülen an gekühlten Oberflächen¹⁴, insbesondere bei Versuchen mit Molekularstrahlen¹⁵ zeigen, daß Oberflächenwande-

¹ F. PANETH u. W. VORWERK, ZS. f. phys. Chem. Bd. 101, S. 445. 1922; F. PANETH u. W. THIMANN, Chem. Ber. (B) Bd. 57, S. 1215. 1924; W. THIMANN, Dissert. Hamburg 1924; A. EISNER, Dissert. Berlin 1926. Die in manchen Fällen beobachtete Zunahme des kinetischen Austausches nach Wärmebehandlung und Abschrecken des Kristallmaterials dürfte, da sie zu keiner sicheren Überschreitung des monomolekularen Austausches führte, mit einer Säuberung der Kristalloberflächen von adsorbierten Fremdatomen in Verbindung zu bringen sein.

² M. VOLMER u. I. ESTERMANN, ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 13. 1921; M. VOLMER, ebenda Bd. 9, S. 193. 1922.

³ M. VOLMER u. G. ADHIKARI, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 170. 1926.

⁴ F. MOLL, ZS. f. phys. Chem. Bd. 136, S. 183. 1928.

⁵ H. MÜLLER, Dissert. Halle 1934.

⁶ Der Anteil der inneren Verdampfung an diesen bequem verfolgbaren Vorgängen konnte noch nicht berücksichtigt werden.

⁷ Vgl. M. VOLMER, Trans. Faraday Soc. Bd. 28, S. 359. 1932; Die Physik Bd. 1, S. 141. 1933. Siehe auch W. SEITH u. A. H. W. ATEN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 10, S. 296. 1930 (ThB auf SiO₂).

⁸ M. VOLMER u. G. ADHIKARI, ZS. f. phys. Chem. Bd. 119, S. 46. 1926; F. MOLL (l. c.) hat dies bestätigt und auch für Salol gezeigt.

⁹ W. RICHTER, Dissert. T. H. Berlin 1932; M. VOLMER, l. c.

¹⁰ I. LANGMUIR u. J. B. TAYLOR, Phys. Rev. Bd. 40, S. 463. 1932; Bd. 44, S. 423. 1933.

¹¹ W. H. BRATTAIN, Phys. Rev. Bd. 40, S. 1044. 1932.

¹² J. A. BECKER, Journ. Amer. Electrochem. Soc. Bd. 55, S. 153. 1929.

¹³ M. VOLMER, l. c. nach I. LANGMUIR.

¹⁴ Vgl. dazu die Ergebnisse der Untersuchungen von L. HAMBURGER, Kolloid-ZS. Bd. 23, S. 177. 1918; I. ESTERMANN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 106, S. 403. 1923; ferner W. REINDERS u. L. HAMBURGER, Ann. d. Phys. Bd. 10, S. 649. 1931; L. HAMBURGER, ebenda Bd. 10, S. 789 u. 905; Bd. 11, S. 40. 1931.

¹⁵ I. ESTERMANN, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 320. 1925; ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 441. 1925; Abhandlgn. Naturwiss. Ver. Hamburg Bd. 21, S. 41. 1927; J. D. COCKROFT, Proc.

zung von Fremdatomen auch bei einer Reihe von anderen Stoffen auftritt und durch hohe Temperatur gefördert wird. Offenbar handelt es sich um eine Erscheinung ganz allgemeiner Art, die besonders bei hochschmelzenden Kristallen ausgeprägt sein kann, wo die Wärmebewegung in hoher Temperatur dazu hinreichen kann, auch beträchtliche Energieschwellen E_0 (Ziff. 15, δ) für die oberflächliche Fortbewegung von Eigen- oder Fremdbausteinen aufzubringen.

Wenn reine Oberflächendiffusion (Ziff. 15, δ) nicht nachgewiesen ist, kann das Vorhandensein beweglicher Kristallbausteine an Oberflächen auch mit dem Austreten diffundierender Gitterbausteine aus dem Kristallgitter (Ziff. 15, ϵ) zusammenhängen. Welcher von den beiden Fällen vorliegt, kann ohne genauere Untersuchung meist nicht entschieden werden. Wird ein Kristallpulver auf mechanischem Wege durchgerührt, so gibt es für jede bestimmte Rührleistung eine bestimmte Mindesttemperatur, bei der das Pulver so zusammenbackt, daß der Rührer zum Stillstand kommt¹. Nach TAMMANN sollen diese Temperaturen ganz allgemein den Beginn der Selbstdiffusion im Kristallgitter anzeigen². Dies ist aber ebensowenig schlüssig wie die Meinung³, die oberflächliche Vereinigung der Kristallkörner⁴ sei ausschließlich auf reine Oberflächendiffusion zurückzuführen. Die gleichen Temperaturen haben sich als maßgebend erwiesen für den Beginn chemischer Umsetzungen mit anderen, ebenfalls in Pulverform zugemischten festen Stoffen⁵, Reaktionen, die somit ausschließlich zwischen festen Phasen ablaufen⁶. Offenbar kommt es in beiden Fällen nur darauf an, daß etwa eine bestimmte Mindestkonzentration beweglicher Teilchen auf der Kristalloberfläche vorhanden ist⁷; ihre Herkunft — aus der Oberfläche selbst oder aus dem Kristallgitter — bleibt gleichgültig. Wenn sich beispielsweise gezeigt hat, daß ZnS-Pulver bei $390 \pm 15^\circ$ zusammenbackt⁵, die Mischkristallbildung durch gegenseitige Diffusion mit dem sehr ähnlichen CdS aber erst von 645° aufwärts nachweisbar wird⁸, so ist die Folgerung berechtigt, daß im ersteren Falle überwiegende Oberflächendiffusion wirksam ist. Andererseits ist bei α -AgJ innerhalb des gesamten Existenzbereiches (145 bis 552°) nachgewiesen, daß keine merkliche Oberflächendiffusion vorhanden ist⁹; das Zusammenbacken bei $191 \pm 6^\circ$ ⁵ muß hier also mit überwiegender Volumendiffusion zusammenhängen. Bei den Alkalihalogeniden wiederum (und wahrscheinlich auch bei den übrigen Silberhalogeniden) beruht das Zusammenbacken nach Ausweis der Leitfähigkeitsergebnisse (Ziff. 18) auf Oberflächendiffusion¹⁰.

Roy. Soc. London (A) Bd. 119, S. 293. 1928, § 5; R. W. DITCHBURN, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 29, S. 131. 1933.

¹ G. TAMMANN u. Q. A. MANSURI, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 126, S. 119. 1923; G. TAMMANN, ebenda Bd. 149, S. 21. 1925; Bd. 157, S. 325. 1926. Im Durchschnitt findet das Zusammenbacken von Metallpulvern beim 0,3fachen der absoluten Schmelztemperatur statt, bei Salzen ist der Bruchteil 0,57, bei Kohlenstoffverbindungen 0,92.

² G. TAMMANN, l. c.; Göttinger Nachr. III, S. 227. 1930 sowie 1928, S. 394.

³ A. SMEKAL, Wiener Anz. 1928, S. 62; Naturwissensch. Bd. 16, S. 262. 1928.

⁴ Das Zusammenbacken findet am leichtesten zwischen kristallographisch gleichwertigen Flächen statt, wie zuerst von A. HEIM (Handb. der Gletscherkunde, S. 230. Stuttgart 1885) für Eis hervorgehoben wurde.

⁵ G. TAMMANN, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 149, S. 21. 1925; E. KORDES, Dissert. Göttingen 1925.

⁶ Zuerst J. A. HEDVALL, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 98, S. 57. 1916, und zahlreiche spätere Untersuchungen ebendasselbst.

⁷ Vgl. dazu A. SMEKAL, ZS. f. Phys. Bd. 58, S. 322. 1929, § 7.

⁸ E. TIEDE u. E. WEISS, Chem. Ber. Bd. 65, S. 364. 1932; E. WEISS, Dissert. Berlin 1932.

⁹ O. BLÜH u. W. JOST, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 1, S. 270. 1928.

¹⁰ A. SMEKAL, l. c. Anm. 3.

Die Vereinigung von Kristallkörnern kann unter Druck bei erheblich tieferen Temperaturen bewerkstelligt werden¹, ebenso kann Mischkristallbildung weit unterhalb der normalen Diffusions-Temperaturbedingungen zustande kommen². Man hat es dabei bereits mit Anfangsstadien von *Rekristallisation* zu tun, die in Tieftemperatur praktisch nur mit Wanderungsvorgängen längs Kristallbaufehlern zusammenhängt (Ziff. 24).

17. Volumendiffusion. A. Selbstdiffusion. Die Selbstdiffusion von Kristallen ist bisher nur für die Metalle Wismut³ und Blei⁴, sowie die Halogenide PbCl_2 und PbJ_2 ⁵ untersucht, Stoffe, bei denen die radioaktive Indikatorenmethode anwendbar ist. Die Temperaturabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten ist in allen diesen Fällen im untersuchten Temperaturbereich durch eine einfache Exponentialformel $D = A e^{-B/T}$ darstellbar, deren Konstante in Tabelle 9 zusammengefaßt sind. Da die der Untersuchung bisher zugänglichen Temperaturgebiete sehr schmal sind, könnte eine Erweiterung nach tiefen Temperaturen, wie überall bei den Ionenleitern (Ziff. 18), Abweichungen vom einfachen Exponentialgesetz aufdecken.

Tabelle 9. Selbstdiffusion in Kristallen

Stoff	Gitterbau	Diffundierende Teilchenart	Temperaturbereich der Messungen in Zentigraden	„Ablösungsarbeit“ B in Kelvingraden	„Aktionskonstante“ A in $\text{cm}^2 \text{d}^{-1}$
Bi	<i>rhombisch</i> , annähernd einfaches Gitter	Bi	$\parallel (111)$	269—209	64 000
			$\perp (111)$	269—212	15 000
Pb	<i>regulär</i> , flächenzentriertes Gitter	Pb in Ein- oder Vielkristallen	324—106	14 025	$5,8 \cdot 10^5$
PbCl_2	<i>rhombisch</i> , pseudohexagonal	Pb^{++} in Pastillen	270—166	17 900	$6,8 \cdot 10^5$
PbJ_2	<i>hexagonal</i> , Schichtengitter $\parallel (0001)$	Pb^{++} in Pastillen	$\parallel (0001)$	323—262	$\approx 15 200$
			$\perp (0001)$	317—268	$\approx 15 200$
				$\left\{ \begin{array}{l} 315—255 \\ 165—114 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 15 070 \\ 15 000 \end{array} \right.$
					$\left\{ \begin{array}{l} \approx 7,2 \cdot 10^5 \\ \approx 4,2 \cdot 10^5 \\ 9,1 \cdot 10^5 \\ 3,4 \cdot 10^5 \end{array} \right.$

Aus der Tabelle 9 geht hervor, daß die Ablösungsarbeiten B für Pb und die Pb-Salze sehr ähnliche Größen haben, ebenso die Aktionskonstanten A . Daß auch die letzteren, PbJ_2 vielleicht ausgenommen, *bestimmte* Zahlenwerte haben, zeigt, daß die gemessenen Selbstdiffusionen strukturunempfindlich sind, also mit *Gittervorgängen* zusammenhängen (Ziff. 15, A); die DUSHMANSche Beziehung (2) (Ziff. 15) erweist sich dafür mit ausreichender Annäherung erfüllt⁶.

¹ T. v. HAGEN, Dissert. Berlin 1919; ZS. f. Elektrochem. Bd. 25, S. 375. 1919 (nicht-metallische Stoffe); A. GELLER, ZS. f. Krist. Bd. 60, S. 414. 1924; Bd. 62, S. 395. 1925 (Salze); F. SAUERWALD u. Mitarbeiter, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 122, S. 277. 1922; ZS. f. Elektrochem. Bd. 29, S. 79. 1923; Bd. 30, S. 175. 1924; Bd. 31, S. 15 u. 18. 1925; Bd. 38, S. 33. 1932; Bd. 39, S. 750. 1933; B. GARRE, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 161, S. 152. 1927 (Metalle); H. ALTERTHUM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 110, S. 1. 1924 (Wolfram).

² L. VEGARD, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 393. 1921; L. VEGARD u. T. HAUGE, ebenda Bd. 42, S. 1. 1927.

³ W. SEITH, ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 538. 1933.

⁴ G. v. HEVESY, W. SEITH u. A. KEIL, ZS. f. Phys. Bd. 79, S. 197. 1932; W. SEITH u. A. KEIL, ZS. f. Metallkde. Bd. 25, S. 104. 1933. Die älteren Daten von J. GROH und G. v. HEVESY (Ann. d. Phys. Bd. 65, S. 216. 1920) und G. v. HEVESY und A. OBRUTSCHEWA (Nature Bd. 115, S. 674. 1925) haben dadurch wesentliche Berichtigungen erfahren.

⁵ G. v. HEVESY u. W. SEITH, ZS. f. Phys. Bd. 56, S. 790. 1929; Bd. 57, S. 869. 1929; W. SEITH, l. c.

⁶ Vgl. G. v. HEVESY, ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 490. 1933, Tabelle 2, die sonst allerdings mehrfache grundsätzliche Unrichtigkeiten enthält.

Unter der Voraussetzung einfachen Plätzetausches (Ziff. 15, α) erhalte man eine rund 1000mal zu kleine A -Konstante¹, außerdem müßte die Pb^{++} -Wanderung für das Ionenleitvermögen der Bleihalogenide unwirksam sein, was der Erfahrung am PbJ_2 ² widerspricht. Es ist demnach eine Teilchenwanderung mit Benutzung von Zwischengitterplätzen (Ziff. 15, β) anzunehmen.

Im Gegensatz hierzu ist die Selbstdiffusion in Bi-Kristallen stark *strukturempfindlich*; nur an sehr langsam erstarrten (3 mm/h) und sorgfältig getemperten Kristallen können reproduzierbare Diffusionswerte gefunden werden, die auch dann noch von Kristall zu Kristall Unterschiede geben. Wir aus Abb. 23 und

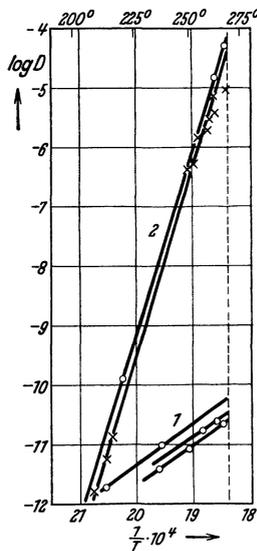


Abb. 23. Temperaturabhängigkeit der strukturempfindlichen Selbstdiffusion in Wismuteinkristallen: 1) senkrecht, 2) parallel zur Hauptspaltebene (111). (W. SEITH.)

Tabelle 9 zu ersehen ist, bleiben die Ablösungsarbeiten dabei im wesentlichen unverändert, die Aktionskonstanten dagegen sind verändert. Bemerkenswert sind die außerordentlichen Verschiedenheiten der Selbstdiffusion parallel und senkrecht zur Hauptspaltebene. Die DUSHMANSche Formel versagt, ebenso die Annahme unmittelbaren Plätzetausches. Offenbar liegt eine Beeinflussung durch die sehr ausgesprochenen Anomalien des Bi, namentlich durch seine Fehlstruktur (Abb. 10, Ziff. 10) vor, wobei Gittervorgänge (Ziff. 15, β) beteiligt sein könnten (Ziff. 15, ϵ)³.

Die Selbstdiffusion von Pb-Atomen wurde auch in Au-Pb- und Ag-Pb-Mischkristallen mit wenigen Hundertel Atomprozent Au bzw. Ag untersucht⁴, die wegen der Übereinstimmung der Gitterstrukturen Substitutionsmischkristalle, wegen der erheblichen Unterschiede der Atomgrößen Einlagerungsmischkristalle sein könnten, was noch näherer Entscheidung bedarf. Nach ausreichender Temperung stimmt der Selbstdiffusionskoeffizient mit dem für reines Pb genau überein, wie in Anbetracht der geringen Menge der Fremdatome wohl auch zu erwarten war. Der Fremddiffusionskoeffizient des Au bzw. Ag in diesen Mischkristallen ist dagegen erheblich größer (Tab. 10), wobei die DUSHMANSche Beziehung angenähert gültig bleibt. Wie für das Pb, so wird demnach auch für Au und Ag eine

Wanderung über Zwischengitterplätze anzunehmen sein⁵. — *Plastisch verformte* Mischkristalle zeigen *bis zu zehnmal höhere Pb-Selbstdiffusion*, die erst nach längerem Tempern infolge der eintretenden Rekristallisation auf die Normalwerte herabgeht; bei reinem Pb dürfte der gleiche Effekt möglich sein, doch tritt hier Rekristallisation bereits bei Zimmertemperatur freiwillig auf, wodurch

¹ Berechnet nach J. A. M. VAN LIEMPT, l. c.

² A. SMEKAL, ZS. f. Phys. Bd. 58, S. 322. 1929, nach Messungen von W. SEITH, ebenda Bd. 56, S. 802. 1929; s. auch W. SEITH, Ber. d. naturf. Freiburg Bd. 30, S. 1. 1930; ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 538. 1933.

³ Wenn die Mitwirkung von eutektischen Schmelzen für die gemessene Selbstdiffusion parallel zur Hauptspaltebene mit Sicherheit auszuschließen wäre, ergäbe sich bereits aus der Größenordnung der „Aktionskonstante“ in diesem Falle, daß eine normale Oberflächendiffusion ausgeschlossen ist, und daß die *Wanderung von Zwischengitterplatz zu Zwischengitterplatz* mit einer sehr *erheblichen Schwellenenergie E''* (Ziff. 15 β) verbunden sein sollte.

⁴ W. SEITH u. A. KEIL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 22, S. 350. 1933.

⁵ W. SEITH u. A. KEIL (l. c.) vermuten gleichfalls eine ausschließliche Wanderung der Fremdatome über Zwischengitterplätze (in dem von ihnen angenommenen Einlagerungsgitter), indem sie nachrechnen, daß die unveränderte Selbstdiffusion des Pb mit einem Plätzetausch, z. B. Au-Pb, unvereinbar wäre. In der Tat ist ein derartiger Plätzetausch ebenso auszuschließen wie der von Pb-Atomen untereinander (s. oben), ohne daß besondere Annahmen über das Mischkristallgitter erforderlich sind.

er sich bisher der Beobachtung entzog. Es ist dies ein Beispiel für die allgemeine Erfahrung, daß an sich *strukturempfindliche Diffusionsvorgänge infolge der durch plastische Deformation erzeugten Kristallbaufehler* (gemäß Ziff. 15) *vorübergehend strukturempfindlich werden können* (Ziff. 24).

B. Fremddiffusion. Soweit die Eindiffusion fremder Atome zur Bildung von Mischkristallen führt, geht die Fremddiffusion nach Ausgleich aller Konzentrationsunterschiede in die Selbstdiffusion dieser Mischkristalle (Ziff. 15, γ) über. Die Diffusionsmessungen sind mangels geeigneter isotoper Indikatoren auf das Gebiet der (nichtstationären) Fremddiffusion beschränkt, wobei im allgemeinen auf die Veränderlichkeit des Diffusionskoeffizienten mit den Konzentrationsverhältnissen zu achten ist¹; der Wanderungsmechanismus kann aber, soweit keine Änderungen der Gitterstruktur eintreten, mit dem Wanderungsmechanismus der (stationären) Selbstdiffusion übereinstimmen. Leider ist die Natur der betreffenden Mischkristallgitter in vielen Fällen noch unbekannt, so bei den ausführlicher untersuchten Metall-Fremddiffusionen in Blei², wo im Sinne des bereits für Au und Ag Gesagten vermutlich allgemein ähnliche Wanderungsvorgänge vorliegen wie bei der Pb-Selbstdiffusion. Innerhalb der untersuchten, verhältnismäßig schmalen Temperaturbereiche gilt wiederum eine einfache Exponentialformel für D ; ihre Konstanten sind mit den übrigen in Betracht kommenden Daten in Tabelle 10 zusammengestellt. Man entnimmt daraus, daß die „Ablösungsarbeit“ B desto kleiner wird, je kleiner der Atomradius gegen den des Bleiatoms wird und je geringer dementsprechend die Löslichkeit der Fremdatome im Blei gefunden ist; die „Aktionskonstanten“ zeigen demgegenüber keine einsinnige Änderung, ihr Gang kann noch nicht näher verstanden werden.

Tabelle 10. Fremddiffusion verschiedener Metalle in festem Blei.

Diffundierendes Metall	Atomradius in 10^{-8} cm	Gitterbau des diffundierenden Metalls	Größte Löslichkeit in Pb in Atomprozent	„Ablösungsarbeit“ B in Kelvingraden	„Aktionskonstante“ A in $\text{cm}^2 \text{d}^{-1}$
Pb	1,75	regulär,	100	14025	$5,8 \cdot 10^5$
(β -) Sn	1,40	flächenzentriert	29	11850	$2,4 \cdot 10^4$
(β -) Tl	1,72	regulär,	79	10260	$2,7 \cdot 10^3$
		flächenzentriert			
Bi	1,72	rhombisch	35	9330	$7,2 \cdot 10^2$
Cd	1,50	hexagonal	17	∞ 9000	$\infty 2 \cdot 10^3$
Ag	1,46	regulär,	0,12	7610	$6,5 \cdot 10^3$
		flächenzentriert			
Au	∞ 1,45	regulär,	∞ 0,05	7035	$8,9 \cdot 10^4$
		flächenzentriert			

Neben diesen und anderen Fremddiffusionen, die bei Abwesenheit von Rekristallisation als *strukturunempfindliche Gittervorgänge* zu betrachten sind³, wurden auch *strukturempfindliche Fremddiffusionen* beobachtet. Die Diffusion

¹ S. H. DUNN, Journ. chem. soc. London 1926, S. 2973 (Zn \rightarrow Cu); G. GRUBE und A. JEDELE, ZS. f. Elektrochem. Bd. 38, S. 799. 1932 (Cu \leftrightarrow Ni); G. GRUBE u. R. HAEFNER, ebenda Bd. 38, S. 835. 1932 (Cu-Al); A. JEDELE, ebenda Bd. 39, S. 691. 1933 (Au \leftrightarrow Ni, Au \leftrightarrow Pd, Au \leftrightarrow Pt); W. JOSEF, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 21, S. 158. 1933 (Cu \rightarrow Au; Au \rightarrow Ag); dazu auch C. MATANO, Mem. Coll. Sc. Bd. 14, S. 123. 1931 (Ag-Au).

² G. v. HEVESY u. W. SEITH, ZS. f. Elektrochem. Bd. 37, S. 528. 1931; G. v. HEVESY, ebenda Bd. 39, S. 490. 1933; W. SEITH u. J. LAIRD, ZS. f. Metallkde. Bd. 24, S. 193. 1932; W. SEITH u. A. KEIL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 22, S. 350. 1933. Zur älteren Literatur über diese und andere Fremddiffusionen vgl. G. v. HEVESY, l. c. und Naturwissensch. Bd. 21, S. 357. 1933; sowie W. SEITH, Ber. naturf. Ges. Freiburg Bd. 31, S. 89. 1931.

³ Literaturangaben bei W. SEITH, l. c. (vorige Anmerkung).

der Elemente C, Fe, Mo, Yt und Th in Wolframeinkristallen ist gegenüber den Vielkristallen sehr gering¹ und nimmt mit abnehmender Korngröße stark zu² (Tab. 11). Eine Begünstigung von Fremddiffusion durch Korngrenzen ist auch anderweitig bekannt³. Bei den Femddiffusionen durch Wolframeinkristalle liegt also eine strukturempfindliche Diffusion durch innere Kristallbaufehler vor⁴, was durch die Verschiedenheit der an verschiedenen Kristallen erhaltenen Diffusionskoeffizienten⁵ auch selbständig belegt erscheint. Der Nachweis der Oberflächendiffusion von Th auf W wurde bereits oben (Ziff. 16) angeführt, so daß die Möglichkeit einer Wanderung der Thoriumatome längs innerer Oberflächen (Ziff. 15, δ) auch davon unabhängig gesichert ist.

Tabelle 11. Abhängigkeit der Diffusion von Thorium in Wolfram von der Korngröße zwischen 1700 und 2100°C.

Kornradius in μ	„Abtrennungsarbeit“ B in Kelvingraden	„Aktionskonstante“ A in $\text{cm}^2 \text{d}^{-1}$
3000	47200	$3,5 \cdot 10^2$
7,3	47800	$5,5 \cdot 10^4$
5,3	46800	$9,1 \cdot 10^4$
?	47300	$9,7 \cdot 10^4$

Wie bei den Gitterdiffusionen hat sich auch hier ausnahmslos eine einfache Exponentialformel für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten herausgestellt; die Messungen sind aber zumeist wiederum auf verhältnismäßig schmale Temperaturbereiche beschränkt⁶, die hier um mehr als tausend Grade unterhalb des Wolframschmelzpunktes gelegen sind, so daß die Möglichkeit einer strukturempfindlichen Gitterdiffusion mit anderer Temperaturveränderlichkeit in höheren Temperaturlagen offen bleibt. Wie in Tabelle 11 am Beispiel der Th-Diffusion in Wolfram belegt wird, beruht die Strukturempfindlichkeit dieser Erscheinung wesentlich auf dem Verhalten der „Aktionskonstante“, die bis um einen Faktor 300 verschiedene Zahlenwerte annehmen kann, wogegen die „Abtrennungsarbeit“ ungeändert bleibt. Ähnlich wie bei den struktureunempfindlichen Gitterdiffusionen (Tab. 10) haben auch die Abtrennungsarbeiten

¹ S. DUSHMAN u. I. LANGMUIR, Phys. Rev. Bd. 20, S. 113. 1922 (Th); I. LANGMUIR, ebenda Bd. 22, S. 357. 1923 (Th); M. R. ANDREWS, Journ. phys. chem. Bd. 27, S. 2709. 1923 (C); M. R. ANDREWS u. S. DUSHMAN, ebenda Bd. 29, S. 462. 1925 (C, Th, Yt); W. GEISS u. J. A. M. VAN LIEMPT, ZS. f. Metallkde. Bd. 16, S. 37. 1924 (C, Fe, Mo); ZS. f. anorg. Chem. Bd. 168, S. 107. 1927 (Th); P. CLAUSING, Physica Bd. 7, S. 193. 1927 (Th); C. ZWIKKER, ebenda Bd. 7, S. 189. 1927 (C); G. GRUBE u. K. SCHNEIDER, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 168, S. 17. 1927 (C); J. A. M. VAN LIEMPT, ebenda Bd. 195, S. 366. 1931; Rec. Trac. Chim. Bd. 51, S. 114. 1932 (Mo); G. R. FONDA, A. H. YOUNG u. A. WALKER, Physics Bd. 4, S. 1. 1933 (Th); s. ferner K. T. COMPTON u. I. LANGMUIR, Rev. Mod. Phys. Bd. 2, S. 138. 1930; A. GEHRTS, ZS. f. techn. Phys. Bd. 12, S. 66. 1931. — Weitere Angaben über Fremddiffusionen in W: S. DUSHMAN, D. DENNISON u. N. B. REYNOLDS, Phys. Rev. Bd. 29, S. 903. 1927 (U, Ce, Zr, Yt); J. M. EGLIN, ebenda Bd. 31, S. 1127. 1928 (Ba).

² G. R. FONDA, A. H. YOUNG u. A. WALKER, l. c.

³ G. TAMMANN u. O. DAHL, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 144, S. 16. 1925 (Hg in Metallen); E. MONTEL, Journ. de phys. Bd. 10, S. 78. 1929 (Po in Pb), daselbst weitere Literatur.

⁴ G. R. FONDA, A. H. YOUNG und A. WALKER konnten auch für das vielkristalline Material zeigen, daß innerkristalline Diffusion vorliegen muß.

⁵ C. ZWIKKER, l. c. (C→W); P. CLAUSING, l. c. (Th→W). ZWIKKER fand Unterschiede bis zum 30fachen.

⁶ S. DUSHMAN und I. LANGMUIR (l. c.) haben für die strukturempfindliche Fremddiffusion des Th in W (Schmelzpunkt um 3370°) mit 1630 bis 2230° das bisher größte Temperaturintervall geprüft; ähnlich J. A. M. VAN LIEMPT (l. c.) für die des Mo in W (1400 bis 2000°); den nächst größten Temperaturbereich hat W. JOST [ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 9, S. 73. 1930] für die Gitterdiffusion des Au in Ag (Schmelzpunkt 960°) mit 218 bis 588° untersucht, womit gleichzeitig eine Erweiterung der analogen Versuche von H. BRAUNE (ZS. f. phys. Chem. Bd. 110, S. 147. 1924) im Gebiete von 767 bis 916° gegeben war.

der strukturempfindlichen Diffusionen für verschiedene diffundierende Fremdatome charakteristisch verschiedene Größen (Tab. 12). Die Aktionskonstanten

Tabelle 12. Abtrennungsarbeiten der strukturempfindlichen Fremddiffusion verschiedener Elemente in festem Wolfram.

Diffundierendes Element	Yt	C	Zr	Mo	Ce	Th	U	C (in W ₂ C)
„Ablösungsarbeit“ in Kelvingraden . .	31 000	36 000	39 000	40 300	41 500	47 000	50 000	54 000

betragen für die untersuchten Wolfram-Vielkristalldrähte nahezu einheitlich etwa $10^5 \text{ cm}^2 d^{-1}$, für Einkristalle sind sie rund 1000mal kleiner ($\text{Mo} \rightarrow \text{W}$: $55 \text{ cm}^2 d^{-1}$, $\text{Th} \rightarrow \text{W}$: $\leq 350 \text{ cm}^2 d^{-1}$). In Übereinstimmung mit dem strukturempfindlichen Charakter zeigt sich die DUSHMANSche Beziehung (2) (Ziff. 15) — oben als Kriterium für Gitterdiffusionen erprobt — für diese Einkristalldiffusionen *nicht* erfüllt. Eine Gitterdiffusion mit ähnlich hoher Ablösungsarbeit, wie die von C in Fe² ($B = 35000$) (Einlagerungsgitterdiffusion, Ziff. 15, γ) ist den angeführten Daten gegenüber durch eine bedeutend höhere Aktionskonstante ($\approx 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^2 d^{-1}$) gekennzeichnet.

Unter den in Tabelle 12 angeführten Fremddiffusionen ist die des Mo von besonderem Interesse, weil Mo und W miteinander eine lückenlose Mischkristallreihe bilden. Bei allen darauf näher untersuchten metallischen Mischkristallbildungen kann die Mischung durch strukturempfindliche gegenseitige Gitterdiffusion zustande kommen, wie etwa bei den in Tabelle 10 genannten Stoffpaaren. Es ist demnach sehr unwahrscheinlich, daß die Mischkristallbildung zwischen Mo und W im festen Zustande *nur* durch die hier zwischen 1400 bis 2000° verfolgten strukturempfindlichen Wanderungsvorgänge möglich ist³; die Erwartung, daß innerhalb des bisher nicht untersuchten Hochtemperaturgebietes von 2000 bis 3370° auch eine strukturempfindliche Mo-Diffusion vorhanden ist, wird hier durch die Mischkristallbildung somit besonders nahegelegt.

Strukturempfindliche und strukturempfindliche Fremddiffusionen sind auch für *nichtmetallische* Stoffe bekannt, obgleich nur in wenigen Fällen genauer untersucht. Wie bereits in Ziff. 16 erwähnt, ist der Beginn merklicher Mischkristallbildung zwischen ZnS und CdS erst ab 645° nachgewiesen, so daß gegenseitige Fremddiffusion bzw. Selbstdiffusion im Kristallgitter gleichfalls erst oberhalb dieser Temperatur anzunehmen ist; die ab 330° erfolgende Eindiffusion von Cu in ZnS sowie Mischkristalle von ZnS mit CdS bzw. MnS kann demnach *nicht* mit Gittervorgängen in Verbindung gebracht werden⁴, zumal Oberflächen-Selbstdiffusion für ZnS bereits um 390° belegt erscheint⁵. Bei Reaktionen zwischen pulverförmigen, festen Stoffen ist der Transport von Reaktionsteilnehmern durch die gebildeten Reaktionsprodukte mehrfach als strukturempfindliche Fremd-

¹ Berechnet aus den Angaben von S. DUSHMAN, D. DENNISON und N. B. REYNOLDS (l. c.).

² G. TAMMANN u. H. SCHÖNERT, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 122, S. 27. 1922; I. RUNGE, ebenda Bd. 115, S. 293. 1921; Dissert. Göttingen 1921.

³ J. A. M. VAN LIEMPT (l. c.) hat die Mo-Diffusion im W-Einkristall auf Grund der Annahme unmittelbaren Plätzetausches (Ziff. 15 α) allerdings als Gitterdiffusion darzustellen versucht. Die von ihm abgeleitete Beziehung für den Diffusionskoeffizienten gibt jedoch, wie bereits oben erwähnt, für die als Gitterdiffusion sicher nachgewiesene Pb-Selbstdiffusion (Tab. 9) einen 1000mal zu kleinen Wert, außerdem ist der Mechanismus unmittelbaren Plätzetausches bisher in keinem einzigen Falle sichergestellt, so daß Gitterdiffusion grundsätzlich nur unter Mitwirkung von Zwischengitterplätzen (Ziff. 15 β) möglich zu sein scheint.

⁴ E. TIEDE u. E. WEISS, Chem. Ber. Bd. 65, S. 364. 1932; E. WEISS, Dissert. Berlin 1932.

⁵ Vgl. oben Ziff. 16, S. 868.

diffusion nachgewiesen¹. Von einer Anzahl von Anlauf- bzw. Oxydationsvorgängen wird ferner angegeben, daß sie nicht auf Gitterdiffusionvorgänge zurückzuführen seien², ebenso wird die Wirksamkeit einer bestimmten Gruppe von festen Katalysatoren bei der heterogenen Katalyse auf oberflächliche³ oder innere, durch Porenwege zugängliche Kristallbaufehler⁴ zurückgeführt. Eine strukturempfindliche Fremddiffusion stellt auch das Eindringen von Wasser in Salzkristalle bei Zimmertemperatur dar (Ziff. 12C); das gleiche gilt zumindest teilweise für die Eindiffusion von O₂ sowie Ga, Bi, Pb in Steinsalzkristalle bei höherer Temperatur (Ziff. 12C)⁵. Die *Veränderung der Kristallbaufehler* durch diese Eindiffusionen sowie durch innere Diffusion von Fremd- und Eigenbausteinen ist für Steinsalzkristalle auf photochemischem wie ultramikroskopischem Wege direkt nachgewiesen (Ziff. 12B).

Die Temperaturabhängigkeit der Fremddiffusion für feste Salze läßt sich wiederum ausnahmslos durch die einfache Exponentialformel $D = A e^{-B/T}$ wiedergeben⁶; dabei sind zumeist dem Schmelzpunkt benachbarte, verhältnismäßig schmale Temperaturbereiche mit strukturempfindlicher Fremddiffusion⁷ untersucht, so daß das Verhalten in tiefen Temperaturen offenbleibt. In einer Reihe von Fällen ist als Endergebnis solcher Diffusionen die Bildung homogener Mischkristalle beobachtet⁸. Das Fehlen einer Strukturempfindlichkeit und die Mischkristallbildung sprechen im allgemeinen für Gitterdiffusion, doch ist dieser Schluß nicht als zwingend anerkannt⁹. In der Tat kann trotz Mischkristallen eine strukturempfindliche Fremddiffusion vorkommen¹⁰ (oben, Mo → W), außerdem

¹ Siehe die grundlegenden Untersuchungen von W. JANDER, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 163, S. 1. 1927; Bd. 166, S. 31. 1927; Bd. 168, S. 113. 1927; Bd. 174, S. 11. 1928; Bd. 190, S. 65 u. 397. 1930; Bd. 191, S. 171. 1930; Bd. 196, S. 321. 1931; insbesondere in der V. Mitteilung, Tabelle 6, S. 76. Naturgemäß kann es auch Reaktionen zwischen festen Körpern geben, die mit Gitterdiffusionen zusammenhängen.

² Siehe z. B. J. S. DUNN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 111, S. 203. 1926; F. J. WILKINS u. E. K. RIDEAL, ebenda Bd. 128, S. 394. 1930; F. J. WILKINS, ebenda Bd. 128, S. 407. 1930 (O₂ in Cu); A. F. H. WARD, ebenda Bd. 133, S. 506 u. 522. 1931 (H₂ in Cu); U. R. EVANS u. L. C. BANNISTER, ebenda Bd. 125, S. 370. 1929 (J in AgJ); vgl. ferner die Diskussion „The Adsorption of Gases by Solids“. Trans. Faraday Soc. Bd. 28, S. 131–447. 1932.

³ Vgl. die Theorie der „aktiven Zentren“ von H. S. TAYLOR [Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 108, S. 105. 1925] und zahlreiche folgende Arbeiten.

⁴ Für bestimmte Hydrierungskatalysatoren nach O. SCHMIDT, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 165, S. 133 u. 209. 1933; Naturwissensch. Bd. 21, S. 351. 1933; Chem. News Bd. 12, S. 363. 1933. Im hochaktiven Zustande sind feste Katalysatoren tatsächlich durch stark erniedrigte Dichtewerte gekennzeichnet; vgl. E. AUDIBERT u. A. RAINEAU, C. R. Bd. 197, S. 595. 1933. — Ein mehr vermittelnder Standpunkt zwischen den Auffassungen von H. S. TAYLOR und O. SCHMIDT bei A. SMEKAL, ZS. f. Elektrochem. Bd. 35, S. 567. 1929.

⁵ Auch die Einwanderung von Alkali- und Erdalkalimetalldämpfen in Alkalihalogenide erfolgt nach ultramikroskopischen Beobachtungsergebnissen (Ziff. 10D) längs innerer Spalten und Risse, zum weitaus größten Teile allerdings unter Zwischenschaltung von Elektronenwanderung (Ziff. 11B).

⁶ H. BRAUNE u. O. KAHN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 112, S. 270. 1924; C. TUBANDT, H. REINHOLD u. W. JOST, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 177, S. 253. 1928; W. JOST, Dissert. Halle 1926; J. GEILER, Dissert. Halle 1928; A. L. NEUMANN, Dissert. Halle 1931; W. JANDER, l. c.

⁷ Ausgenommen die von W. JANDER (l. c.) untersuchten Pulverreaktionen.

⁸ C. TUBANDT u. H. REINHOLD, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 140, S. 291. 1929; G. v. HEVESY u. G. RIENÄCKER, Ann. d. Phys. Bd. 84, S. 674. 1927. — Die gegenseitige Diffusion nichtmischbarer fester Salze haben insbesondere C. TUBANDT und W. JOST (ZS. f. anorg. Chem. Bd. 166, S. 27. 1927) untersucht.

⁹ F. SAUERWALD, H. PATALONG u. H. RATHKE, ZS. f. Phys. Bd. 41, S. 355. 1927, vgl. S. 373; A. SMEKAL, Wiener Anz. 1928, S. 145; ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 5, S. 77. 1929.

¹⁰ Eine solche könnte hier allenfalls dadurch unbemerkt geblieben sein, daß die untersuchten Temperaturbereiche sämtlich oberhalb der Rekristallisationsschwelle der betreffenden festen Salze gelegen sind.

gibt es Beispiele, wo die sonst für Gitterdiffusionen bewährte DUSHMANSche Beziehung (2) (Ziff. 15) völlig versagt. Zur Aufklärung der Natur des Wanderungsmechanismus sind hier daher noch weitergehende Kriterien notwendig. Zwei hierzu eingeschlagene Wege beziehen sich auf die *thermoelektrischen Eigenschaften fester Salze mit Ionenwanderung* und den *Ludwig-Soret-Effekt in Mischkristallen*¹. Beide Erscheinungen betreffen Selbstdiffusionseffekte und sind bisher nur an vielkristallinen Proben untersucht, was beim Fehlen von Strukturempfindlichkeit indes als unbedenklich gelten darf.

Der thermoelektrische Homogeneffekt derartiger Stoffe beruht auf den Konzentrationsunterschieden wanderungsfähiger Ionen in verschiedenen temperierten Teilen des festen Salzes²; wenn nur *eine* Ionenart merklich wanderungsfähig ist, wird er durch deren „Überführungswärme“ \bar{E} maßgeblich bestimmt, die im Temperaturfaktor $e^{\bar{E}/kT}$ der Ionenkonzentration auftritt. Die Größe \bar{E} kann demnach bei unipolarer Ionendiffusion aus thermoelektrischen Messungen abgeleitet werden. Der Ludwig-Soret-Effekt betrifft die Konzentrationsänderungen, die als Folge ungleichmäßiger Erwärmung in Mischkristallen durch Diffusionsvorgänge eintreten²; wenn jede der beiden Komponenten nur *eine* merklich wanderungsfähige Ionenart besitzt, sind die Konzentrationsänderungen z. B. für einwertige Ionen gleichen Vorzeichens proportional der Differenz der „Überführungswärmen“ beider Ionen $\bar{E}_2 - \bar{E}_1$, so daß diese Differenz gleichfalls experimentell bestimmbar wird.

Es zeigt sich nun, daß die Differenz der „Überführungswärmen“ mit der Differenz der „Ablösungsenergien“ $E = Bk$ der betreffenden Ionen in der Beziehung $D = A e^{-B/T} = A e^{-E/kT}$ *, für die geprüften Mischkristallsysteme (AgBr-CuBr, AgJ-CuJ, Ag₂S-Cu₂S) leidlich übereinstimmt³. Beim thermoelektrischen Homogeneffekt dagegen fehlt jede unmittelbare Beziehung zu den Konstanten der Fremd- oder Eigenionenwanderung⁴. Man kann aber zwei Stoffgruppen auseinanderhalten: *normale* Salze, bei denen die aus dem thermoelektrischen Homogeneffekt berechnete „Überführungswärme“ \bar{E} wenigstens nach Vorzeichen und Größenordnung mit der „Ablösungsenergie“ E übereinstimmt (Tab. 13)⁵ und *anormale* Salze, für die dies nicht möglich ist.

Tabelle 13. „Überführungswärmen“ und „Ablösungsenergien“ von normalen Ionenkristallen.

Salz	„Überführungswärme“ \bar{E} in cal/Mol	„Ablösungsenergie“ E in cal/Mol	Diffundierende Ionenart
AgCl	12 500	22 000	Ag ⁺
AgBr	10 600	20 600	Ag ⁺
β AgJ	10 000	19 100	Ag ⁺
γ CuBr	12 000	35 000	Cu ⁺

Die *normalen Salze* sind dadurch gekennzeichnet, daß bei ihnen für Fremd- oder Eigenionendiffusion⁴ die DUSHMANSche Beziehung (2) (Ziff. 15) brauchbar

¹ H. REINHOLD, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 171, S. 181. 1928; ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 141, S. 137. 1929; (B) Bd. 11, S. 321. 1931; ZS. f. Elektrochem. Bd. 35, S. 617. 1929; H. REINHOLD u. R. SCHULZ, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 164, S. 241. 1933; H. REINHOLD u. A. BLACHNY, ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 290. 1933; H. REINHOLD, ebenda Bd. 39, S. 555. 1933.

² Theorie: C. WAGNER, Ann. d. Phys. Bd. 3, S. 629. 1929; Bd. 6, S. 370. 1930.

* Die E Konstanten konnten (Selbstdiffusion!) nicht durch Diffusionsmessungen ermittelt werden, sondern wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit (Ziff. 18) bestimmt.

³ H. REINHOLD, ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 555. 1933, Tabelle 1 auf S. 558.

⁴ H. REINHOLD, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 11, S. 321. 1931, Tabelle 3 und 4 auf S. 338.

⁵ H. REINHOLD, ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 555. 1933, Tabelle 4 auf S. 560.

ist, so daß hier unbedenklich Gitterdiffusion angenommen werden darf. Der Umstand, daß die Überführungswärmen \bar{E} kleiner als die Ablösungsenergien E herauskommen, legt es nahe¹, die ersteren dem Übergang der wanderungsfähigen Ionen von Gitterplätzen auf Zwischengitterplätze zuzuordnen ($\bar{E} \sim E/2$; Ziff. 15 β) und die Differenzen $E - \bar{E}$ der Fortbewegung von Zwischengitterplatz zu Zwischengitterplatz ($E - \bar{E} \sim E''/2$; Ziff. 15 β); ein reiner Plätzetauschmechanismus ohne Ladungstransport (Ziff. 15 α) ist jedenfalls bereits durch die Tatsache ausgeschlossen, daß der Ionendiffusion hier überall auch Ionenleitung (Ziff. 18) entspricht.

Anormale Salze sind zunächst die Hochtemperaturmodifikationen der polymorphen Silber- und Kupfersalze: α -AgJ, α -Ag₂S, α -Ag₂Se, α -Ag₂Te, α -CuJ, α -Cu₂S. Ihre Fremd- und Eigenionendiffusionen² sind durch die größten überhaupt bekannten Diffusionskoeffizienten fester Stoffe gekennzeichnet, besitzen abnorm kleine „Ablösungsarbeiten“ und „Aktionskonstanten“ (Tab. 14) und stehen mit der DUSHMANSchen Beziehung in Widerspruch. Entweder liegt hier keine reine Gitterdiffusion vor oder ein prinzipiell andersartiger Diffusionsmechanismus als bei den übrigen Stoffen³; bemerkt sei, daß die genannten Hochtemperaturmodifikationen verwickelte und darum noch ungedeutete Gitterinterferenzen zeigen. — Thermoelektrisch anormal verhalten sich ferner die zweiwertigen Bleihalogenide. Die Selbstdiffusion der Bleiionen wurde oben als einwandfreie Gitterdiffusion erkannt (Tab. 9), so daß die Anomalie mit der gleichzeitig vorhandenen Halogenionendiffusion zusammenhängen dürfte.

Tabelle 14. Fremddiffusion in den anormalen Ag- und Cu-Salzen.

Diffusionssystem	Diffundierende Teilchenart	Temperaturbereich der Messungen in Centigraden	„Ablösungsarbeit“ B in Kelvingraden	„Aktionskonstante“ A in $\text{cm}^2 \text{d}^{-1}$
AgJ \rightarrow α -CuJ	Ag ⁺	414–510	3380	388
LiJ \rightarrow α -AgJ	Li ⁺	200–380	2285	50,5
CuJ \rightarrow α -AgJ	Cu ⁺	181–471	1128	14,1
Cu ₂ S \rightleftharpoons α -Ag ₂ S	Cu ⁺	190–713	1590	10,1
Cu ₂ Se \rightarrow α -Ag ₂ Se	Cu ⁺	148–400	1472	13,4
Cu ₂ Te \rightarrow α -Ag ₂ Te	Cu ⁺	155–405	1332	3,33
Ag ₂ S \rightarrow α -Cu ₂ S	Ag ⁺	223–919	2285	28,3
Ag ₂ Se \rightarrow α -Ag ₂ S	Se ²⁻	571–694	10120	14,8

18. Ionenleitung. Wenn die Selbstdiffusion eines festen Stoffes auf Ionenwanderung beruht (Ziff. 15 β), wird beim Anlegen eines elektrischen Feldes eine entsprechende spezifische Ionenleitfähigkeit κ auftreten, die nach den Beziehungen (3) bzw. (5) von Ziff. 15 mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten der Ionen verknüpft ist. Sofern tatsächlich reines Ionenleitvermögen vorliegt, hat sich der theoretisch geforderte Zusammenhang größenordnungsmäßig gut bestätigt erwiesen⁴; das Leitvermögen zeigt sich überraschenderweise allerdings mehrfach größer, als aus den Fremddiffusionsdaten gefolgert wird, und zwar um einen temperaturunabhängigen Faktor, der eine Steigerung bis um 60% ergeben

¹ Siehe Fußnote 5, S. 875.

² Vgl. etwa W. JOST, l. c.; A. L. NEUMANN, l. c.

³ A. SMEKAL, ZS. f. phys. Chem. Bodenstein Festband 1931, S. 443, § 4.

⁴ G. V. HEVESY u. G. RIENÄCKER, l. c.; C. TUBANDT, H. REINHOLD u. W. JOST, ZS. f. phys. Chem. Bd. 129, S. 69. 1927; W. SEITH, Freiburger Ber. Bd. 30, S. 1. 1930; H. REINHOLD u. R. SCHULZ, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 164, S. 241. 1933. — Anwendungen dieser größenordnungsmäßigen Übereinstimmung auf Konstitutionsprobleme verwickelterer Kristallgitter in höheren Temperaturen bei W. JANDER, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 192, S. 286 u. 295. 1930; Bd. 199, S. 165 u. 306. 1931.

kann. Ob hieran prinzipielle Mängel der Fremddiffusionsmethodik¹ oder geringe Strukturempfindlichkeiten der geprüften und als strukturunempfindlich betrachteten Diffusions- bzw. Leitfähigkeitsvorgänge beteiligt sind, ist noch ungewiß. Jedenfalls stimmen die Temperaturkoeffizienten von Diffusion und Leitvermögen und damit auch deren „Ablösungsarbeiten“ miteinander überein².

A. Die Mehrzahl dieser Messungen betrifft die *anormalen* festen Salze der Tabelle 14. Ihre Ionenleitfähigkeit beruht auf Kationenwanderung, die Anionen besitzen keinen meßbaren Leitungsanteil. Die Temperaturabhängigkeit der Leitvermögen ist durch die einfache Exponentialformel $\kappa = A e^{-B/T}$ darstellbar, deren Konstante in Tabelle 15 angegeben sind. Es handelt sich um die bestleitenden unter allen Festkörpern, die Leitvermögen sind am Schmelzpunkt von der Größenordnung der Leitvermögen im geschmolzenen Zustande, wobei die letzteren bei AgJ, CuBr und AlCl₃ vom Festkörperleitvermögen sogar merklich übertroffen werden. Nach Messungen an α -AgJ liegt hier jedenfalls kein Oberflächenleitvermögen vor³.

Tabelle 15. Leitfähigkeitskonstanten anormaler fester Salze.

Salz	Diffundierende Teilchenart	Existenzbereich in Centigraden	„Ablösungsarbeit“ B in Kelvingraden	„Aktionskonstante“ A in $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
α -AgJ	Ag ⁺	145–552	593	5,48
α -CuJ	Cu ⁺	440–602	2300	24,9
α -CuBr	Cu ⁺	470–488	495	2500
β -CuBr	Cu ⁺	391–470	2900	114
α -Ag ₂ S	Ag ⁺	179–836	590?	135?

Wie bei den Fremddiffusionsdaten der Tabelle 14 fallen die ungewöhnlich niedrigen Ablösungsarbeiten auf, die bei AgJ und CuBr jedenfalls kleiner als die Schmelzwärmen sind⁴. Das α -Ag₂S zeigt im reinen Zustande einen die Ionenleitung erheblich übertreffenden elektronischen Leitungsanteil (Ziff. 19), der durch Schwefelüberschuß weitgehend unterdrückt werden kann⁵; ähnliche Effekte liegen bei α -Ag₂Se und α -Ag₂Te vor⁶, für die übrigen anormalen Salze sind, wenn überhaupt, wesentlich geringere Veränderungen zu erwarten. Die gesamte Stoffgruppe darf wegen ihrer ungeklärten Anomalien aus der weiteren Darstellung ausgeschaltet bleiben.

B. Die *normalen* festen Salze haben bei tieferen Temperaturen keine Umwandlungspunkte, so daß hier Leitfähigkeitsmessungen grundsätzlich bis zu be-

¹ Der Fall des PbJ₂, wo allein bisher ein Vergleich mit Selbstdiffusionsmessungen (Tab. 9, Ziff. 17) möglich ist (W. SEITH, l. c.), wird durch die Abhängigkeit von Selbstdiffusion und Leitfähigkeit von der kristallographischen Richtung dieser Vorgänge verwickelt (W. SEITH, ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 538. 1933).

² Das vollkommenste Beispiel hierfür betrifft das PbJ₂, wo die aus der Selbstdiffusion berechnete Ablösungsarbeit mit der aus dem Kationenanteil des Leitvermögens ermittelten innerhalb der Fehlergrenzen identisch ist. Bei kleinen Ablösungsarbeiten ist wesentlich darauf zu achten, daß nach (3) bzw. (5) (Ziff. 15) κ und D/T (nicht D) übereinstimmende „Ablösungsarbeiten“ haben. So erhält man etwa für die Fremddiffusion von Cu in α -AgJ aus D/T die „Ablösungsarbeit“ 610, was von dem in Tabelle 14 aus D berechneten Werte 1128 erheblich abweicht, dagegen mit dem aus dem Leitvermögen ermittelten Werte 593 (Tab. 15) gut zusammenstimmt.

³ O. BLÜH u. W. JOST, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 1, S. 270. 1928.

⁴ Vgl. A. SMEKAL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 5, S. 60. 1929, § 8. Dies würde einen Widerspruch mit der BRAUNBEKSKEN Schmelztheorie darstellen (Kap. 4 [BORN-GÖPPERT-MAYER], Ziff. 34, S. 693ff.), nach der die Ablösungsarbeit im allgemeinen ein Mehrfaches der Schmelzwärme sein muß.

⁵ Siehe C. WAGNER, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 21, S. 42. 1933; C. TUBANDT, ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 500. 1933, § 6, daselbst weitere Literatur.

⁶ C. TUBANDT, l. c.; C. TUBANDT, H. REINHOLD u. A. L. NEUMANN, ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 227. 1933.

liebig tiefen Temperaturen herab möglich sind, zu viel tieferen Temperaturen, als sie für Diffusionsversuche bisher zugänglich sind. *Die Temperaturabhängigkeit des Ionenleitvermögens besitzt dann in allen ausreichend untersuchten Fällen einen übereinstimmenden, in Tieftemperatur jedoch qualitativ andersartigen Verlauf als nach den Diffusionseigenschaften in Hochtemperatur.* Dieser Verlauf ist in Abb. 24 schematisch wiedergegeben, wobei der Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit κ in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur T aufgetragen ist¹. Die Leitfähigkeitskurve besteht im wesentlichen aus zwei verschiedenen geneigten Geradenstücken², die indes durch einen Übergangsbogen miteinander verbunden sind. Eine abschnittsweise Darstellung durch selbständige Exponentialglieder $Ae^{-B/T}$ ² kommt also nicht in Betracht, vielmehr hat sich ein *mindestens zweigliedriger Summenausdruck* von der Form

$$\kappa = A_I e^{-B_I/T} + A_{II} e^{-B_{II}/T} (+ \dots) \quad (1)$$

mit

$$A_I < A_{II}, \quad B_I < B_{II} \quad (1a)$$

bewährt³. Das Gebiet I des „Tieftemperatur-Leitvermögens“ zeigt grundsätzlich andersartige Leitungseigenschaften als das Gebiet II des „Hochtemperatur-Leitvermögens“³.

I. Das Tieftemperatur-Leitvermögen ist stark strukturempfindlich, was darin zum Ausdruck kommt, daß die „Aktionskonstante“ A_I allein oder auch zugleich mit der „Ablösungsarbeit“ B_I veränderlich ist für Kristalle verschiedener Reinheit und mechanischer Vollkommenheit⁴. Bei der Gleichspannung V sinkt die Leitfähigkeit in tieferen Temperaturen mit der Zeit zu einem stationären Endwert, dem *Dauerleitvermögen* κ_d ab, wobei im Kristall eine *Gegenspannung* P mit dem stationären Dauerwert P_d ausgebildet wird⁵, die bei genügend reinen Kristallen eine merklich gleichmäßige räumliche Verteilung be-

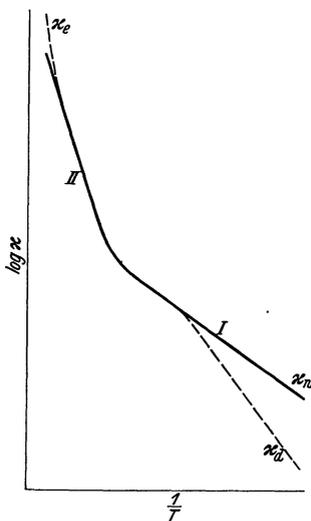


Abb. 24. Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Eigenleitvermögens κ normaler Salzkristalle mit reiner Ionenleitung.

I Tieftemperaturgebiet, II Hochtemperaturgebiet. κ_0 wahres Leitvermögen, κ_d Dauerleitvermögen, κ_e Anstieg durch Mitleitung eutektischer Schmelzen bei unreinem Kristallmaterial.

¹ Die erste derartige Kurve ist bei D. v. SEELEN (ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 125. 1924, Abb. 9) auf Grund von Messungen an Steinsalz gezeichnet worden.

² T. E. PHIPPS, W. D. LANSING u. T. G. COOKE, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 48, S. 112. 1926; T. E. PHIPPS u. E. G. PARTRIDGE, ebenda Bd. 51, S. 1331. 1929; D. G. GINNINGS u. T. E. PHIPPS, ebenda Bd. 52, S. 1340. 1930 (Li-, Na- und K-Halogenide); ähnlich verfährt für den Hochtemperaturbereich der Alkali-, Silber- und Thalliumhalogenide W. LEHFELDT, ZS. f. Phys. Bd. 85, S. 717. 1933.

³ A. SMEKAL, Como-Kongreßakten Bd. 1, S. 181. 1927; Bologna 1928; ZS. f. techn. Phys. Bd. 8, S. 561. 1927; ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 472. 1928; ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 5, S. 60. 1929; ebenda Bodenstein-Festband 1931, S. 443; ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 542. 1933.

⁴ A. SMEKAL, l. c. Die ersten Feststellungen stammen von G. FOUSSEREAU (Ann. chim. phys. Bd. 6, S. 5. 1885) und G. v. HEVESY (ZS. f. Phys. Bd. 10, S. 80. 1922); s. ferner A. SMEKAL, ebenda Bd. 36, S. 288. 1926; G. v. HEVESY, ebenda Bd. 36, S. 481. 1926; F. QUITTNER u. A. SMEKAL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 3, S. 162. 1929; F. QUITTNER, ZS. f. Phys. Bd. 68, S. 796. 1931; Z. GYULAI, ebenda Bd. 51, S. 378. 1928; Bd. 78, S. 630. 1932; C. A. GOETHALS, Rec. trav. chim. Bd. 49, S. 357. 1930; M. KASSEL, Dissert. Halle 1933; H. SCHNELLE, ZS. f. Phys. 1934.

⁵ S. W. RICHARDSON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 92, S. 41 u. 101. 1916; Bd. 107, S. 101. 1925; A. JOFFÉ, Ann. d. Phys. Bd. 72, S. 461. 1923.

sitzt¹. Durch Messung der Gegenspannung P_d^2 kann aus dem Dauerstrom I_d und der angelegten Spannung V das „wahre“ Leitvermögen $\kappa_w = I_d/(V - P_d)$ abgeleitet werden³, das dem exakt nicht bestimmbareren Einsatzleitvermögen gleichzusetzen ist. Das wahre spezifische Leitvermögen κ_w entspricht in der Darstellung der Abb. 24 der geradlinigen Fortsetzung des gegenspannungsfreien Tieftemperatur-Leitvermögens. Wie dieses sind auch *Gegenspannungsbildung und Dauerleitvermögen strukturempfindlich*⁴. Bei Anwendung hoher Feldstärken treten sowohl für das wahre wie das Dauerleitvermögen *Abweichungen vom OHM'schen Gesetze* auf, wobei das formal berechnete spezifische Leitvermögen mit der Feldstärke ansteigt⁵.

II. Das Hochtemperatur-Leitvermögen ist strukturunempfindlich; es besitzt nach bisheriger Erfahrung jedenfalls keine stärkeren Verschiedenheiten als sie nach (1) durch die Mitwirkung des strukturempfindlichen Leitfähigkeitsanteils $A_I e^{-B_I/T}$ bedingt werden. Die Strukturunempfindlichkeit betrifft also wesentlich den Leitfähigkeitsanteil $A_{II} e^{-B_{II}/T}$ einer zweigliedrigen Formel (1) und äußert sich in der Unveränderlichkeit von A_{II} und B_{II} , die somit bestimmte Konstante des Kristallmateriales darstellen⁶. Bei verunreinigten Kristallen kann das Temperaturgebiet in der Nachbarschaft des Schmelzpunktes einen strukturempfindlichen Anstieg κ_e (Abb. 24) aufweisen, der auf die Mitwirkung fühlbarer Mengen von eutektischen Schmelzen zurückzuführen ist. *Im Gebiet des Hochtemperatur-Leitvermögens treten weder Gegenspannungen noch Abweichungen vom OHM'schen Gesetze auf.*

Der geknickte Verlauf der Leitfähigkeitskurve (Abb. 24) bzw. die Zwei- oder Mehrgliedrigkeit der Darstellung (1) sind durch die Annahme zu deuten, daß am Leitvermögen *mindestens zwei verschiedene Arten von wanderungsfähigen Teilchen* mitwirken (Ziff. 15). Da die Salze aus mindestens zwei chemisch verschiedenen Ionenarten aufgebaut sind, könnten es grundsätzlich *chemisch verschiedene Teilchen* sein⁷, wobei die Teilchenart mit der kleineren Ablösungsarbeit B_I irgendwie durch eine besondere Strukturempfindlichkeit⁸ und Neigung zur Gegenspannungsbildung gekennzeichnet sein müßte. Andererseits liegt jede chemische Ionenart im Kristall in zwei verschiedenen Bindungsarten vor, in

¹ D. v. SEELN, l. c.; J. GINGOLD, ZS. f. Phys. Bd. 50, S. 633. 1928; F. QUITTNER, ebenda Bd. 56, S. 597. 1929; A. SMEKAL, ebenda Bd. 56, S. 579. 1929. Ausführliche Untersuchungen insbesondere über inhomogene Gegenspannungen bei A. JOFFÉ, l. c.; A. JOFFÉ, D. ROJANSKY, K. SINELNIKOV, ZS. f. Phys. Bd. 66, S. 143. 1930; B. HOCHBERG u. V. JOFFÉ, ebenda Bd. 66, S. 172. 1930; Sow. Phys. ZS. Bd. 1, S. 237. 1932. Die theoretischen Untersuchungen von W. O. SCHUMANN (ZS. f. Phys. Bd. 79, S. 532. 1932; Ann. d. Phys. Bd. 15, S. 843. 1932; ZS. f. techn. Phys. Bd. 14, S. 23. 1933; Arch. f. Elektrot. Bd. 27, S. 155 u. 241. 1933) und G. JAFFÉ (Ann. d. Phys. Bd. 16, S. 217 u. 249. 1933) beziehen sich im wesentlichen auf den Fall solcher inhomogener Gegenspannungen. Siehe auch K. F. HERZFELD, Phys. Rev. Bd. 34, S. 791. 1929.

² O. BERAN u. F. QUITTNER, ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 760. 1930; die älteren Verfahren bei A. JOFFÉ (l. c.), K. SINJELNIKOFF und A. WALTHER (ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 793. 1927), A. JOFFÉ (ebenda Bd. 48, S. 288. 1928) sind grundsätzlich mangelhaft; vgl. auch H. SCHILLER, ebenda Bd. 42, S. 246. 1927; Bd. 50, S. 577. 1928.

³ Siehe Fußnote 5, S. 878.

⁴ A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 31, S. 809. 1930; F. QUITTNER, ZS. f. Phys. Bd. 68, S. 796. 1931; M. KASSEL, Dissert. Halle 1933.

⁵ Entdeckt von H. H. POOLE, Phil. Mag. Bd. 32, S. 112. 1916; Bd. 34, S. 195. 1917; Bd. 42, S. 488. 1921; ferner H. SCHILLER, Ann. d. Phys. Bd. 81, S. 32. 1926; Bd. 83, S. 137. 1927; F. QUITTNER, ZS. f. Phys. Bd. 56, S. 597. 1929; O. BERAN u. F. QUITTNER, l. c.; O. BERAN, Wiener Ber. (2a) Bd. 139, S. 393. 1930; B. HOCHBERG, ZS. f. Phys. Bd. 70, S. 635. 1931; Bd. 77, S. 547. 1932; F. QUITTNER, ebenda Bd. 74, S. 344. 1932. Das Querleitvermögen zum Felde bleibt nach W. HUBMANN (ebenda Bd. 80, S. 252. 1933) unverändert.

⁶ A. SMEKAL, l. c. Anm. 3, S. 878; neuerdings auch W. LEHFELDT, l. c.

⁷ T. E. PHIPPS, W. D. LANSING u. T. G. COOKE, l. c.

⁸ Vgl. z. B. W. SEITH, ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 538. 1933.

großer Menge als *Gitterbausteine*, zu einem geringen Bruchteil, (10^{-4} bis 10^{-6}) als *Fehlbausteine* (Ziff. 11, 13). Die Fehlbausteine sind leichter abtrennbar, ihre Menge ist strukturempfindlich und ihre Wanderungsfähigkeit allenfalls auf die Kristallbaufehler beschränkt, so daß zeitliche Stromänderungen und damit zusammenhängende Gegenspannungsbildung möglich sind (Ziff. 15 δ). Nach dieser Auffassung *beruhen die strukturempfindlichen Tieftemperatur-Leitvermögen grundsätzlich auf Wanderungsvorgängen in Kristallbaufehlern*¹; chemisch verschiedene Teilchenarten könnten danach grundsätzlich sowohl im strukturempfindlichen wie im strukturunempfindlichen Leitfähigkeitsanteil vertreten sein, was durch die Ergebnisse von Überführungsmessungen besonders zu überprüfen ist². Neben dem strukturempfindlichen und dem strukturunempfindlichen Anteil der *Eigenleitfähigkeit* können bei stark verunreinigtem Kristallmaterial auch noch Anteile von *Fremdleitung* durch Beimengungionen auftreten; hiervon wird jedoch im folgenden abgesehen.

α) *Unipolare feste Ionenleiter*. Meßbare Wanderung einer einzigen Ionenart ist für die *normalen* Salze AgCl, AgBr, β -AgJ, CuCl und γ -CuBr (vgl. Tab. 13,

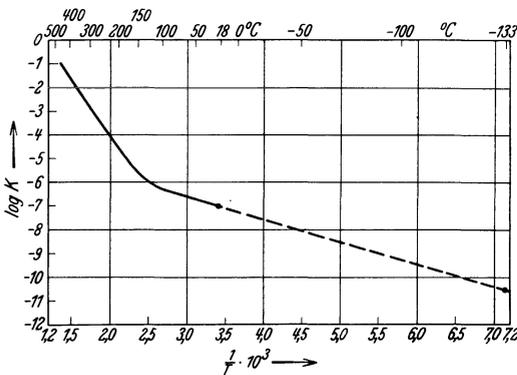


Abb. 25. Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens von festem Silberchlorid nach Messungen von TUBANDT sowie VÖLKL (ausgezogene Kurve) und zwei Meßpunkten von v. HEVESY. Reine Kationenleitung.

Ziff. 17) von TUBANDT und Mitarbeitern bis zu Zimmertemperatur herab festgestellt, in beschränkteren Temperaturgebieten auch für die anormalen Bleisalze PbCl₂, PbBr₂ (Ziff. 17) sowie PbF₂ und die entsprechenden Bariumhalogenide³. Aus den Selbstdiffusionsmessungen an PbCl₂ (Tab. 9, Ziff. 17 A) folgt, daß der Anteil der Pb⁺⁺-Ionen am Leitvermögen unmeßbar klein ist und daher mindestens bis zur Zimmertemperatur herab praktisch alleinige Anionenwanderung besteht.

Trotz ihrer Unipolarität zeigen AgCl, AgBr und PbCl₂ die in Abb. 24 dargestellte Temperaturabhängigkeit, wobei für das *Tieftemperatur-Leitvermögen Strukturempfindlichkeit und Gegenspannungsbildung nachgewiesen sind*⁴. Eine tatsächliche Leitfähigkeitskurve des Kationenleiters AgCl zeigt Abb. 25⁵; die Richtungsänderung tritt zwischen 180 und 100° ein, und der Gesamtverlauf folgt der Beziehung⁶

$$\kappa_{\text{AgCl}} = 0,00015 \cdot e^{-2160/T} + 3,2 \cdot 10^5 \cdot e^{-11060/T} \quad (2)$$

strukturempfindlich strukturunempfindlich

¹ A. SMEKAL, l. c. Anm. 3, S. 878.

² Zuerst bei A. SMEKAL, ZS. f. techn. Phys. Bd. 8, S. 561. 1927.

³ Vg. C. TUBANDT, Leitfähigkeit und Überführungszahlen in festen Elektrolyten. Handb. der Experimentalphysik Bd. XII, 1. Teil. Leipzig 1932. Auf diese Darstellung möge für das Folgende bezüglich aller nicht besonders belegten Literaturstellen verwiesen werden.

⁴ Siehe W. LEHFELDT, ZS. f. Phys. Bd. 85, S. 717. 1933, Abb. 4 und 7. Für AgBr war die Strukturempfindlichkeit bereits von F. C. TOY und G. B. HARRISON [Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 127, S. 613 u. 625. 1930] nachgewiesen (0 bis -100°).

⁵ Die Messungen stammen von C. TUBANDT u. Mitarbeitern (l. c. [450-200°]); A. VÖLKL, Ann. d. Phys. Bd. 14, S. 193. 1932, § 6, Abb. 11 auf S. 213 (250-10°); G. v. HEVESY, ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 463. 1928, Tabelle 1 (+18 und -133°). Weitere Angaben bei K. HECHT, ZS. f. Phys. Bd. 77, S. 235. 1932 (S. 237 für -186°); W. LEHFELDT, l. c., Abb. 4 (+450 bis -80°).

⁶ A. SMEKAL, ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 542. 1933.

Innerhalb 1% oder noch weniger — der Genauigkeit der Überführungsmessungen — beruht daher sowohl das strukturunempfindliche wie das strukturempfindliche Exponentialglied auf Ag^+ -Wanderung, so daß die Verschiedenheit der Ablösungsarbeiten beider Glieder auf den Unterschied der Ag-Ionenbindung im Gitter und in Kristallbaufehlern zurückzuführen ist¹. Die Lage der Kurvenknicke bei AgBr (-20°) und PbCl_2 (-60°) spricht für das Bestehen gleicher Verhältnisse wie beim AgCl ², zumal kein Fall bekannt und auch schwerlich denkbar ist, wo ein unipolarer Leiter in tieferen Temperaturen Bipolarität zeigt. Die bei normalen Salzen für Gitterdiffusion bewährte (Ziff. 17) DUSHMANSche Beziehung (2) (Ziff. 15) trifft für die strukturunempfindlichen Exponentialglieder der Leitfähigkeitsformeln von AgCl und AgBr mit ausreichender Annäherung zu, womit die Zuordnung dieser Terme zu Gittervorgängen noch eine selbstständige zahlenmäßige Rechtfertigung erhält. Bei den Thalliumhalogeniden TlCl (0°) und TlBr (70°) sind unterhalb der Kurvenknicke ebenfalls Strukturempfindlichkeit und Gegenspannungsbildung nachgewiesen³; wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Silbersalzen wird auch hier Kationenwanderung in beiden Kurventeilen anzunehmen sein.

β) Bipolare feste Ionenleiter. Für die Leitfähigkeitskurven der Alkalihalogenidkristalle⁴

ist als typisches und meistuntersuchtes Beispiel in Abb. 26 der Fall des Steinsalzes⁵ wiedergegeben. Die Strukturempfindlichkeit des Tieftemperatur-Leitvermögens ist hier durch den abweichenden Verlauf der Messungen an verschiedenen

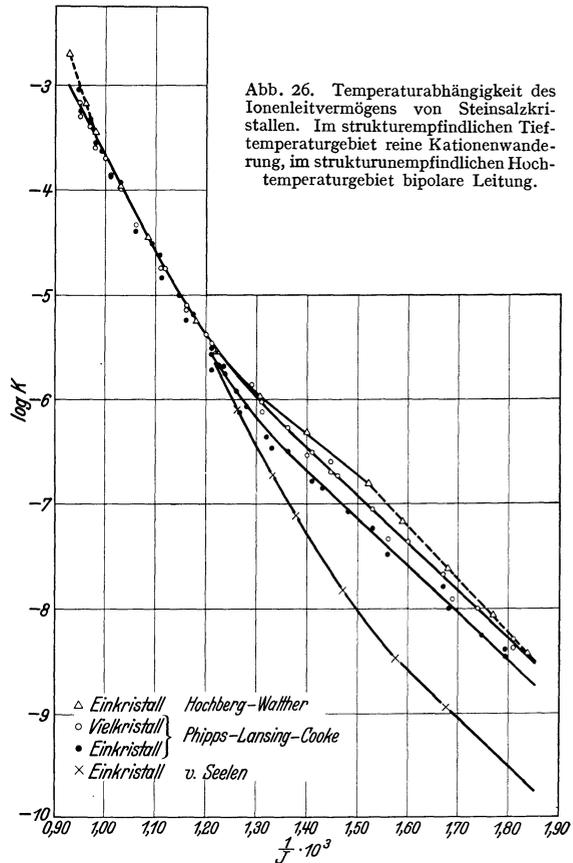


Abb. 26. Temperaturabhängigkeit des Ionenleitvermögens von Steinsalzkristallen. Im strukturempfindlichen Tieftemperaturgebiet reine Kationenwanderung, im strukturunempfindlichen Hochtemperaturgebiet bipolare Leitung.

¹ A. SMEKAL, I. c., Anm. 3, S. 878.

² Für das Hochtemperaturleitvermögen des PbCl_2 war früher Strukturempfindlichkeit angenommen worden (A. SMEKAL, ZS. f. Phys. Bd. 58, S. 322. 1929), was auch weiterhin noch der genaueren Überprüfung bedarf; doch ist es denkbar, daß die bisher diesbezüglich gedeuteten Erscheinungen mit einer ähnlichen kristallographischen Richtungsabhängigkeit der Anionenwanderung zusammenhängen, wie sie von W. SEITH (ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 538. 1933) für das PbJ_2 gefunden wurde. Die von Z. GYULAI (ZS. f. Phys. Bd. 67, S. 812. 1934) erhaltene Beeinflussung des Hochtemperatur-Leitvermögens durch KCl -Zusatz muß wegen der Möglichkeit von Mischkristall- oder Verbindungsbildung mit dem Grundmaterial nicht notwendig auf echte Strukturempfindlichkeit hindeuten.

³ Siehe Fußnote 4, S. 880.

⁴ T. E. PHIPPS u. Mitarbeiter, I. c., Anm. 2, S. 878. W. LEHFELDT, I. c.

⁵ Die Messungen stammen von D. V. SEELEN, ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 425. 1924; T. E. PHIPPS, W. D. LANSING u. T. G. COOKE, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 48, S. 112. 1926; B. HOCHBERG u. A. WALTHER, ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 392. 1930.

Einkristallen gekennzeichnet; durch die mit angeführte Vielkristallkurve wird der fördernde Einfluß innerer Grenzflächen auf dieses Leitvermögen noch besonders belegt. Für die drei unteren Kurven der Abb. 26 gilt die Darstellung¹

$$\kappa_{\text{NaCl}} = A_I \cdot e^{-10300/T} + 3,5 \cdot 10^6 \cdot e^{-23600/T} \quad (A_I = 0,055, 0,42, 0,62), \quad (3)$$

strukturempfindlich strukturunempfindlich

so daß die Strukturempfindlichkeit hier ausschließlich die „Aktionskonstante“ A_I betrifft; für die oberste Kurve zeigt auch B_I einen veränderten Wert (8740)². Nach aufeinanderfolgenden Erwärmungen des gleichen Kristalls auf zunehmende Temperaturstufen („Tempern“) nimmt das Tieftemperatur-Leitvermögen dauernd zu (Abb. 27), wobei für das gegenspannungsfreie wahre Leitvermögen κ_w (Abb. 24) zunächst nur A_I ansteigt und B_I unverändert bleibt³. Auf ultramikroskopischem

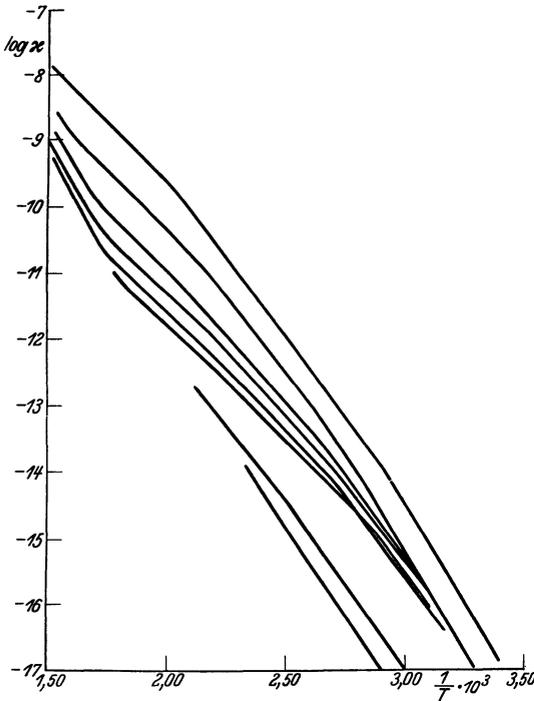


Abb. 27. Änderung der Temperaturabhängigkeit des strukturempfindlichen Tieftemperatur-Leitvermögens κ_d eines Steinsalzkristalls aus Staßfurt durch aufeinanderfolgende, je 10stündige Wärmebehandlungen bei 160° C (unterste Kurve), 200, 300, 400, 500, 600, 700 und 780° C (oberste Kurve). (M. KASSEL.)

und photochemischem Wege ist festgestellt, daß eine derartige Wärmebehandlung eine Vermehrung und schließliche Verkleinerung der Kristallbaufehler zur Folge hat (Ziff. 12B). Die Zunahme der „Aktionskonstante“ A_I , die der Anzahl der hier wandernden Ionen proportional sein muß, erfolgt also zugleich mit der anderweitig nachgewiesenen Zunahme der fehlgebundenen Eigenbausteine des Kristallmaterials, wobei der Wanderungsmechanismus (B_I konstant) unverändert bleibt. Nach Wärmebehandlung bei Temperaturen, die merklich über dem Tieftemperaturbereich gelegen sind, nimmt neben A_I nunmehr auch B_I langsam zu, was offenbar den anderweitig nachgewiesenen Baufehleränderungen (Ziff. 12B) zugeordnet werden kann. Die Ausbildung der Gegenspannungen des gleichen Kristalls und ihre Temperaturabhängigkeit sind in Abb. 28 wiedergegeben³. Die Gegenspannungen steigen mit der Vermehrung und Verkleinerung der Kristallbaufehler an, wie das für die Vermehrung der Hemmnisse für Ionenwanderung in Kristallbaufehlern vorauszusehen ist (Ziff. 15 δ). Man hat in diesen Ergebnissen nicht nur einen Beweis für die Strukturempfindlichkeit der Tieftemperatur-Ionenleitung am gleichen Kristallsexemplar, sondern auch für den unmittelbaren Zusammenhang der zugehörigen Ionenwanderungsvorgänge mit direkt nachgewiesenen Kristallbaufehlern und ihre Veränderungen.

¹ A. SMEKAL, ZS. f. techn. Phys. Bd. 8, S. 561. 1927, § 6. Für eine Vielkristallmeßreihe von G. TAMMANN und G. VESZI (ZS. f. anorg. Chem. Bd. 150, S. 355. 1926) ist sogar $A_I = 0,8$.

² B. HOCHBERG und A. WALTHER geben (l. c.) für B_I einen anderen Wert (10500), der jedoch ohne Rücksicht auf die Gegenspannungsbildung bei tieferen Temperaturen (gestricheltes Kurvenstück in Abb. 26) berechnet ist; ebenso für B_{II} (30400), den sie unter Mitnahme der eutektischen Zusatzleitung in Hochtemperatur (zweites gestricheltes Kurvenstück in Abb. 26) erhalten haben.

³ M. KASSEL, Dissert. Halle 1933; A. SMEKAL, ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 542. 1933.

zu einer befriedigenden Wiedergabe dieser Messungen (gestrichelte *Kurve* für Meßreihe I in Abb. 29). Das strukturunempfindliche Glied der Leitfähigkeitsformel (3) spaltet dabei in *zwei* Exponentialglieder auf mit sehr ähnlichen *A*- und *B*-Konstanten¹, so daß diese nicht sehr scharf bestimmbar sind; die Konstanten des Anionenterms scheinen gleich oder etwas größer zu sein als jene des Kationenterms². Die gleichen Folgerungen ergeben sich aus Überführungsmessungen für KCl.

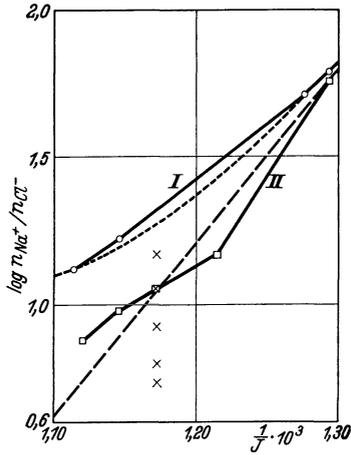


Abb. 29. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Überführungszahlen von Anion und Kation im Gebiete des Hochtemperatur-Leitvermögens von Steinsalz nach Messungen von TUBANDT, REINHOLD und LIEBOLD. I, II: Meßreihen an zwei verschiedenen Vielkristall-Pastillen; Kreuze: Meßpunkte an verschiedenen natürlichen Kristallen aus Staßfurt bei 580°C. Gestrichelte *Gerade*: theoretischer Verlauf nach Gleichung (3) und (4) für die regelmäßige Meßreihe I; gestrichelte *Kurve*: berechneter Verlauf für Meßreihe I nach Gleichung (5).

Der *Kationenanteil* des Gesamtleitvermögens von NaCl oder KCl besitzt danach die gleiche zweigliedrige Form wie das Gesamtleitvermögen (2) des reinen Kationenleiters AgCl. Ob Gleiches auch für den *Anionenanteil* der Alkalihalogenid-Leitvermögen gilt³ oder ob hier *grundsätzlich nur ein strukturunempfindlicher Beitrag* in Betracht kommt, dürfte von der Möglichkeit einer wechselseitigen Koppelung von Kationen- und Anionenwanderung im Kristallgitter abhängen¹. Jedenfalls besteht für den *Kationenanteil* die gleiche Sachlage wie bei den unipolaren Leitern, daß *für die gleiche chemische Ionenart zwei verschiedene „Ablösungsarbeiten“ auftreten, von denen die eine der Gitterwanderung, die andere der Wanderung in Kristallbaufehlern zugehört.*

Die Leitfähigkeitskonstanten der besprochenen normalen Ionenleiter sind in Tabelle 16 zusammengestellt. Hiervon sind die Daten der strukturunempfindlichen Leitungsanteile als Konstante der betreffenden Kristallgitter anzusehen. Tabelle 17 enthält die Leitfähigkeitskonstanten der strukturempfindlichen und strukturunempfindlichen Leitungsanteile einer Anzahl von Alkalihalogeniden; besonders die „Ablösungsarbeiten“ zeigen einen systematischen Gang mit den Ionenradien bzw. Gitterabständen⁴. Die Bevorzugung der Kationenwanderung kann auf die Verschiedenheit der Polarisierungseigenschaften von Kationen und Anionen zurückgeführt werden⁵ infolge des Einflusses der ersteren auf die Größe

¹ Die Ähnlichkeit der *A*- und *B*-Konstanten für die Kationen- und Anionenwanderung *im Kristallgitter* spricht für eine wechselseitige Koppelung, wie sie etwa durch eine mit der Kationenwanderung zusammenhängende „Lückenwanderung“ (Ziff. 15β) möglich wäre, die hier einer Anionenwanderung äquivalent sein würde. Trifft dies zu, dann kommt eine „Anionenwanderung“ ähnlicher Art für die Wandlungsvorgänge in den Kristallbaufehlern nicht notwendig in Betracht, da Lückenwanderung dort nicht vorzukommen braucht (Ziff. 15δ). — Unipolare *Gitterionenleitung* müßte dann durch praktisch unmerkliche „Lückenwanderung“ gekennzeichnet sein. Zu Letzterem auch C. WAGNER, ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 542. 1933.

² Siehe Fußnote 3, S. 883.

³ Eine unter dieser Voraussetzung versuchte Abschätzung der Leitfähigkeitskonstanten eines strukturempfindlichen Anionengliedes bei A. SMEKAL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 5, S. 60. 1929, § 2, Tabelle 3.

⁴ W. LEHFELD (l. c.) findet für die von ihm etwas abweichend ermittelten „Ablösungsarbeiten“ der Gitterionenleitung eine monotone Funktion des Verhältnisses Anionenradius durch Gitterkonstante mal Kationenradius.

⁵ A. REIS, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 353. 1927; A. SMEKAL, ZS. f. techn. Phys. Bd. 8, S. 561. 1927; ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 472. 1928; K. FAJANS, ZS. f. Krist. Bd. 66, S. 346. 1928; ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 505. 1928; G. v. HEVESY, ebenda Bd. 34, S. 463. 1928; V. M. GOLDSCHMIDT, ebenda Bd. 34, S. 453. 1928; C. TUBANDT, H. REINHOLD u. G. LIEBOLD, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 197, S. 225. 1931. In diesen Arbeiten wird die Gesamtheit der Leitfähigkeitsdaten fester Stoffe unter diesen Gesichtspunkten diskutiert.

der „Ablösungsarbeiten“ (Ziff. 15 β ; Ziff. 4c, e). Die „Aktionskonstanten“ der Gitterionen sind bemerkenswerterweise sämtlich von der gleichen Größenordnung, ebenso jene der strukturempfindlichen Leitfähigkeitsterme. Für das Verhältnis A_I/A_{II} erhält man zumeist rund 10^{-6} , für alle bisher geprüften Salze ergeben sich als Grenzen etwa 10^{-4} bis 10^{-7} *. Dies entspricht etwa den Konzentrationen der fehlgebundenen Eigenbausteine von Salzkristallen (Ziff. 6; 11 B, D; 13), so daß man versucht hat, A_I/A_{II} als eine elektrische Bestimmung dieser Konzentrationen anzusehen¹.

Tabelle 16. Leitfähigkeitskonstanten der Ionenwanderung in normalen Salzen.

Salz	Diffundierende Ionenart	Strukturempfindliche Wanderung		Strukturunempfindliche Wanderung	
		„Ablösungsarbeit“ B_I in Kelvingraden	„Aktionskonstante“ A_I in $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	„Ablösungsarbeit“ B_{II} in Kelvingraden	„Aktionskonstante“ A_{II} in $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
AgCl	Ag ⁺	z. B. 2160	z. B. 0,00015	11060	$0,32 \cdot 10^6$
AgBr	Ag ⁺	z. B. 2570	z. B. 0,049	10300	$1,5 \cdot 10^6$
NaCl	Na ⁺	z. B. 10300	0,06–0,8	23000	$1,4 \cdot 10^6$
	Cl ⁻	—	—	25700	$3,6 \cdot 10^6$
KCl	K ⁺	z. B. 11620	z. B. 0,15	23600	$1,4 \cdot 10^6$
	Cl ⁻	—	—	25900	$2,1 \cdot 10^6$

Tabelle 17. Konstanten der strukturempfindlichen und der strukturunempfindlichen Leitfähigkeitsanteile von Alkalihalogenidkristallen.

Salz	Strukturempfindliche Ionenleitung		Strukturunempfindliche Ionenleitung	
	„Ablösungsarbeit“ B_I in Kelvingraden	„Aktionskonstante“ A_I in $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	„Ablösungsarbeit“ B_{II} in Kelvingraden	„Aktionskonstante“ A_{II} in $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
NaCl	z. B. 10300	z. B. 0,8	23600	$3,5 \cdot 10^6$
NaBr	z. B. 9430	z. B. 0,5	21200	$1,1 \cdot 10^6$
NaJ	z. B. 6440	z. B. 0,023	16600	$0,13 \cdot 10^6$
KCl	z. B. 11620	z. B. 0,15	23670	$1,4 \cdot 10^6$
KBr	z. B. 10720	z. B. 3	23920	$3,2 \cdot 10^6$
KJ	z. B. 9315	z. B. 0,11	19550	$0,11 \cdot 10^6$

Die bipolare Leitfähigkeit des anormalen Salzes PbJ_2 ist im bisher geprüften schmalen Temperaturbereich ($392 - 155^\circ$)² durch eine zweigliedrige Leitfähigkeitsformel darstellbar, wobei jeder Ionenart ein Exponentialausdruck angehört³. Ähnlich wie beim PbCl_2 ist von der Ausdehnung der Leitfähigkeitsmessungen auf Tieftemperaturen das Auftreten eines strukturempfindlichen⁴ Terms zu erwarten, dem voraussichtlich Anionenwanderung entspricht; das Verhalten des PbJ_2 wäre dann ähnlich dem der Alkalihalogenide, wobei jedoch Kationen- und Anionenleitung ihre Rollen vertauscht haben würden. Nimmt man zum Anionenleitvermögen des PbCl_2 die für das Leitvermögen unmerkliche Kationenwanderung (Tab. 9, Ziff. 17 A) hinzu, so kann man diese Vertauschung im PbCl_2 bereits als verwirklicht ansehen.

γ) *Mischkristalle*. Die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitung von Mischkristallen wurde bisher nur in beschränkten Hochtemperaturgebieten untersucht.

* W. LEHFELDT, l. c.

¹ Vgl. A. SMEKAL, l. c., Anm. 3, S. 878.² W. SEITH, ZS. f. Phys. Bd. 56, S. 802. 1929; Bd. 57, S. 869. 1929; ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 538. 1933.³ A. SMEKAL, ZS. f. Phys. Bd. 58, S. 322. 1929; W. SEITH, l. c.⁴ Die früher angenommene Strukturempfindlichkeit des Anionen-Hochtemperaturterms (A. SMEKAL, l. c.) bedarf mit Rücksicht auf die Anormalität des PbJ_2 noch besonderer Klarstellung, läßt sich aber im wesentlichen wohl auf die von W. SEITH (ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 538. 1933) gefundene kristallographische Richtungsabhängigkeit der Anionenwanderung zurückführen.

Für jede wanderungsfähige Ionenart ist daselbst *eine* „Ablösungsarbeit“ zu erwarten, die für verschiedene Ionenarten im allgemeinen verschieden sein sollte. Für die Mischkristalle der Kationenleiter CuBr und AgBr hat sich demgemäß eine Beziehung von der Form

$$\kappa_{\text{AgBr-CuBr}} = A_{\text{Ag}} \cdot e^{-B_{\text{Ag}}/T} + A_{\text{Cu}} \cdot e^{-B_{\text{Cu}}/T}$$

bestätigt¹, deren Konstante (Tab. 18) ohne weiteres erkennen lassen, daß hier eine völlig andersartige Anwendung einer zweigliedrigen Leitfähigkeitsformel als bei einheitlichen Salzkristallen (Tab. 17) vorliegt. — Bei den Mischkristallen der anormalen Kationenleiter α -AgJ und α -CuJ sind die beiden Ablösungsarbeiten für alle Konzentrationsverhältnisse gleich, so daß ein einfaches Exponentialgesetz für das Leitvermögen resultiert².

Tabelle 18. Leitfähigkeitskonstanten von AgBr-CuBr-Mischkristallen.

AgBr in Proz.	B_{Ag} in Kelvin-graden	A_{Ag} in $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	CuBr in Proz.	B_{Cu} in Kelvin-graden	A_{Cu} in $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
90	5020	1245	10	3770	66
80	4230	850	20	1860	7,3
65	3270	235	35	1980	17

19. Nichtmetallische Elektronenleitung. Die in den vorausgehenden Ziffern besprochenen Wanderungsvorgänge von Atomen oder Ionen in Festkörpern beruhen darauf, daß die Wärmebewegung innerhalb des Existenzbereiches des festen Zustandes dazu hinreicht, die entsprechenden „Ablösungsarbeiten“ zu leisten und dadurch eine merkliche Teilchenanzahl dauernd in Bewegung zu halten. Ob ein Kristall Diffusion von Atomen, Ionen oder Atomgruppen usw. zeigt, wird davon abhängen, für welche Teilchenarten die kleineren „Ablösungsarbeiten“, allenfalls in Verbindung mit den günstigeren Beweglichkeitsverhältnissen, bestehen; in vielen, wenn auch nicht notwendig in allen Fällen, wird dies durch den Bindungscharakter des betreffenden Stoffes — Atombindung, Ionenbindung, Molekülgitter usw. — bestimmt sein. Da die Bausteine aller Stoffe Elektronen enthalten, können auch diese als diffundierende Teilchen vorkommen und im elektrischen Felde zum Leitvermögen beitragen. Je nach der Größe der Elektronen-„Ablösungsarbeiten“ und den Möglichkeiten für Ionendiffusion treten demgemäß neben reinen, unipolaren oder bipolaren Ionenleitern (Ziff. 18) gemischte Leiter und reine Elektronenleiter (Kap. 4, SOMMERFELD-BETHE) auf.

Für Metallkristalle sind die Elektronenablösungsarbeiten wegen nur teilweiser Besetzung des normalen obersten Energiebandes verschwindend klein, die Elektronenleitung ist hier bei allen Temperaturen im wesentlichen eine *strukturempfindliche* Gittereigenschaft, für welche Kristallbaufehler nur von untergeordneter Bedeutung sind. Bei isolierenden Kristallen dagegen sind endliche, meist sehr beträchtliche „Ablösungsarbeiten“ zu leisten, um Elektronen aus den hier normalerweise vollbesetzten Energiebändern in das nächsthöhere „erlaubte“ Energieband überzuführen und dadurch Elektronenleitung zu ermöglichen. Die Elektronen der Fehlbausteine von äußeren oder inneren Oberflächen besitzen im allgemeinen kleinere derartige „Ablösungsarbeiten“ (Ziff. 11C), so daß die Elektronenleitung der Isolatoren im allgemeinen mit der Anzahl und Beschaffenheit der Kristallbaufehler veränderlich, also *strukturempfindlich* ist. — Im Gegensatz zur allgemeinen strukturempfindlichen Atom- oder Ionen-Selbst-

¹ H. REINHOLD u. R. SCHULZ, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 164, S. 241. 1933.

² C. TUBANDT u. E. RINDTORFF, vgl. C. TUBANDT, ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 500. 1933, Tabelle 3.

diffusion der Kristalle in ihren „Tiefemperatur“-Gebieten handelt es sich bei der Elektronen-Selbstdiffusion also nicht um eine grundsätzlich *allgemeine* strukturempfindliche Eigenschaft der Festkörper; als Sondereigenschaft einer bestimmten Stoffklasse, der isolierenden „Halbleiter“, mögen ihr hier nur wenige Bemerkungen gewidmet sein.

Die Elektronenleitfähigkeit der Halbleiter scheint sich tatsächlich bisher ausnahmslos als *strukturempfindlich* zu erweisen. Ihre Temperaturabhängigkeit folgt für eine Reihe solcher Stoffe innerhalb beträchtlicher Temperaturgebiete angenähert einer einfachen Exponentialformel $\kappa = A \cdot e^{-B/T}$, wobei die Strukturempfindlichkeit teils nur A ¹, teils auch oder hauptsächlich B betrifft². Im ersteren Falle erhält man eine bestimmte „Ablösungsarbeit“ der Elektronen; aus ihr kann man den Energiebedarf des thermisch angeregten Elektronenüberganges entnehmen, der dem Leitvermögen zugrunde liegt³, und daraus nach der Quantentheorie auch jene Absorptionsfrequenz ableiten, deren Einstrahlung in den Kristall die Ausführung eben dieses Elektronenüberganges bewirken müßte. Aus dem Absorptionsspektrum des Stoffes oder seinem Dispersionsverlauf kann man feststellen, ob die aus dem Leitvermögen empirisch abgeleitete Frequenz mit dem Kristallgitter zusammenhängt⁴. Bei den Erdalkalioxyden beträgt die „Ablösungsarbeit“ zwischen 1,1 (BaO) und 1,6 Elektronenvolt (MgO)⁵, die Bindungsfestigkeit der leichtest ablösbaren Elektronen im Kristallgitter dagegen über 10 Volt, so daß die *Elektronen aus Kristallbaufehlern herrühren* müssen⁴; ein ähnlicher Schluß ist auch für den elektronischen Leitungsanteil der Tieftemperaturmodifikationen von Kuprohalogeniden ausführbar. Beim Kupferoxydul Cu₂O hat sich die gleiche Überlegung bewährt⁶; GUDDEN und seine Mitarbeiter haben hier die entsprechende Absorption außerhalb der starken Eigenabsorption des Kristallgitters auch tatsächlich auffinden und zeigen können, daß Einstrahlung in diese Absorptionsbande ein dem elektronischen Dunkelleitvermögen genau entsprechendes lichtelektrisches Zusatzleitvermögen bewirkt⁷. Wie die Dunkelleitfähigkeit, ist auch diese Absorptionsbande ihrer Stärke nach deutlich strukturempfindlich, und ihre spektrale Breite vermag die beim Cu₂O gefundenen Abweichungen von der einfachen Exponentialformel quantitativ aufzuklären⁷. Aus dem Halleffekt der Dunkelleitung folgt schließlich, daß die Konzentration der elektronenliefernden Bausteine im Kristall 10^{-4} bis 10^{-5} beträgt⁸, so daß die Herkunft der Elektronen aus Fehlbausteinen hier nach allen Richtungen hin auch unmittelbar bewiesen erscheint.

Elektronisch leitend sind vorwiegend Verbindungen von Halogenen, Sauerstoff, Schwefel, Selen usw. mit solchen Metallen, die mehr als eine Valenzstufe

¹ Literaturangaben bei A. SMEKAL, ZS. f. techn. Phys. Bd. 8, S. 561. 1927; vgl. auch bereits B. GUDDEN, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. Bd. III, S. 116. 1924.

² Siehe F. WAIBEL, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. Bd. 10, S. 65. 1931; W. MEYER, ZS. f. Phys. Bd. 85, S. 278. 1933, Tabellen 1 und 2.

³ Nach der wellenmechanischen Halbleitertheorie von A. H. WILSON [Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 134, S. 277. 1931; Bd. 133, S. 458. 1931] soll die „Ablösungsarbeit“ B nur halb so groß sein als der Energieaufwand für einen Übergang durch inneren lichtelektrischen Effekt, was für Cu₂O indes durch die später zu nennende Untersuchung von E. ENGELHARD widerlegt erscheint. Für die im Text gezogenen Schlüsse ist diese Verschiedenheit im übrigen belanglos.

⁴ A. SMEKAL, ZS. f. techn. Phys. Bd. 8, S. 561. 1927, § 9; ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 472. 1928, § 9, 10.

⁵ 1 Elektronenvolt entspricht in den für B benutzten Einheiten 11600 Kelvingraden.

⁶ B. GUDDEN, Erlanger Ber. Bd. 62, S. 298. 1930; Phys. ZS. Bd. 32, S. 825. 1931; W. VOGT, Ann. d. Phys. Bd. 7, S. 183. 1930; B. SCHÖNWALD, ebenda Bd. 15, S. 395. 1932; E. ENGELHARD, ebenda Bd. 17, S. 501. 1933.

⁷ E. ENGELHARD, l. c.

⁸ W. VOGT, l. c.; A. H. WILSON, l. c.

annehmen können¹, wobei ein geringer Über- oder Unterschub des elektro-negativen Bestandteils für die Stärke des Leitvermögens wesentlich ist¹. Der Nachweis, daß etwa das Leitvermögen verschiedener Oxyde mit dem Sauerstoffdruck in gesetzmäßiger Weise zu- oder abnimmt, bedeutet, daß die Menge der überschüssigen bzw. fehlenden Metalloidatome durch bestimmte Gleichgewichtseinstellungen reguliert wird², jedoch bleibt unentschieden³, ob hierbei Gittervorgänge⁴ (Additions- oder Subtraktions-Mischkristalle, Ziff. 15, γ) oder Anlagerung bzw. Eindiffusion längs Kristallbaufehlern (Ziff. 15, δ) stattfinden⁵. Aus den Leitfähigkeits- bzw. Diffusionseigenschaften der Festkörper (Ziff. 17, 18) ist zu schließen, daß in tieferen Temperaturen Erscheinungen an Kristallbaufehlern vorliegen, bei hohen Temperaturen dagegen auch Gittervorgänge hinzutreten können. Bei Cu_2O , wo der Zusammenhang der Elektronenleitfähigkeit mit Kristallbaufehlern um Zimmertemperatur nach obigem direkt nachgewiesen ist, kann die „Ablösungsarbeit“ der Elektronen bei 1000° allerdings den gleichen Wert haben wie in Tieftemperatur⁶, so daß hier noch keine Elektronenablösung an eingelagerten Sauerstoffatomen eines Mischkristallgitters stattzufinden scheint. Als Kennzeichen eines Vorganges der letzteren Art dürfte vielmehr eine erhebliche Zunahme der Elektronenablösungsarbeit⁷ anzunehmen sein.

b) Festigkeitseigenschaften.

20. Festigkeitseigenschaften und Kristallgitter. A. Absolut spröder Idealkristall. Der Mangel einer Nachweismöglichkeit für die *absolute* Stabilität der Kristallgitter (Ziff. 2) sowohl beim absoluten Nullpunkt wie für höhere Temperaturen nötigt dazu, bei der Berechnung elastisch verzerrter Gitterzustände plausible Hilfsannahmen heranzuziehen, vor allem hinsichtlich des Verhaltens der Gitterkräfte. Für den Fall einer mäßigen *homogenen Zugbeanspruchung* können die Abmessungen des Idealgitters am einfachsten durch Vorgabe eines empirisch bestimmten POISSONSchen Verhältnisses von Querkontraktion zu Längsdilatation festgelegt werden. Die elastische Energie (Gestaltänderungsenergie) des Idealgitters besitzt aber bei Spannungen von der Größenordnung der *empirischen Zerreißfestigkeit* (bei Steinsalz etwa 10 bis 60 kg/cm^2 [Ziff. 21]) noch keine Extremwerte, denen eine Zerreißgrenze zugeordnet werden könnte; das Idealgitter zeigt sich um einige Zehnerpotenzen größerer elastischer Anspannungen fähig, wenn die experimentell hier nicht mehr kontrollierten Voraussetzungen — HOOKEsches Gesetz, unveränderliche POISSONSche Zahl — beibehalten bleiben dürfen. Aus diesen Annahmen folgt, daß ein derartiger Kristall ganz allgemein ein *absolut sprödes Verhalten* zeigen muß. Für das *Steinsalzgitter* ist so von ZWICKY für Zug senkrecht zur Würfelebene eine *Idealgitter-*

¹ E. FRIEDERICH, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 813. 1925; Bd. 34, S. 637. 1925; E. FRIEDERICH u. W. MEYER, ZS. f. Elektrochem. Bd. 32, S. 637. 1926; M. LE BLANC u. H. SACHSE, Leipziger Ber. Bd. 82, S. 153. 1930; Phys. ZS. Bd. 32, S. 887. 1931; Ann. d. Phys. Bd. 11, S. 727. 1931; Bd. 17, S. 334. 1933; C. TUBANDT, H. REINHOLD u. A. L. NEUMANN, ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 227 u. 500. 1933; C. WAGNER, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 21, S. 42. 1933; Bd. 22, S. 181. 1933 und anschließende Arbeiten.

² C. WAGNER, l. c.

³ B. GUDDEN, Phys. ZS. Bd. 32, S. 825. 1931 auf S. 832.

⁴ E. FRIEDERICH, l. c.; M. LE BLANC u. H. SACHSE, l. c.; C. WAGNER, l. c.

⁵ Für die von C. WAGNER [ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 22, S. 181. 1933] entwickelten Vorstellungen über Elektronen-, „Überschuß“- bzw. -,Defektleitung“ und die experimentelle Unterscheidung beider Fälle mittels thermoelektrischer Messungen sind die beiden im Text genannten Möglichkeiten im wesentlichen gleichwertig.

⁶ Vgl. H. DÜNWALD u. C. WAGNER, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 22, S. 212. 1933, § 7; andererseits die Ergebnisse von E. ENGELHARD, l. c.

⁷ Vgl. Daten in Tabelle 2 von W. MEYER, l. c.

Zerreißfestigkeit von 20000 kg/cm² errechnet worden, wobei eine *elastische Hchstdehnung von 14%* zustande kommt¹. Eine Berücksichtigung der Temperaturbewegung hat keinen brauchbaren Weg zur Erniedrigung dieser Größe gezeigt. Die gleiche Größenordnung ergibt sich, wenn anstatt des Zuges *reine Schubbeanspruchung* vorausgesetzt wird², wobei die maximale elastische Tangentialverschiebung wie vorhin die elastische Hchstdehnung die Größenordnung 10% besitzt; die Frage, ob dabei ein spröder „Abschiebungsbruch“ zustande kommt oder eine plastische Gleitverschiebung zweier Gitterhälften aneinander, bleibt im allgemeinen unentscheidbar³. Im wesentlichen folgt auch für andere Idealgitter, daß die elastischen Hchstdehnungen von der Größenordnung 10% sind, und daß die Zerreißspannung etwa 10% des Zugmoduls für die betreffende Gitterrichtung beträgt, ebenso daß die Grenzschubspannung für Abschiebungsbruch oder Gleitbewegungen um 10% des in Frage kommenden Schubmoduls ausmacht³.

Eine Schätzung der erforderlichen Zerreiarbeit auf Grund bekannter oder berechneter Oberflächenenergien fester Krper⁴ führt zur gleichen Größenordnung der Zerreißfestigkeit wie die idealgittertheoretischen Rechnungen⁵. Die Realität dieser Größenordnung für die *Idealgitterfestigkeit* eines absolut spröden Kristalls kann nach all dem nicht bezweifelt werden. Für die *Reißflächen* folgt, daß sie im wesentlichen *Ebenen geringster Oberflächenenergie* darstellen müssen, der Ort der konkreten Reißebene bleibt für homogene Beanspruchung unbestimmt; das *Reien* selbst sollte als *praktisch zeitloser Vorgang* einheitlich längs der gesamten Reißebene vor sich gehen. Für die kristallographische Richtungsabhängigkeit der Idealgitterfestigkeit ergibt sich auf Grund plausibler Annahmen ein naher Zusammenhang mit der Richtungsabhängigkeit der elastischen Eigenschaften⁵.

B. Plastischer Idealkristall. Die im vorstehenden zugrunde gelegten Annahmen lassen eine plastische Veränderung erst zu, wenn das elastisch verzerrte spröde Kristallgitter ein Maximum seiner Gestaltänderungsenergie durchschritten hat. In dem für den weiteren Zusammenhalt des Kristalls günstigsten Falle reiner Schubbeanspruchung werden demnach Grenzschubspannung und *Elastizitätsgrenze* identisch, so daß auch die letztere *die Größenordnung der Idealgitterfestigkeit besitzt*⁶. Für das tatsächliche Zustandekommen eines AneinanderVorbeigleitens zweier Kristallhälften längs bestimmter kristallographischer Ebenen als *Gleitebenen* in einer kristallographisch bestimmten *Gleitrichtung* sind allerdings weitere Annahmen notwendig. Die Kristallographie hat dafür die Forderung erhoben, daß ein derartiger *Translationsvorgang* das (unendliche) *Gitter in sich selbst überführen* müsse, so daß die Gleitwege ganzzahlige Vielfache

¹ F. ZWICKY, Phys. ZS. Bd. 24, S. 131. 1923; vgl. dazu Kap. 4 (BORN-GÖPPERT-MAYER), Ziff. 55.

² J. FRENKEL, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 572. 1926.

³ J. FRENKEL, l. c.; A. SMEKAL, Handb. der phys. u. techn. Mechanik Bd. IV, 2, Kap. 1 S. 1—153 (im folgenden zitiert als „Kohäsion der Festkörper“), Ziff. 25.

⁴ Literaturangaben in Kohäsion der Festkörper, Ziff. 22 sowie Kap. 4 (BORN-GÖPPERT-MAYER), Ziff. 54.

⁵ Kohäsion der Festkörper, Ziff. 23.

⁶ Nach H. SCHLECHTWEIG (Phys. ZS. Bd. 34, S. 404 u. 624. 1933) soll ein plastisches Gleiten des Idealkristalls bei Spannungen, die wesentlich unterhalb der Idealgitterfestigkeit gelegen sind, dadurch möglich sein, daß jede makroskopisch erzeugte Spannungsverteilung spannungserhöhende Singularitäten besitze, an denen allein eine Spannung von der Größenordnung der Idealgitterfestigkeit überwunden werden müsse, so daß die äußere Beanspruchung niedriger sein kann. Wie W. G. BURGERS (ebenda Bd. 34, S. 623. 1933) bemerkt hat, ist diese Annahme jedoch unzureichend und für den tatsächlichen Beginn eines Gleitvorganges unwesentlich. In der Tat ist es auch rechnerisch unmöglich, den z. B. für Steinsalz erforderlichen Faktor 4000 durch eine makroskopische Besonderheit der elastischen Spannungsverteilung zu begründen.

der Gitterperiode in der Gleitrichtung werden und *das plastisch verformte Gitter mit einem Idealgitter identisch bleibt*¹ („Idealtranslation“). Energetische Überlegungen führen auch für die *Gleitebenen* (des endlichen Kristalls) zu einer Auszeichnung von *Gitterebenen kleinster Oberflächenenergie*, wobei überdies *als Gleitrichtungen mit gleichartigen Teilchen dichtest besetzte Gittergerade* vorhanden sein sollten². Die Idealtranslation sollte längs der ganzen, den Kristall durchsetzenden Gleitebene zum gleichen Zeitpunkt in Gang kommen; welche Ebene einer Parallelschar als konkrete Gleitebene auftritt, bleibt für homogene Beanspruchung unbestimmt. — Um zu einer größenordnungsmäßig niedrigeren Lage der Elastizitätsgrenze zu gelangen als für das Idealgitter, ist auch die Hypothese einer Sekundärstruktur der Kristallgitter (Ziff. 5) herangezogen worden³.

Für plastische Verformung durch *Zwillingsschiebung* bestehen noch keine gittertheoretischen Rechnungen; die Kristallographie⁴ verlangt dafür spiegelbildliche Symmetrie der Kristallhälften in bezug auf die Zwillingsebene, was längs dieser Ebene gleichmäßige Abweichungen vom normalen Gitterbau bedingt⁴.

C. Spröder Realkristall. Die elastische Anspannung von Kristallen mit Baufehlern führt notwendigerweise zu einer *räumlich inhomogenen elastischen Spannungsverteilung*. Die äußere makroskopische Anspannung stellt nur mehr eine untere Grenze für die tatsächlichen *molekularen elastischen Spannungen* dar, die infolge der „Kerb“wirkung oberflächlicher und innerer Risse, Spalten und sonstiger Hohlräume *an den stärkst gekrümmten Begrenzungen Höchstwerte erreichen*.

Für einfach gestaltete Hohlräume in isotropem Material ist die spannungserhöhende Wirkung solcher Baufehler mehrfach untersucht worden⁵. GRIFFITH hat gezeigt, daß man für einen geraden, angenähert elliptischen Riß in einer ausgedehnten dünnen Platte bei bekannter Oberflächenenergie die äußere Anspannung berechnen kann, bei der eine (reversible) Vergrößerung des Risses möglich wird; seine Versuche an geritzten Gläsern ergaben eine quantitative Bestätigung seiner Bruchtheorie⁶. Da sich die Spannungs- und Deformationsverhältnisse in Kristallen von jenen in isotropen Körpern bei gleichen mechanischen Bedingungen nur quantitativ unterscheiden⁷, können die GRIFFITHSchen Schlüsse ohne weiteres auch auf spröde Kristalle übertragen werden, zumal auch der Übergang vom zweidimensionalen zum dreidimensionalen Problem keine größenordnungsmäßigen Veränderungen bedingt. Aus der niedrigen „technischen“ Zerreißfestigkeit spröder Kristalle berechnet man GRIFFITHSche Rißlängen, die in manchen Fällen unwahrscheinlich groß sind — für Steinsalz 0,05 cm, für Zink gar zentimeterlang —, was für kleine Kristallquerschnitte natürlich sinnlos ist⁸. Dabei wird

¹ Siehe zuletzt P. NIGGLI, ZS. f. Krist. Bd. 71, S. 413. 1929.

² Vgl. J. STARK, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 12, S. 292. 1915; A. JOHNSEN, ebenda Bd. 14, S. 52 u. 123. 1917; Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. Bd. 1, S. 270. 1922; M. J. BUERGER, Amer. Min. Bd. 15, S. 226. 1930. (Die experimentellen Daten der letztgenannten Arbeit sind unzuverlässig.)

³ F. ZWICKY, Helv. Phys. Acta Bd. 6, S. 210. 1933 auf S. 212. — Eine idealgittertheoretische Rechnung von H. MÜLLER (Amer. Min. Bd. 16, S. 237. 1931), die eine niedrige Streckgrenze begründen will, ist unbrauchbar.

⁴ Vgl. dazu etwa F. HEIDE, ZS. f. Krist. Bd. 78, S. 257. 1931; G. AMINOFF u. B. BROOMÉ, ebenda Bd. 80, S. 355. 1931.

⁵ Vgl. Kohäsion der Festkörper, Ziff. 9ff.

⁶ A. A. GRIFFITH, Trans. Roy. Soc. London (A) Bd. 221, S. 163. 1920; Proc. Int. Congr. Appl. Mech. Delft 1924, S. 55; vgl. auch A. SMEKAL, Naturwissensch. Bd. 10, S. 799. 1922 sowie ds. Handb. Bd. VI, 1. Aufl., Kap. 6 (A. NADAI), Ziff. 15.

⁷ W. VOIGT, Ann. d. Phys. Bd. 60, S. 638. 1919, auf S. 655.

⁸ G. E. HOROWITZ, Arch. f. Elektrot. Bd. 18, S. 535. 1927, auf S. 535; E. OROWAN, ZS. f. Phys. Bd. 86, S. 195. 1933.

aber vorausgesetzt, daß ein *einzig*er Kristallbaufehler dieser Art spannungserhöhend wirkt, was sicherlich nicht zuzutreffen braucht¹. Wenn eine Vielzahl von Baufehlern vorhanden ist, kann der gegenseitige räumliche Abstand miteinander kleiner sein als für eine völlige Unabhängigkeit der Spannungs„höfe“ benachbarter Baufehler erforderlich wäre; ihre gegenseitige Unterstützung bewirkt dann eine Verminderung der erforderlichen Einzelabmessungen².

Als „technische“ Zerreißfestigkeit erscheint also jene makroskopische äußere Spannung, bei der die viel größeren inneren molekularen Höchstspannungen den Grenzwert überschritten haben, der die erste Erweiterung eines Baufehler-Hohlraumes möglich macht. Diese Grenzspannung ist von vornherein unbekannt. Es liegt nahe, für die Gittergebiete des Realkristalls die Eigenschaften des Ideal­kristalls vorauszusetzen (Ziff. 3) und daher für die „molekulare“ Zerreißfestigkeit die Größenordnung der Idealgitterfestigkeit anzunehmen³. Diese Erwartung ist einer direkten experimentellen Überprüfung fähig (Ziff. 24, E, F; 22, C; 24), gestattet jedoch keine allgemeine Vorausberechnung der empirischen „technischen“ Zerreißfestigkeit. Für Kristalle desselben Stoffes mit verschieden zahlreichen oder verschieden beschaffenen Baufehlern müßte die „technische“ Zerreißfestigkeit vielmehr verschieden groß ausfallen, also eine *strukturempfindliche Kristalleigenschaft darstellen*. Ebenso würde auch die makroskopische elastische Höchstdehnung strukturempfindlich sein, die hinter dem idealgittertheoretischen Betrag ganz erheblich zurückbleibt.

Die Lage der Reißfläche wird im Realkristall durch den am meisten spannungserhöhenden Baufehler bestimmt, das Reien pflanzt sich von hier aus durch den Kristall hindurch fort und ist daher als grundsätzlich *zeitbedingter Vorgang* anzusehen⁴. Da die Bildung der Reißfläche Kristallgittergebiete zerteilen muß, wird sie ebenso kristallographisch bestimmt verlaufen wie im Falle des Idealgitters, so daß im allgemeinen nur die wenigen Flächenarten geringster Oberflächenenergie als Reißflächen in Betracht kommen, die zugleich als Begrenzungen von Baufehler-Hohlräumen wahrscheinlich sind (Ziff. 10, 13). Auch wenn die Baufehler von vornherein keine scharfe Orientierung zum Gitterbau besitzen sollten, würde durch den Beginn der Reißebenenbildung für den einflußreichsten Baufehler sogleich eine derartige Orientierung geschaffen sein. Nach der GRIF­FITHSchen Theorie ist für Beginn und Fortsetzung der Reißerweiterung in erster Näherung nur die Normalkomponente der äußeren Beanspruchung zur Reißachse maßgebend. Die *Orientierungsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit* sollte demnach durch die Konstanz der Normalkomponente der äußeren Anspannung zur Reißebene bestimmt sein⁵.

D. Plastischer Realkristall. Bis zur *Elastizitätsgrenze* ist grundsätzlich das gleiche Verhalten zu erwarten wie beim spröden Realkristall. Es entsteht eine räumlich inhomogene Verteilung der molekularen elastischen Spannungen mit Spannungshöchstwerten an den wirksamsten Baufehlern; die im Kristall aufgespeicherte *elastische Energie* ist daher *gleichfalls inhomogen verteilt* und an

¹ Nach Versuchen von E. REXER (ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 777. 1932, § 1) und K. WENDENBURG (erscheint ebenda 1934) haben *ungetemperte* Steinsalzstäbchen bis zu Querschnitten von $0,05 \cdot 0,05 \text{ cm}^2$ herab die gleiche Zugfestigkeit wie dicke Stäbchen, so daß eine formal berechnete GRIF­FITHSche Reißlänge von 0,05 cm für Steinsalz physikalisch sicherlich *keine* unmittelbare Bedeutung besitzt.

² Vgl. Kohäsion der Festkörper, Ziff. 37.

³ A. SMEKAL, ZS. f. techn. Phys. Bd. 7, S. 535. 1926; Phys. ZS. Bd. 27, S. 837. 1926; Bd. 34, S. 633. 1933.

⁴ Als obere Grenze für die Ausbreitungsgeschwindigkeit ist die Schallgeschwindigkeit anzusehen.

⁵ Kohäsion der Festkörper, S. 82.

diesen Baufehlern besonders konzentriert. Damit kein sprödes Reißen zustande kommt, müssen die plastischen Veränderungen bei äußeren Spannungen einsetzen, die unterhalb der „technischen“ Zerreißfestigkeit des spröden Zustandes gelegen sind, weil die molekularen Höchstspannungen sonst bis zur Grenze der Idealgitterfestigkeit ansteigen müßten. Die *Elastizitätsgrenze* sollte demnach *unterhalb der technischen Zerreißspannung des spröden Realkristalls* gelegen sein, kann aber die gleiche Größenordnung besitzen wie diese Zerreißspannung.

Worin besteht nun das Wesen der *plastischen* Veränderungen? Man wird versuchen, die kristallographisch geforderte Annahme einer „*Idealtranslation*“¹ auf die Kristallgittergebiete des Realkristalls möglichst weitgehend zu übertragen und den Beginn dieser Translation mit bestimmten, der Idealgitterfestigkeit naheliegenden kritischen Spannungsgrößen zu verknüpfen. Wegen der örtlich begrenzten Spannungssteigerungen an Kristallbaufehlern muß eine genauere Durchführung dieses Ansatzes einen Mechanismus ausfindig machen, der zunächst *örtlich* begrenzte dauernde Veränderungen hervorbringen kann. Die Erscheinung, die dies grundsätzlich leistet, liegt offenbar in der *Selbstdiffusion der Kristallbausteine* vor². Die Selbstdiffusion ist im ungestörten Kristall sehr klein (Ziff. 17), sie müßte also durch elastische Anspannung ganz außerordentlich gesteigert werden können, um zur Erklärung der Plastizitätsvorgänge brauchbar zu werden. Daß dies wirklich möglich ist, zeigen die empirischen Tatsachen der Rekristallisation (Ziff. 24).

Im Inneren schwach elastisch angespannter Idealgittergebiete kommt eine nennenswerte Beeinflussung der Selbstdiffusion nicht in Frage, die *Gitterdiffusion* ist merklich *strukturunempfindlich* (Ziff. 15, β). Anders bei der *strukturempfindlichen Selbstdiffusion in Kristallbaufehlern* (Ziff. 15, δ ; Ziff. 17 und 18, B). An den Baufehlern sind, auf die Raumeinheit bezogen gedacht, erhebliche elastische Energiebeträge angehäuft, wodurch die „Ablösungsarbeiten“ der Fehlbausteine im Ausdruck $D_o = A_o e^{-B_o/T}$ herabgesetzt werden und der Diffusionskoeffizient D_o erheblich zunimmt. Je stärker die Anspannung, desto größer die eintretende Verminderung von B_o an den am meisten spannungserhöhenden Kristallbaufehlern. Die davon betroffenen Fehlbausteine werden abwandern und an weniger gespannten oder spannungsfreien Stellen wieder angelagert. Dadurch schieben sich die Orte der größten Spannungssteigerung, von ursprünglichen Baufehlern ausgehend, allmählich in das Kristallgitter vor, ähnlich wie die Ausbreitung der Reißflächen im spröden Realkristall. Die Ausbreitung sollte wieder Gitterebenen kleinster Oberflächenenergie bevorzugen, weil Bausteine davon am leichtesten abtrennbar sind (Ziff. 7). Im Gegensatz zur Selbstdiffusion beim ungespannten Kristall wäre die Abwanderung der Bausteine jedoch nicht mehr grundsätzlich regelloser Natur, sondern würde durch den Richtungssinn der äußeren Anspannung eine statistische Vorzugsrichtung erhalten — ähnlich einer Ionendiffusion im elektrischen Felde (Ziff. 18) —, wobei diese Vorzugsrichtung außerdem wieder durch die Gittereigenschaften bestimmt sein müßte. Für den Sonderfall von Oberflächenwanderung längs einer Gitterebene kommt den Richtungen parallel zu den mit gleichartigen Bausteinen dichtest besetzten Gittergeraden dadurch eine energetische Auszeichnung zu, daß die hierbei zu überwindenden Potential„berge“ im allgemeinen am niedrigsten sind.

Eine abgeklärte Theorie der Plastizitätserscheinungen liegt mit der vorstehenden Schilderung naturgemäß nicht vor, immerhin kann man versuchen,

¹ Siehe oben S. 889 unter B.

² Vgl. hierzu und zum folgenden A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 32, S. 581. 1931; Bd. 34, S. 633. 1933; Metallwirtsch. Bd. 7, S. 776. 1928; Bd. 10, S. 831 u. 847. 1931; s. ferner A. W. STEPANOW, ZS. f. Phys. Bd. 81, S. 560. 1933.

die wesentlichsten empirischen Züge der *Entstehung und Bestätigung von Gleitebenen* aus ihr wiederzuerkennen und daraus prüfbare Folgerungen abzuleiten. Vor allem zeigt sich, daß die Plastizität wie das zugrunde liegende Diffusionsphänomen durch Temperatursteigerung sehr gefördert werden muß, und daß ein Kristall, wenn überhaupt, so nur durch Abkühlung auf tiefe Temperaturen in einen „spröden“ Zustand übergeführt werden kann. Da die entscheidende Erniedrigung der „Ablösungsarbeiten“ auf *mechanischem* Wege herbeigeführt wird, kommt der Wärmebewegung jedoch eine primär ausschlaggebende Rolle nicht zu¹; wenn die Schwellenenergie der Diffusionsbewegung sehr klein geworden ist, könnte eine Bausteinwanderung auch unter Vermittlung des quantenmechanischen „Tunneleffektes“ zustande kommen. Doch sollte in jedem Falle bei steigender Temperatur eine geringere Erniedrigung der „Ablösungsarbeiten“ notwendig sein, um die für den Eintritt des Gleitens erforderliche Anfangskonzentration an diffundierenden Teilchen herzustellen. Die Elastizitätsgrenze (Streckgrenze) würde demnach mit steigender Temperatur abnehmen. Eine scharfe Definition der Elastizitätsgrenze besteht allerdings nicht, da durch die Spannungszustände auch geringer äußerer Beanspruchungen eine Beförderung der Baufehlerdiffusion eintreten würde, besonders wenn an den Kristallbaufehlern, etwa von der Kristallentstehung her, Spannungen bereits vorhanden waren. Das Gleiten selbst würde keinen streng kristallographischen Vorgang darstellen, er würde *Gleitebenen und Gleitrichtungen* vielmehr *nur in statistischem Sinne innehalten*, wobei den *Gleitrichtungen* eine *Vorzugsstellung vor den Gleitebenen* zükäme; *die Gleitebenen sollten im wesentlichen mit Reißenebenen zusammenfallen*.

Ein bestimmtes Gesetz für die Abhängigkeit der Elastizitätsgrenze (Streckgrenze) von der Orientierung einer homogenen äußeren Beanspruchung gegen das Kristallgitter läßt sich theoretisch bisher nicht voraussagen; aus der *inhomogenen* räumlichen Verteilung der elastischen *Deformationen* im Realkristall folgt nur, daß als kritische Grenzgröße für den Gleitungsbeginn längs einer bestimmten Gleitrichtung einer Gleitebenenschar eine *Spannungskomponente* und kein *Schiebungswert* in Frage kommt, was auf die *Schubspannungskomponente in der Gleitebene für die Gleitrichtung* hinweist.

Die vorstehenden Betrachtungen beziehen sich zunächst nur auf den Grenzfall sehr geringer Laststeigerungen. Bei endlichen Verformungsgeschwindigkeiten wird sich der zeitliche Charakter der Diffusionsvorgänge dadurch geltend machen, daß die von stark gespannten Stellen abwandernden Bausteine keine spannungsfreien Endzustände erreichen können und dadurch eine *Vermehrung von fehlgebundenen Bausteinen längs der Gleitebenen* eintritt. *Die plastische Verformung der Kristalle mit endlicher Geschwindigkeit sollte also primär mit einer Herabsetzung ihrer Zugfestigkeit verbunden sein*. Bei raschen Laststeigerungen ist es denkbar, daß die Idealgitterfestigkeit an den Baufehlern zeitweilig überschritten wird und gleichzeitig mit der Plastizitätsdiffusion innerliche Ribbildungen eintreten, woraus schließlich auch das makroskopische Zerreißen hervorgehen muß.

Die Plastizitätserscheinungen sind nach dem Vorstehenden grundsätzlich an die Mitwirkung von Kristallbaufehlern geknüpft. Die Gleitebenenbildung geht von Kristallbaufehlern aus und wandert mit endlicher Geschwindigkeit durch den Kristall; es wird von der räumlichen Verteilung und Beschaffenheit

¹ Die alleinige Verknüpfung der Gleitvorgänge mit thermischen Energieschwankungen (R. BECKER, Phys. ZS. Bd. 26, S. 919. 1925; ZS. f. techn. Phys. Bd. 7, S. 547. 1926; J. FRENKEL, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 572. 1926) würde zu einer empirisch nicht bestätigten starken Temperaturabhängigkeit der Elastizitätsgrenze führen. Bedenken gegen rein thermische Erklärungsversuche hat bereits W. VOIGT (Ann. d. Phys. Bd. 60, S. 638. 1919) ausgesprochen.

der Baufehler abhängen, ob sie dabei auf endliche Kristallteile beschränkt bleibt oder den gesamten Kristallquerschnitt durchsetzt. Die Plastizitätserscheinungen sollten also durch erhebliche *Strukturempfindlichkeit* gekennzeichnet sein. Für die äußere makroskopische Formänderung der Kristalle sind im wesentlichen nur *durchlaufende Gleitebenen* von Belang, wodurch diesbezüglich eine Übereinstimmung mit den Erwartungen der kristallographischen Idealtranslation zustande kommen wird.

Wenn ein Kristallbaufehler, der die Entstehung einer Gleitebene veranlaßt, durch das Modell eines GRIFFITHSchen Risses in isotropem Material wiedergegeben wird¹, tritt bei Schubbeanspruchung parallel zur Längsachse des Risses an den Reißenden eine Verdrehungstendenz auf, deren Sinn mit der Drehung eines zwischen den aneinander vorbeigleitenden Kristallhälften gedachten Rollenslagers übereinstimmt². In Verbindung mit der erwähnten innerlichen Reißbildung kann dadurch die Verformung mit zunehmender Abgleitung als *Zerlegung des Einkristalls längs der Gleit-,ebene“ in Gitterblöcke* (Ziff. 3) *zunehmender Fehlorientierung* beschrieben werden. *Der verformte Einkristall ist dann grundsätzlich als immer weniger scharf geordnetes Vielkristallaggregat anzusehen*. Durch die auftretenden Fehlorientierungen tritt eine „Selbstsperrung“ der Gitterblöcke gegen fortgesetztes Abgleiten längs der Gleitebene auf³, die Gleitebene wird „blockiert“⁴, so daß eine Steigerung der äußeren Beanspruchung erforderlich ist, um weiteres Gleiten herbeizuführen. Man spricht dann von einer *Verfestigung* des Einkristalls durch die plastische Verformung⁵; tatsächlich *setzt eine „Verfestigung“ den Übergang zum Vielkristallaggregat längs der Gleitebenen bereits voraus*⁶. Ein Festerwerden von Kristallgitterteilen ist naturgemäß ausgeschlossen, die „Verfestigung“ beruht auf einer vorteilhafteren Ausnutzung der Kohäsion der Gitterblöcke, die für den Ausgangszustand des realen Einkristalls gewissermaßen nur latent vorhanden ist⁷. Die maximale „Verfestigung“ des aus einem Einkristall hervorgehenden Verformungs-Vielkristallaggregates wird offenbar durch die unveränderliche Kohäsion der Gitterblöcke und deren Orientierungsabhängigkeit begrenzt. Wenn die Kohäsion der Gitterblöcke mit der Idealgitterfestigkeit übereinstimmt⁸, sollte also *die Zugfestigkeit maximal „verfestigter“ Einkristalle höchstens die Größenordnung der Idealgitterfestigkeit erreichen* können⁹, was zu einer indirekten experimentellen Bestimmung der Idealgitterfestigkeit Gelegenheit gibt (Ziff. 21, E, F).

Die plastische Verformung durch Zwillingsbildung harrt noch eingehenderer Erforschung. Wie man auf energetischem Wege abschätzen kann, erfordert die Umklappung des Idealgitters in die Zwillingsstellung örtliche elastische Spannungen von der Größenordnung der Idealgitterfestigkeit. Im Realkristall sind derartige Spannungen nur durch die spannungserhöhende Kerbwirkung von Baufehlern erreichbar, so daß auch die Zwillingschiebung nur in Ver-

¹ A. T. STARR, Proc. Cambridge Phil. Soc. Bd. 24, S. 489. 1928; G. I. TAYLOR, Trans. Faraday Soc. Bd. 24, S. 121. 1928.

² W. G. BURGERS, ZS. f. Phys. Bd. 67, S. 605. 1931.

³ A. SMEKAL, ZS. d. Ver. d. Ing. Bd. 72, S. 667. 1928; Metallwirtsch. Bd. 7, S. 776. 1928.

⁴ P. LUDWIK, ZS. d. Ver. d. Ing. Bd. 63, S. 142. 1919; Bd. 69, S. 349. 1925.

⁵ M. POLANYI, ZS. f. Elektrochem. Bd. 28, S. 16. 1921. Die ersten Versuche, welche „Verfestigungs“-effekte an Einkristallen ergeben haben, stammen von W. VOIGT, Dissert. Königsberg 1874; Wied. Ann. Bd. 52, S. 536. 1894; s. ferner W. EWALD u. M. POLANYI, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 139. 1925; M. POLANYI u. G. SACHS, ebenda Bd. 33, S. 692. 1925.

⁶ Siehe etwa A. SMEKAL, ZS. f. Phys. Bd. 83, S. 313. 1933; Phys. ZS. Bd. 34, S. 633. 1933.

⁷ Eine Übersicht über die sonst versuchten Verfestigungstheorien, die den Tatsachen des Kristallbaues ferner stehen, in Kohäsion der Festkörper, Ziff. 53.

⁸ Siehe oben S. 891.

⁹ A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 27, S. 837. 1926; ZS. f. techn. Phys. Bd. 7, S. 535. 1926.

bindung mit Baufehlern zustande kommen sollte¹. Wie bei der Gleitebenenbildung, würde auch für die makroskopische „Elastizitätsgrenze“ der Zwillingschiebung die „technische“ Zerreißfestigkeit des spröden Kristallzustandes demnach eine obere Grenze darstellen. Die makroskopischen Spannungen, bei denen sprödes Reien, Gleitebenenbildung oder Zwillingschiebung einsetzt, würden in nicht zu hoher Temperatur somit die gleiche Größenordnung besitzen können.

21. Sprödigkeit und Plastizität. A. Allgemeines. Eine quantitativ erschöpfende Untersuchung der Festigkeitseigenschaften liegt noch für keinen einzigen kristallisierten Stoff vor. Meist hat man sich auf rein homogene Beanspruchungsarten beschränkt, insbesondere den Zugversuch; auch da ist die Abhängigkeit der Temperatur nur lückenhaft, jene vom Druck fast gar nicht geprüft. Am besten untersucht sind Steinsalz und andere Alkalihalogenide, weniger eingehend verschiedene Metallkristalle². Ein sehr umfangreiches qualitatives Erfahrungswissen bezüglich des Festigkeitsverhaltens in Zimmertemperatur ist von der Mineralogie zusammengetragen worden; man verdankt ihm die Gewißheit, daß die qualitativen Gesetzmäßigkeiten der Festigkeitseigenschaften grundsätzlich an allen kristallisierten Stoffen die gleichen sind.

Zu diesen allgemeinen Gesetzmäßigkeiten gehört die Erfahrung, daß die Kristalle in hoher Temperatur und bei hohen allseitigen Drucken plastischer sind als in Tieftemperatur. Für verschiedene ausgeprägte Stoffgruppen tritt der Beginn deutlicher Plastizität im vielkristallinen Zustand etwa beim gleichen Bruchteil der absoluten Schmelztemperatur auf³. Vollkommene Sprödigkeit in Zimmertemperatur und bei Normaldruck findet sich bei allen Stoffen, deren Ritzhärte nach der MOHSSchen Härteskala etwa von der Stufe 6 aufwärts gelegen ist, doch ist diese Feststellung im allgemeinen von der Beanspruchungsart nicht unabhängig. Besondere Nachweise dafür, daß keine meßbaren plastischen Formänderungen auftreten, liegen nur bei wenigen Stoffen und nur für ausgewählte Beanspruchungsarten vor, z. B. an Quarz⁴ und Diamant⁵. Durch hohe Drucke und Temperaturen können diese „spröden“ Stoffe plastisch gemacht werden⁶, durch Tiefkühlung werden „plastische“ Stoffe dem „spröden“ Zustand weitgehend angenähert. Das scheint auch für einige Metalle zu gelten⁷, aber jedenfalls nicht allgemein, da bei tiefschmelzenden Metallen noch in Heliumtemperatur (-269°) deutliche Plastizität nachgewiesen ist⁸.

Sprödigkeit stellt demnach ein Grenzverhalten in „Tief“temperatur dar, das für die Mehrzahl der Stoffe sehr angenähert verwirklichtbar ist, für einige tiefschmelzende Metallkristalle bisher zumindest praktisch, vielleicht auch grundsätzlich unerreichbar ist. Trotzdem ist für den Temperaturgang des Festigkeits-

¹ A. SMEKAL, Journ. Inst. Met. Bd. 48, S. 251. 1932.

² Zusammenstellung der meisten Literaturangaben und Messungsergebnisse in Kohäsion der Festkörper, I. c.

³ Siehe etwa G. TAMMANN, Göttinger Nachr. 1930 III, S. 227.

⁴ Literaturangaben hierzu bei K. ZINSERLING und A. SCHUBNIKOW (ZS. f. Krist. Bd. 85, S. 454. 1933), die je nach dem benutzten Verfahren Sprödigkeit oder Plastizität vertreten haben.

⁵ Vgl. etwa G. FRIEDEL, ZS. f. Krist. Bd. 83, S. 42. 1932, auf S. 47–48.

⁶ Siehe etwa A. JOHNSON, Centralbl. f. Min. 1918, S. 265; K. VEIT, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. 45, S. 122. 1922; G. TAMMANN u. W. SALGE, ebenda Bd. 57, S. 117. 1928; zuletzt F. HEIDE, ZS. f. Krist. Bd. 78, S. 257. 1931. — Für die Plastizität von Diamant vgl. z. B. G. FRIEDEL, I. c. und vor allem A. F. WILLIAMS, The Genesis of the Diamond. 2 Bde. London 1932, besonders Bd. II, S. 451–462.

⁷ Für Fe siehe F. SAUERWALD u. H. G. SOSSINKA, ZS. f. Phys. Bd. 82, S. 634. 1933.

⁸ W. MEISSNER, M. POLANYI u. E. SCHMID, ZS. f. Phys. Bd. 66, S. 477. 1930 (Zn, Cd); M. POLANYI u. E. SCHMID, Naturwissensch. Bd. 17, S. 301. 1929; s. ferner R. HOLM u. W. MEISSNER, ZS. f. Phys. Bd. 74, S. 736. 1932.

verhaltens zwischen diesen Metallen und den übrigen Stoffen *kein* grundsätzlicher Unterschied feststellbar. Der Übergang vom „plastischen“ zum „spröden“ Zustand ist für das reguläre Steinsalz im Zugversuch senkrecht zur Würfel-ebene systematisch verfolgt worden; die Temperaturabhängigkeit seiner Zugfestigkeit und damit gleichbedeutend seiner (maximalen) Schubfestigkeit längs der Rhombendodekaeder-Gleitebenen ist in der halbschematischen Abb. 30 dargestellt¹. Abb. 31 enthält die entsprechende, nicht schematisierte Darstellung für die maximale Schubfestigkeit längs der hexagonalen Basisgleitebenen von Zink-Einkristallen; wegen des Vorkommens verschiedenster Zugrichtungen in den zugrunde gelegten Messungen² tritt hier an die Stelle *einer* Kurve ein Kurven-

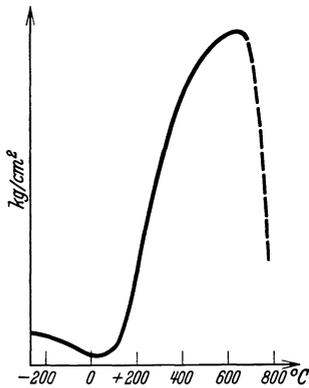


Abb. 30. Temperaturabhängigkeit der Zugfestigkeit reiner synthetischer Steinsalzkristalle für Zug senkrecht zur Würfel-ebene (halbschematisch, Tieftemperaturgebiet überhöht). Bei doppeltem Ordinatenmaßstab zugleich Schubfestigkeit längs der Rhombendodekaeder-Gleitebenen an der Zerreißgrenze. (Messungen von W. BURGMÜLLER, W. THEILE und D. MAHNKE.)

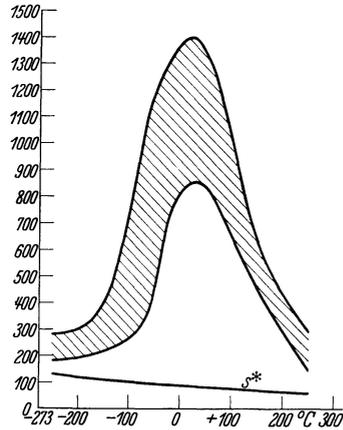


Abb. 31. Temperaturabhängigkeit der Schubfestigkeit von Zinkkristallen längs der hexagonalen Basisgleitebenen an der Zerreißgrenze. Kurve S*: Temperaturabhängigkeit dieser Schubspannung an der Streckgrenze. (Messungen von W. FAHRENHORST und E. SCHMID.)

band. Der Verlauf ist qualitativ gleichartig, in hohen und tiefen Temperaturen ist die Zugfestigkeit gering, in mittleren Temperaturen ergeben sich hohe „Verfestigungen“ (Ziff. 20, D), wobei das Verfestigungsmaximum bei sehr verschiedenen Temperaturen liegt. Tabelle 20 enthält die Temperaturen der Verfestigungsmaxima einiger genauer untersuchter Stoffe³, woraus der allgemeine Charakter der Gemeinsamkeit⁴ zur Genüge hervorgeht.

Tabelle 20. Angenäherte Temperaturlage der maximalen „Verfestigung“ verformter Einkristalle.

Stoff	Al	Cd	Zn	NaCl
Angenäherte Temperaturlage des Verfestigungsmaximums in Centigraden	≤ -185	-185	+20	+650

¹ W. BURGMÜLLER, ZS. f. Phys. Bd. 80, S. 299. 1933; Bd. 83, S. 317. 1933 (-253 bis +20°); K. STEINER u. W. BURGMÜLLER, ebenda Bd. 83, S. 321. 1933 (-269°); W. THEILE, ebenda Bd. 75, S. 763. 1932 (+20 bis +600°); D. MAHNKE, erscheint ebenda 1934 (+20 bis +765°).

² W. FAHRENHORST u. E. SCHMID, ZS. f. Phys. Bd. 64, S. 845. 1930.

³ Siehe die beiden vorigen Anmerkungen sowie W. BOAS u. E. SCHMID, ZS. f. Phys. Bd. 61, S. 767. 1930 (Cd); Bd. 71, S. 703. 1931 (Al). Ähnliche Versuche an Mg bei E. SCHMID, ZS. f. Elektrochem. Bd. 37, S. 447. 1931.

⁴ A. SMEKAL, Metallwirtsch. Bd. 10, S. 831 u. 847. 1931, Abb. 5; Phys. ZS. Bd. 34, S. 363. 1933.

B. Strukturempfindlichkeit der Kohäsion. Das *Sprödigkeitsgebiet* des Steinsalzes (Abb. 30) liegt unterhalb des Siedepunktes der flüssigen Luft. Es ist sehr bemerkenswert, daß die *Zugfestigkeit daselbst angenähert temperaturunabhängig* ist. Man kann also in der *Zerreißfestigkeit des spröden Kristallzustandes* ein wohldefiniertes Maß seiner „technischen“ Kohäsion¹ erblicken, das mit der theoretischen Zerreißfestigkeit des Idealgitters (Ziff. 20, A) verglichen werden kann. Die *Idealgitterkohäsion* des Steinsalzes mit rund 20000 kg/cm² ist als Gittereigenschaft grundsätzlich *strukturunempfindlich* (Ziff. 2). Die *rund 1000mal kleinere „technische“ Kohäsion ist strukturempfindlich* und besitzt Werte zwischen etwa 10 und 60 kg/cm² *. Sie ist für natürliche und synthetische Steinsalzkristalle verschieden, also von der chemischen Reinheit und Entstehungsweise abhängig. Die *künstliche Vermehrung der Kristallbaufehler durch Einbau unlöslicher Fremdstoffe* in das synthetische Kristallmaterial (Ziff. 12, E) *setzt die Kohäsion bedeutend herab* (Abb. 32); *ebenso wirkt die Vermehrung mechanisch erzeugter Kristallbaufehler*². Man hat hier unmittelbar Belege dafür, daß *photochemisch* (Ziff. 11, B) *oder ultramikroskopisch* (Ziff. 10, D) *nachgewiesene, im Kristallinneren befindliche Baufehler kohäsionsmindernd wirksam sind*, wie das theoretisch vorausgesehen war³ (Ziff. 20, C). — Obgleich ein ähnlicher Nachweis an anderen, insbesondere Metallkristallen noch nicht möglich war, wird man die allgemeine Bedeutung des Ergebnisses für wahrscheinlich halten dürfen; aus dem Abstand der Temperaturen des Sprödigkeitsgebietes von der Temperatur maximaler Verfestigung beim Steinsalz und der Lage der letzteren für die eingehender untersuchten Metallkristalle (Tab. 20) geht ohne weiteres hervor, daß ein Sprödigkeitsgebiet bei diesen Stoffen, wenn überhaupt vorhanden, in einem bisher unzugänglichen Temperaturbereich gelegen sein würde.

C. Abnahme der Zerreißfestigkeit durch Tieftemperaturverformung. Mit beginnender Plastizität durch Gleitebenenverformung tritt mit zunehmender Temperatur zunächst ein *Absinken der Zugfestigkeit* des Steinsalzes senkrecht zur Würfelebene (001) ein (Abb. 30, 32). Die Zugfestigkeit von Zinkkristallen senkrecht zur hexagonalen Basisebene (0001) zeigt mit zunehmender plastischer Verformung, gemessen durch die richtungsunabhängige kristallographische Abgleitung längs der Gleitebenen⁴ für tiefe Temperaturen ebenfalls eine derartige Abnahme (Abb. 33). Ein ebensolches Absinken wie beim Steinsalz ist ferner bei Fe⁵ sowie an den sehr plastischen Kristallen von AgCl und AgBr

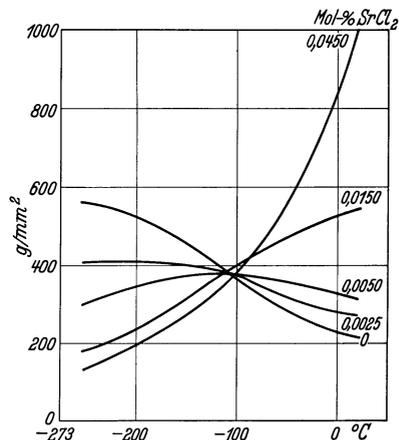


Abb. 32. Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit für Zug senkrecht zur Würfelebene von reinsten synthetischen Steinkristallen und Kristallen mit zunehmender Menge von eingebautem SrCl₂. (W. BURGSMÜLLER).

¹ Dieser Terminus für die Zerreißfestigkeit des spröden Zustandes wurde von P. LUDWIK eingeführt.

* W. BURGSMÜLLER, l. c. und Dissert. Halle 1934.

² W. BURGSMÜLLER findet, daß die Zerreißfestigkeit in Zimmertemperatur gespaltener Steinsalzstäbchen gegenüber der in flüssiger Luft gespaltener um etwa 25% erniedrigt ist.

³ A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 27, S. 837. 1926; Bd. 34, S. 633. 1933; ZS. f. Phys. Bd. 83, S. 313. 1933.

⁴ Die genauere Einführung dieser Größe bei v. GÖLER u. G. SACHS, ZS. f. Phys. Bd. 41, S. 103. 1926; E. SCHMID, ebenda Bd. 40, S. 54. 1926. Siehe auch Kohäsion der Festkörper, Ziff. 48.

⁵ F. SAUERWALD u. H. G. SOSSINKA, l. c.

gefunden worden¹. Die Auswirkungen des Verformungsmechanismus durch Gleitebenenbildung sind demnach in allen Fällen gleichartig. Sie setzen offenbar ein *Absinken der Elastizitätsgrenze mit zunehmender Temperatur* voraus,

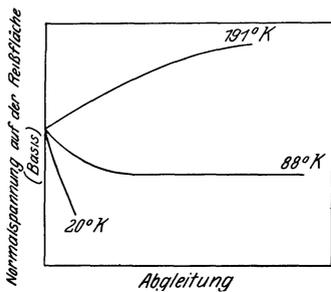


Abb. 33. Abnahme der Zerreißspannung von Zinkkristallen senkrecht zur hexagonalen Basisebene mit zunehmender mechanischer Störung durch Abgleitung längs dieser Ebene in Tieftemperatur. (W. FAHRENHORST und E. SCHMID.)

überdies eine *Entstehung von Kristallbaufehlern längs der Gleitebenen*; die letztere ist für Steinsalz unmittelbar durch die Wahrnehmung belegt, daß *Abschiebungsbrüche* längs einer wirksamen Rhombendodekaeder-Gleitebene (011) in Tieftemperatur häufig vorkommen, während im Zugversuch senkrecht zur Würfebene sonst immer nur diese Würfebene (001) als Reißfläche auftritt². Die neuentstandenen Baufehler sind für Zimmertemperatur überdies auf photochemischem (Abb. 40) und ultramikroskopischem Wege (Abb. 42) direkt nachgewiesen (Ziff. 22). Wie im Sprödigkeitsgebiet wird also durch mechanisch — nämlich durch die Verformung selbsttätig — erzeugte Baufehler die Zugfestigkeit

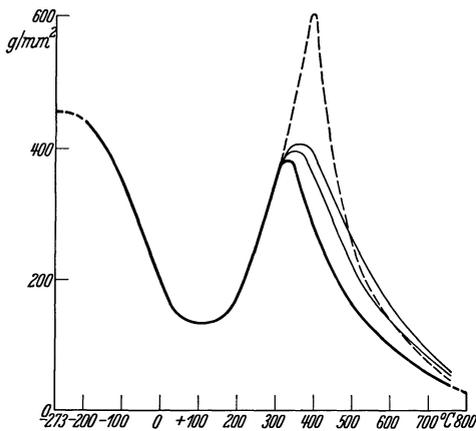


Abb. 34. Temperaturabhängigkeit der maximalen Belastung je Einheit des Anfangsquerschnittes für Zug senkrecht zur Würfebene, die von reinsten synthetischen Steinsalzkristallen praktisch beliebig lange Zeit hindurch getragen werden können. Schwach ausgezogene Kurven: Maximalbelastungen, für die das Zerreißen nach 8 bzw. 15 Minuten eintritt. Strichlierte Kurve: Belastungen der stark ausgezogenen Kurve je Einheit des Endquerschnittes (wahre „Dauerzugfestigkeit“). (D. MAHNKE.)

herabgesetzt, ebenso wirken künstliche Baufehler durch geringe Mengen eingebauter Fremdatome (Abb. 32). Indes verschiebt sich das Tieftemperaturgebiet absinkender Zerreißfestigkeit desto mehr nach tieferen Temperaturen, je größer die eingebaute Fremdstoffmenge ist; aus der Abb. 32 ist ferner abzulesen, daß *durch den Einbau der Fremdatome die Elastizitätsgrenze in Tieftemperatur immer mehr herabgesetzt, die Verformung durch Gleitebenenbildung immer stärker gefördert* werden muß, da sie bei desto tieferen Temperaturen einsetzt, je mehr Fremdatome eingebaut, also je mehr spannungserhöhende Fehlstellen (Ziff. 20, D) vorhanden sind.

Die Tragfähigkeit eines Kristalls wird somit durch Tieftemperaturverformung herabgesetzt. Bei Steinsalzkristallen gilt das selbst für beliebig hohe Temperaturen, obgleich ihre Tragfähigkeit daselbst nicht monoton absinkt, sondern einen vorübergehenden Wiederanstieg zeigt. Bestimmt man die maximale Last je Anfangsquerschnitt, die nach stoßfreier, raschster Belastung von Kristall durch beliebig lange Zeiten hindurch getragen werden kann („Dauerzugfestigkeit“

nach „dynamischer“ Belastung)³, so erhebt sich die erhaltene Kurve nirgends über die Anfangsspannung in Tieftemperatur (Abb. 34). Die Verschiedenheit des Tieftemperaturabschnittes dieser Kurve⁴ (hohe Belastungsgeschwindigkeit)

¹ Nach unveröffentlichten Versuchen von J. BURGHOLD.

² W. BURGMÜLLER, l. c.

³ D. MAHNKE, l. c.

⁴ Da in diesem Kurvenabschnitt noch keine merkliche Querschnittsverringering der Kristalle eintritt, kann man daselbst Anfangsspannung und Zerreißfestigkeit praktisch einander gleichsetzen.

vom Kurvenverlauf der Abb. 32 (geringe Belastungsgeschwindigkeit) belegt zugleich einen *festigkeitsmindernden Einfluß hoher Verformungsgeschwindigkeit* (Ziff. 20, D).

D. Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze. Im vorigen Unterabschnitt ist auf indirektem Wege erschlossen worden, daß die Elastizitätsgrenze bzw. der Beginn „deutlicher“ Plastizität („Streckgrenze“) beim Steinsalz mit zunehmender Temperatur absinkt. Für steigende Temperaturen oberhalb der Zimmertemperatur ist dies aus dem Absinken der Anfangsordinate von Spannungs-Dehnungs-Kurven (Abb. 35) unmittelbar nachgewiesen¹. Den gleichen Temperaturgang zeigt die Grenzschubspannung S^* längs der hexagonalen Basisgleitebenen parallel zur Gleitrichtung an der Streckgrenze von Zinkkristallen (Abb. 34). Wie Abb. 36 am Beispiel des Temperaturganges der analogen Grenzschubspannungen von Cd-Kristallen² dartut, steigt die Streckgrenze mit zunehmender Belastungsgeschwindigkeit an. Die theoretisch zu erwartende *langsame Abnahme der Streckgrenze mit zunehmender Temperatur* (Ziff. 20, D) ist bisher ausnahmslos erhalten worden, und auch sie dürfte ein allgemeines Gesetz darstellen.

E. Anstieg der Zugfestigkeit im „Verfestigungs“-bereich. Auf den erst an einer verhältnismäßig geringen Zahl von Stoffen untersuchten Temperaturbereich mit abnehmender Zugfestigkeit (C.) folgt ein „mittleres“ Temperaturgebiet, in dem die Zugfestigkeit steil ansteigt (Abb. 30, 31); es

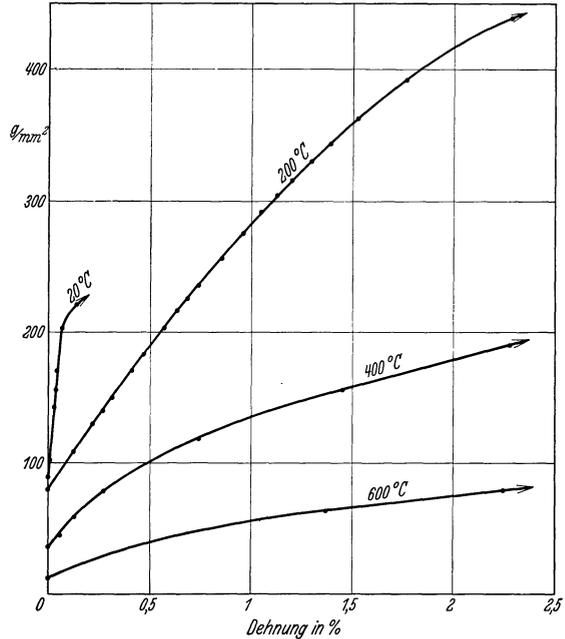


Abb. 35. Anfangsverlauf der plastischen Dehnung von synthetischen Steinsalzkristallen in Abhängigkeit von der Spannung für Zug senkrecht zur Würfebene bei verschiedenen Temperaturen. (W. THEILE.)

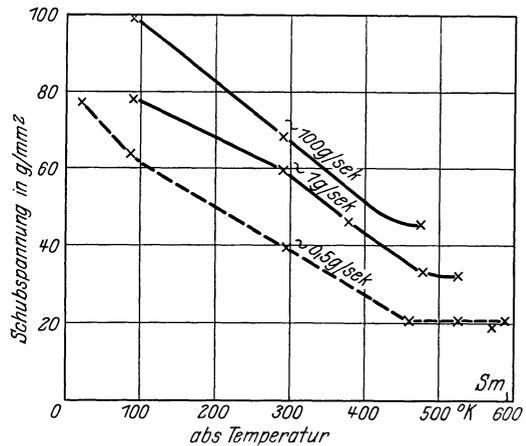


Abb. 36. Temperaturabhängigkeit der Schubfestigkeit längs der hexagonalen Basisgleitebenen von Cadmiumkristallen an der Streckgrenze bei verschiedenen Belastungsgeschwindigkeiten. (W. BOAS und E. SCHMID.)

¹ W. THEILE, l. c. Abb. 2. Die von A. JOFFÉ, M. W. KIRPITSCHWA u. M. A. LEWITZKY (ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 286. 1924) röntgenographisch bestimmte Temperaturabhängigkeit bezieht sich nicht, wie angegeben, auf die „Elastizitätsgrenze“, sondern auf eine viel höher gelegene „Fließgrenze“. Vgl. dazu Kohäsion der Festkörper, Ziff. 45; W. THEILE, l. c.

² W. BOAS u. E. SCHMID, l. c. Abb. 6.

ist schon für ziemlich zahlreiche Stoffe erhalten worden. Als „Verfestigungs“ gebiet gehört es bereits dem deutlich vielkristallinen Verformungsstadium der Einkristalle an¹ (Ziff. 20, D) und soll hier daher nicht näher erörtert werden. Erwähnt sei jedoch die durch zahlreiche Erfahrungen an Kristallen mit Fremdzusätzen bestätigte *Strukturempfindlichkeit* auch dieses Verformungsgebietes² sowie die *hier fortbestehende Abnahme der Zerreißspannungen mit zunehmender Verformungsgeschwindigkeit* (C.), die erst bei den Temperaturen des „Verfestigungs“ maximums in eine Zunahme umschlägt*. Als Beispiel für den ersteren Effekt sei die „verfestigende“ Wirkung eingebauter Fremdstoffe auf die Zugfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle in Zimmertemperatur (Abb. 32) erwähnt und auf die quantitative Verschiedenheit dieser „Verfestigungs“effekte beim Einbau von ein- und zweiwertigen Fremdstoffkationen³ (Abb. 37) hingewiesen. Für das Festigkeits-

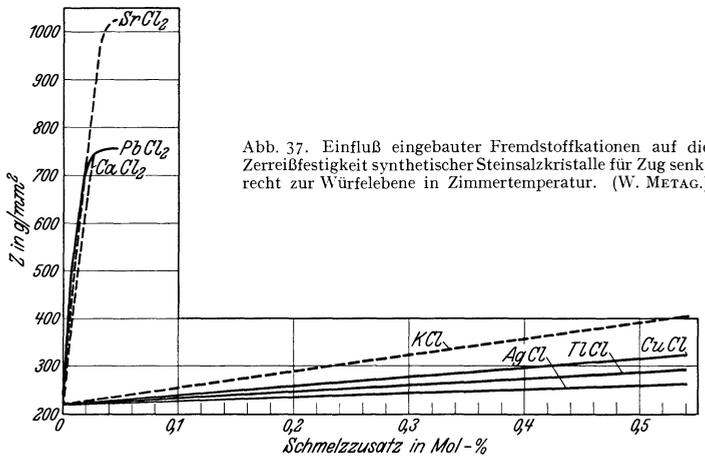


Abb. 37. Einfluß eingebauter Fremdstoffkationen auf die Zerreißfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle für Zug senkrecht zur Wrelebene in Zimmertemperatur. (W. METAG.)

problem des Realkristalls ist ferner von Wichtigkeit, welche maximalen „Verfestigungen“ bzw. welche absoluten Maximalspannungen hier möglich sind. Bei Anwendung großer Belastungsgeschwindigkeiten zeigt Steinsalz in der Temperatur seines „Verfestigungs“ maximums für Zug senkrecht zur Wrelebene (650°, Abb. 30) Zerreißspannungen bis zu 5600 kg/cm²; bei 550° und Zug senkrecht zur Rhombendodekaederebene bis zu 15000 kg/cm² *. Die *Idealgitterfestigkeit* mit etwa 20000 kg/cm² (Ziff. 20, A) ist hier so weitgehend approximiert ohne überschritten zu werden, daß dadurch eine starke Stütze für die *Realität der Idealgitterfestigkeit* gegeben ist (Ziff. 20, D). Die Streckgrenze des synthetischen Steinsalzes für Zug senkrecht zur Wrelebene beträgt bei 650° etwa 0,1 kg/cm², so daß hier innerhalb weniger Sekunden unter entsprechender Querschnittsverminderung bis zum Zerreißen ein mehr als 50000facher Spannungsanstieg stattfindet. Dem Nichtgleichgewichtscharakter der Verformungs-Vielkristallaggregate (Ziff. 21, G; 24) gemäß bleiben diese hohen Spannungen allerdings nur äußerſt kurze Zeit erhalten, so daß stationäre Festigkeitswerte dieser Größen-

¹ Wie für Steinsalz z. B. aus den erwähnten Rntgenversuchen von A. JOFFÉ und Mitarbeitern (l. c.) direkt zu entnehmen ist. Nachweis durch röntgenographische *Intensitätsmessungen* bei J. HENGSTENBERG u. H. MARK, ZS. f. Phys. Bd. 61, S. 435. 1930; R. BRILL, ebenda Bd. 61, S. 454. 1930.

² Kohäsion der Festkörper, Ziff. 47. Dasselbst ist auch der Einfluß systematischer Wärmebehandlung und der Beschaffenheit des Kristallmaterials für Steinsalz eingehend belegt.

* D. MAHNKE, l. c.

³ A. EDNER, ZS. f. Phys. Bd. 73, S. 623. 1932; H. SCHÖNFELD, ebenda Bd. 75, S. 442. 1932; W. METAG, ebenda Bd. 78, S. 363. 1932.

ordnung durch Verformung nicht herzustellen sind. Für Metallkristalle sind bisher etwa 100fache Spannungszunahmen bekanntgeworden¹.

Die Erzeugung rasch anwachsender hohe „Verfestigungs“spannungen ist unter Verzicht auf Homogenität der makroskopischen Spannungsverteilung schon früher dadurch verwirklicht worden, daß Steinsalz-Einkristallkugeln aus flüssiger Luft plötzlich in siedende Kochsalzlösung (100°) oder flüssiges Blei (600°) eingeworfen wurden². Nach Ausweis der elastizitätstheoretischen Rechnung würden hierbei im Idealgitter radiale Zugspannungen von maximal 2500 bzw. 7000 kg/cm² entstehen können³, vorausgesetzt daß die äußere Kugelschale etwa 2,7mal größere Druckspannungen erträgt⁴. Wegen der niedrigen Lage der Elastizitätsgrenze bzw. Streckgrenze des wirklichen Kristallmaterials⁵ (Abb. 35) mußte plastische Verformung und „Verfestigung“ eintreten⁶, so daß die tatsächlich erreichten Höchstspannungen in den nicht zersprungenen Kugeln niedriger als die berechneten Spannungen sein müssen⁴ und ihre wahre Größe unbekannt bleibt. Nach den obigen Ergebnissen homogener Hochtemperaturzugversuche ist die Möglichkeit bedeutender „Verfestigungs“spannungen bei dem geschilderten Kugelexperiment sicherlich anzunehmen und damit auch eine Annäherung an die Idealgitterfestigkeit bis auf etwa eine Größenordnung.

F. Steigerung der Plastizität durch Lösungsmittelwirkung. Ein weiterer Versuch zur Verwirklichung hoher „Verfestigungs“spannungen gründet sich auf die Entdeckung des deutschen Bergbeamten ENGELHARDT, daß in Zimmertemperatur mit Wasser abgelöste Steinsalzkristalle eine abnorm gesteigerte Plastizität besitzen⁷. Zugversuche an derartigen Kristallen⁸ ergeben Zerreißspannungen von der Größenordnung 600 bis 1200 kg/cm²*, so daß durch die Ablösung ähnliche „Verfestigungs“leistungen ermöglicht werden wie durch Hochtemperatur⁹; für die Wesensgleichheit der Verformung in beiden Fällen sind die erforderlichen qualitativen und quantitativen Belege sichergestellt¹⁰. Für zwei Einzelfälle wurden Zerreißspannungen von der Größenordnung der Idealgitterfestigkeit angegeben¹¹. Jedenfalls sind durch diese Verformungsversuche „Verfestigungs“wirkungen⁶ nachgewiesen, die der Idealgitterfestigkeit wiederum zumindest bis auf eine Größenordnung nahekommen.

¹ Kohäsion der Festkörper, Ziff. 49.

² A. JOFFÉ u. M. A. LEWITZKY, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 442. 1926.

³ G. GRÜNBERG, ebenda Bd. 35, S. 584. 1926.

⁴ M. POLANYI, Naturwissensch. Bd. 16, S. 1043. 1928.

⁵ JOFFÉ nahm ein sprödes Verhalten des Kristallmaterials mit temperaturunabhängiger Zerreißfestigkeit an, überdies waren die tatsächlichen niedrigen Streckgrenzen damals noch unbekannt.

⁶ Vgl. den röntgenoptischen Nachweis der Vielkristallnatur stärker verformter Steinsalzkristalle bei A. JOFFÉ, M. W. KIRPITSCHewa u. M. A. LEWITZKY, ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 286. 1924.

⁷ Vgl. etwa K. KLEINHANN, Phys. ZS. Bd. 15, S. 363. 1914.

⁸ A. JOFFÉ, M. W. KIRPITSCHewa u. M. A. LEWITZKY, l. c.; A. JOFFÉ u. M. A. LEWITZKY ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 576. 1925; s. ferner W. EWALD u. M. POLANYI, ebenda Bd. 28, S. 29. 1924; Bd. 31, S. 746. 1925; E. SCHMID u. O. VAUPEL, ebenda Bd. 56, S. 308. 1929.

* U. HEINE, ebenda Bd. 68, S. 591. 1931; E. REXER, ebenda Bd. 72, S. 613. 1931; G. F. SPERLING, ebenda Bd. 74, S. 476. 1932; K. H. DOMMERICH, ebenda Bd. 80, S. 242. 1933; K. WENDENBURG, erscheint ebenda 1934.

⁹ Siehe A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 32, S. 187. 1931; W. THEILE, l. c.

¹⁰ Gleichheit der Verformung durch Rhombendodekaedergleitung (G. F. SPERLING, l. c.), Übereinstimmung der Streckgrenze von trockenen und abgelösten Kristallen (K. H. DOMMERICH, l. c.), Konstanz der Grenzschubspannung an der Streckgrenze (K. H. DOMMERICH, l. c.); zugfestigkeitssteigernder Einfluß verringerter Belastungsgeschwindigkeit (K. WENDENBURG, l. c.); Konstanz der Grenznormalspannung für die Reißebenen (G. F. SPERLING, l. c.).

¹¹ A. JOFFÉ, M. W. KIRPITSCHewa u. M. A. LEWITZKY, l. c.; L. PIATTI, ZS. f. Phys. Bd. 77, S. 401. 1932; Cim. Bd. 9, S. 102. 1932, auf S. 124.

Die Natur der Lösungsmittelwirkung ist noch nicht erschöpfend aufgeklärt¹. Es scheinen drei Möglichkeiten zu bestehen, die allein oder als Teilursachen gleichzeitig in Frage kommen können²: 1. Beseitigung der durch die Verformung entstehenden Oberflächenstörungen des Kristalls (Ziff. 22, J) durch Ausglättung der Oberfläche, 2. Abhängigkeit der Verfestigung sowie der Verformungs-Oberflächenstörungen vom Kristallquerschnitt, 3. Eindringen des Lösungsmittels in das Kristallinnere und innerliche Beeinflussung der Verformungswirkungen. — Für den letzteren Punkt ist wesentlich, daß das Eindringen von Wasser in abgelöste Steinsalzkristalle spektroskopisch nachgewiesen ist³, an sich aber noch keinen Zusammenhang mit den Verformungseigenschaften beweist², zumal die Berührung mit gesättigter Salzlösung *keine* anormalen Plastizitätseffekte verursacht⁴. Eine teilweise Klärung

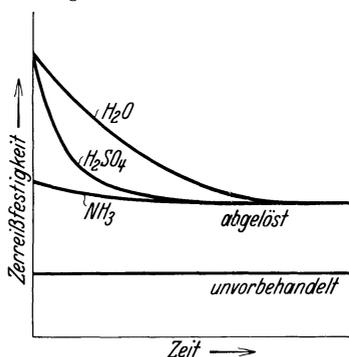


Abb. 38. Mittlere Zerreiβfestigkeit unbelastet abgelöster und sogleich in absolutem Alkohol getrockneter synthetischer Steinsalzkristalle für Zug senkrecht zur Würfelene in Zimmertemperatur; Abhängigkeit von der Zeitdauer zwischen Trocknung und Festigkeitsversuch (schematisch). Lösungsmittel: H_2O ; H_2SO_4 + 25% SO_2 ; NH_3 . (K. WENDENBURG.)

ermöglicht die Ablösung durch verschiedene Lösungsmittel⁵, kombiniert mit der für Wasserablösung gefundenen Ablösungsnachwirkung auf die Plastizitätserscheinungen⁶. Abb. 38 zeigt die Natur dieser Nachwirkung für drei verschiedene Lösungsmittel. Die Abstufung der Nachwirkungsunterschiede nach der Größe des Dipolmomentes der in Frage kommenden Fremdmoleküle ($H_2O > SO_2 > NH_3$)⁷ spricht für das Bestehen eines echten, zumindest teilweise innerlichen Adsorptionseffektes⁸; die Verschiedenheit der Zugfestigkeit im unabgelösten Ausgangszustand und nach dem Abklingen der Lösungsmittel-nachwirkung ist nebenher als Ausglättungseffekt der Oberfläche besonders nachgewiesen⁸. Die Mitbeteiligung eines Einflusses der Querschnittsabnahme durch die Ablösung bleibt vorläufig unentschieden.

Ein Einfluß adsorbierter Fremdstoffe auf die Festigungseigenschaften von Glimmer sowie spröder quasiisotroper Stoffe ist bekannt⁹ und beruht voraus-

¹ Die Annahme ausschließlicher Beseitigung von Oberflächenstörungen des für spröde gehaltenen Kristallmaterials haben M. POLANYI (l. c.) und U. HEINE (l. c.) widerlegt. Die Voraussetzung von POLANYI und EWALD (l. c.), daß durch die Ablösung eine Herabsetzung der Elastizitätsgrenze eintrete, widerspricht dem später erhobenen Tatsachenbefund (K. H. DOMMERICH), was bei E. OROWAN (ZS. f. Phys. Bd. 86, S. 195. 1933) übersehen ist. Vgl. diesbezüglich auch N. DAWIDENKOW u. M. CLASSEN-NEKLUDOWA, Sow. Phys. ZS. Bd. 4, S. 25. 1933.

² A. SMEKAL, Phys. Rev. Bd. 43, S. 366. 1933; Naturwissensch. Bd. 21, S. 268. 1933.

³ R. B. BARNES, Phys. Rev. Bd. 43, S. 82. 1933; Naturwissensch. Bd. 21, S. 193. 1933. Die Annahme eines solchen Eindringens zuerst bei A. SMEKAL, ebenda Bd. 16, S. 743 u. 1045. 1928, sowie F. QUITTNER u. A. SMEKAL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 3, S. 162. 1929; Phys. ZS. Bd. 32, S. 187. 1931; E. SCHMID u. O. VAUPEL, l. c.

⁴ Unveröffentlichte Versuche von W. METAG an synthetischen Steinsalzkristallen haben die diesbezüglichen Angaben der älteren Autoren an natürlichem Kristallmaterial bestätigt und innerhalb der Fehlergrenzen keine Veränderung feststellen können.

⁵ E. REXER (l. c.) hat für NaCl Wasser und rauchende Schwefelsäure, für KJ Wasser und Methylalkohol als Lösungsmittel benutzt und in diesen Fällen übereinstimmende „Verfestigungs“effekte erhalten.

⁶ A. JOFFÉ, M. W. KIRPITSCHWA u. M. A. LEWITZKY, l. c.; A. JOFFÉ u. M. A. LEWITZKY, l. c.; E. SCHMID u. O. VAUPEL, l. c.; von N. DAWIDENKOW und M. CLASSEN-NEKLUDOWA (l. c.) konnte die Bewässerungsnachwirkung nicht beobachtet werden.

⁷ Vgl. etwa die Messungsergebnisse von M. JONA, Phys. ZS. Bd. 20, S. 14. 1919.

⁸ K. WENDENBURG, erscheint ZS. f. Phys. 1934.

⁹ L. H. MILLIGAN, Journ. Soc. Glass Techn. Bd. 13, S. 351. 1929; P. REHBINDER, ZS. f. Phys. Bd. 72, S. 191. 1931; Sow. Phys. ZS. Bd. 4, S. 365. 1933; S. SCHURKOW, ebenda Bd. 1, S. 123. 1932; W. P. BERDENNIKOW, ebenda Bd. 4, S. 397. 1933.

sichtlich auf einer Beeinflussung der Oberflächenenergie durch Adsorption¹; eine ähnliche Wirkung mag somit auch bei abgelösten Kristallen längs äußeren und inneren Oberflächen vorliegen.

Für einen primären Effekt der Querschnittsabnahme bestehen bei *unvorbehandeltem* Kristallmaterial keine Anhaltspunkte; die Zugfestigkeit von trockenem Steinsalz senkrecht zur Würfebene in Zimmertemperatur ist bis zu Querschnitten von $0,05 \times 0,05 \text{ cm}^2$ herab geprüft und vom Querschnitt unabhängig², wogegen bei derartigen Querschnitten abgelöster Kristallstäbchen bereits bedeutende Plastizitätseffekte auftreten³. Durch *Wärmebehandlung* derartiger Stäbchen⁴ wird eine Veränderung ihrer Kristallbaufehler bewirkt (Ziff. 12, B), zugleich tritt ein Ansteigen der Zugfestigkeit mit abnehmendem Querschnitt ein⁵. Die Erscheinung ist noch viel ausgeprägter, wenn die Steinsalzstäbchen durch Abschmelzen in flüssigem Steinsalz vorbehandelt waren; es ergeben sich dann Zugfestigkeiten bis zu 1000 kg/cm^2 *. Die von der Vorbehandlung betroffene oberflächennahe Schicht⁶ nimmt bei dünnen Kristallen naturgemäß einen viel größeren Teil des Querschnitts ein als bei dicken, und eine ähnliche Querschnittsabhängigkeit könnte auch an abgelösten Kristallen durch in die oberflächennahen Schichten eingedrungenes Lösungsmittel verursacht sein⁷. Die genannten Wirkungen sind bisher nur an Salzkristallen beobachtet⁸ und belegen hier neuerlich die bedeutende *Strukturempfindlichkeit der Plastizitätserscheinungen*; ihr genaueres Verständnis steht noch aus.

G. Abnahme der Zugfestigkeit im „Hochtemperatur“gebiet. Während die plastische Dehnbarkeit der Kristalle im allgemeinen in allen Temperaturlagen mit steigender Temperatur zunimmt (Abb. 39), fällt die Zugfestigkeit im „Hochtemperatur“gebiet ab (Abb. 30, 31). Entgegen dem Bereich der „tiefen“ (C.) und „mittleren“ (E.) Temperaturen wird hier *durch Vergrößerung der Verformungsgeschwindigkeit eine „Verfestigungs“zunahme bewirkt* (Abb. 39). Reißflächen können in diesem Gebiete mitunter, wenn überhaupt, nur bei sehr großen Verformungsgeschwindigkeiten erhalten werden⁹, meist ist das Zerreißen durch Bildung von Fließkegeln gekennzeichnet. In vielen Fällen treten bereits während des Zugversuches *Rekristallisationserscheinungen*

¹ P. REHBINDER, I. c.; W. P. BERDENNIKOW, I. c.; E. OROWAN, I. c.

² E. REXER, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 777. 1932, § 1; K. WENDENBURG, I. c.; vgl. auch A. JOFFÉ u. M. A. LEWITZKY, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 576. 1925.

³ Siehe Fußnote 8, S. 902. ⁴ E. REXER, I. c. (vorige Anm.); K. WENDENBURG, I. c.

⁵ Ein derartiger Festigkeitsanstieg tritt auch bei Fäden aus Glas, Quarzglas, Selen, Kolophonium usw. auf; vgl. z. B. A. A. GRIFFITH, Trans. Roy. Soc. London (A) Bd. 221, S. 180. 1920; G. A. TOMLINSON, Phil. Mag. Bd. 10, S. 541. 1930; O. REINKOBER u. G. BRÜMMEL, Phys. ZS. Bd. 32, S. 243. 1931; E. JENCKEL, ZS. f. Elektrochem. Bd. 38, S. 569. 1932; S. SCHURKOW, Sow. Phys. ZS. Bd. 1, S. 123. 1932; A. JOFFÉ u. A. WALTHER, ebenda Bd. 1, S. 132. 1932. In allen diesen Fällen liegt es jedoch in der Herstellung der Fäden begründet, daß die Identität ihres Molekularzustandes mit dem Material dicker Fäden zweifelhaft bleibt, so daß auch hier eine bestimmte „Vorbehandlung“ die Bedingung für das Auftreten des Festigkeitsanstieges darstellen dürfte. Für Quarzfäden haben O. REINKOBER u. J. MAUL (Phys. ZS. Bd. 33, S. 32. 1932) dafür durch Nachweis der Querschnittsabhängigkeit auch des Elastizitätsmoduls einen wichtigen Anhaltspunkt erbracht.

* E. JENCKEL, I. c. Die dort gleichfalls mitgeteilte Querschnittsabhängigkeit der Streckgrenze könnte von dem benutzten ungünstigen Meßverfahren herrühren.

⁶ E. REXER, I. c., S. Anm. 2.

⁷ In den Versuchen von G. F. SPERLING (I. c.) konnten allerdings keinerlei Anzeichen für eine Querschnittsabhängigkeit gefunden werden, wobei sich die betreffenden Angaben von E. SCHMID und O. VAUPEL (I. c.) als nicht reell erwiesen.

⁸ Ein analoger Effekt ist von E. JENCKEL (I. c.) an Zinkkristallen vergeblich gesucht worden. Bei den positiven Ergebnissen von G. F. TAYLOR (Phys. Rev. Bd. 23, S. 655. 1924) für Antimonkristalle rechnet JENCKEL mit der Möglichkeit einer durch die Herstellung bedingten „Vorbehandlung“.

⁹ D. MAHNKE, I. c. (NaCl).

auf¹. Die Verformungs-Vielkristallaggregate sind demnach durch eine bedeutende thermische Unbeständigkeit gekennzeichnet, die unter zunehmendem Abbau der „Verfestigungs“wirkungen zu einer Neuordnung des Kristallmaterials führt.

Der Übergang vom „mittleren“ zum „Hoch“temperaturgebiet der Kristallplastizität wird demnach für nicht zu geringe Verformungsgeschwindigkeiten durch die Konkurrenz zweier Teilvorgänge beherrscht. Der *mechanischen* „Verfestigung“ durch zunehmenden „Vielkristalleffekt“ wird durch *thermische* „Entfestigung“ entgegengewirkt; in mittleren Temperaturen überwiegt die erstere, in hohen die letztere, wodurch die Glockenform der Kurven von Abb. 30 und 31 zustande kommt. Durch hohe Verformungsgeschwindigkeit wird der

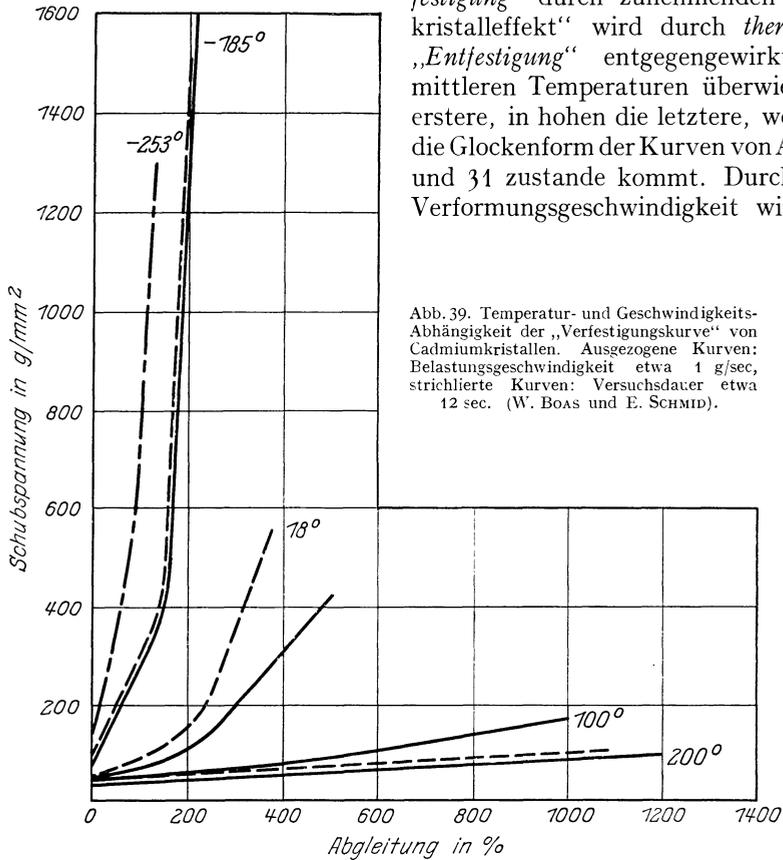


Abb. 39. Temperatur- und Geschwindigkeits-Abhängigkeit der „Verfestigungskurve“ von Cadmiumkristallen. Ausgezogene Kurven: Belastungsgeschwindigkeit etwa 1 g/sec; strichlierte Kurven: Versuchsdauer etwa 12 sec. (W. BOAS und E. SCHMID).

„Vielkristall“effekt begünstigt; als „Störung“ des Kristallbaues kann er indes durch Veranlassung vorzeitigen Reißens der Weiterverformung gefährlich werden. Solange sich die thermische „Entfestigung“ auf eine Beseitigung der gefährlichsten Störungen beschränkt², muß eine Abkürzung ihrer Wirksamkeit durch Steigerung der Verformungsgeschwindigkeit die erreichbaren „Verfestigungen“ herabsetzen. Hat die thermische „Entfestigung“ andererseits so zugenommen, daß sie nicht nur die gefährlichsten Störungen zwischen fehlorientierten Gitterblöcken abbaut, sondern auch die Gitterblöcke selbst anzugreifen beginnt, dann wirkt eine Steigerung des „Vielkristall“effektes durch Zunahme der Verformungs-

¹ So wird z. B. die mehrfach beobachtete sprunghafte Verformung von Kristallen auf gleichzeitige Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge (Ziff. 24) zurückgeführt: M. CLASSEN-NEKLUDOWA, ZS. f. Phys. Bd. 55, S. 555. 1929; N. DAWIDENKOW, ebenda Bd. 61, S. 46. 1930; E. SCHMID u. M. A. VALOUCH, ebenda Bd. 75, S. 531. 1932; R. BECKER u. E. OROWAN, ebenda Bd. 79, S. 566. 1932.

² Infolge maximaler Anhäufung von elastischen Spannungen an solchen Stellen müßte nach Ziff. 20D gerade hier eine bevorzugte Abwanderung von Kristallbausteinen nach weniger gefährdeten, weil weniger angespannten Kristallteilen erwartet werden.

geschwindigkeit im Sinne einer Verlangsamung der thermischen „Entfestigung“ und erzeugt eine Zunahme der „Verfestigung“. — Durch ihren zeitlichen Charakter und ihren erheblichen positiven Temperaturkoeffizienten ist die thermische „Entfestigung“ im Sinne der theoretischen Erwartung (Ziff. 20, D) als *diffusionsartiger Vorgang* gekennzeichnet.

22. Die Vorgänge beim Gleiten und Zerreißen der Kristalle. A. Verformung und strukturempfindliche Eigenschaften. Wenn die plastische Verformung der Kristalle längs Gleitebenen durch kristallographische Idealtranslation (Ziff. 20, B) erfolgen würde, müßten dabei außer den *strukturempfindlichen* auch die *strukturempfindlichen* Kristalleigenschaften ungeändert erhalten bleiben; der Beginn dauernder Veränderungen würde nur an äußeren Formänderungen erkennbar sein. Trifft aber die Idealtranslation nicht zu, dann sind die ersten dauernden Veränderungen an Kristallbaufehlern vorauszusehen (Ziff. 20, D), so daß der Verformungsbeginn an der Änderung *strukturempfindlicher* Eigenschaften gegebenenfalls schärfer und bereits bei niedrigeren Beanspruchungen feststellbar sein könnte als durch äußere Formänderungen. Allerdings ist zu beachten, daß die ersten Gleitvorgänge nur mit einem äußerst geringen Bruchteil aller Kristallbausteine zusammenhängen, wodurch die Nachweisempfindlichkeit beeinträchtigt sein kann. — Im folgenden zeigt sich, daß die Veränderungen strukturempfindlicher Eigenschaften tatsächlich sehr eingehende Aufschlüsse über die Gleitvorgänge zu geben imstande sind.

B. Elastizitätsgrenze und Kristallbaufehler. Eingehende Untersuchungen über den Beginn der plastischen Verformung wurden bisher nur an Alkalihalogenidkristallen ausgeführt, deren Durchsichtigkeit sowohl eine Überwachung der Kristallbaufehler (Ziff. 10, D; 11, B) wie eine Beurteilung der elastischen Spannungsverteilung mittels der Spannungsdoppelbrechung (Ziff. 22, D) zuläßt. Die photochemische Kennzeichnung der Kristallbaufehler des Steinsalzes (Ziff. 11, B) im Zug- oder Druckversuch senkrecht zur Würfelebene in Zimmertemperatur ergibt bei zunehmender Spannung zunächst einen „elastischen“ Bereich ohne jede Veränderung (Abb. 40). Von einer bestimmten, *von der Entstehung und Vorbehandlung des Kristallmaterials abhängigen*, „photochemischen Elastizitätsgrenze“ aufwärts, nimmt die Anzahl der photochemisch nachweisbaren Baufehler erheblich zu (Abb. 40)¹ — einer Grenzspannung, bei der äußere Formänderungen bisher noch nicht nachgewiesen werden konnten. Die gleichen oder nur wenig höheren Anspannungen erzeugen *irreversible Spannungsdoppelbrechung längs Rhombendodekaeder-Gleitebenen*² sowie die ersten *Veränderungen der Tieftemperatur-Ionenleitfähigkeit* (Ziff. 18) des Kristallmaterials³. Alle drei Erscheinungen zeigen zunächst, daß *mit dem Beginn der Gleitvorgänge eine bedeutende Vermehrung der Kristallbaufehler verbunden* ist, die mit der weiteren Verformung dauernd zunimmt; die ultramikroskopische Sichtbarmachung dieser Baufehler (Ziff. 10, D)⁴ ergibt, daß die neuentstandenen Baufehler tatsächlich längs Gleit„ebenen“ angeordnet sind (Abb. 41)⁵.

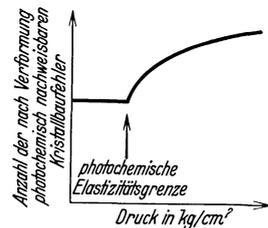


Abb. 40. Abhängigkeit der Anzahl photochemisch nachweisbarer Baufehler eines synthetischen Steinsalzkristalls vom Druck senkrecht zur Würfelebene. (H. J. SCHRÖDER.)

¹ A. SMEKAL, Wiener Anz. 1927, S. 22; H. J. SCHRÖDER, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 608. 1932.

² I. W. OBRIMOW u. L. W. SCHUBNIKOFF, ZS. f. Phys. Bd. 41, S. 907. 1927.

³ M. KASSEL, Dissert. Halle 1933. ⁴ E. REXER, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 735. 1932, Abb. 8.

⁵ Ein röntgenographischer Nachweis solcher Baufehler an stärker verformten Steinsalzkristallen bei W. BERG, Naturwissensch. Bd. 18, S. 115. 1930; Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. Bd. 9, S. 119. 1930.

Ein Urteil über die Beziehung zu den Baufehlern des unverformten Kristalls ermöglicht wiederum das photochemische Verfahren; die Verformung eines Kristalls mit bereits photochemisch gekennzeichneten Baufehlern ergibt bei

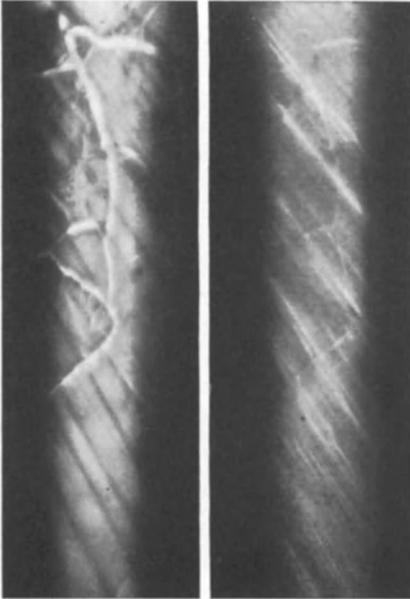


Abb. 41. Ultramikroskopische Sichtbarmachung der durch plastische Verformung eines Steinsalzkristalls längs Rhombendodekaedergleitebenen entstandenen Baufehler (107fache Vergrößerung). Links: Mit Natriumdampf additiv gefärbter und hierauf verformter Kristall; grüngelbe Ultramikronen, längs der dunkel erscheinenden Gleitschichten Rotumschlag infolge der entstandenen inneren, durch Spannungsdoppelbrechung nachweisbaren Spannungen längs der Gleitebenen. Rechts: Gleiche Stelle nach innerer Verdampfung des Natriums bei 400° C und neuerlicher Ultramikronenabscheidung; die Teilchen sind nunmehr fast ausschließlich längs der Gleitebenen angeordnet. (E. REXER.)

eines idealen Steinsalzgitters bis zur theoretischen Idealgitterfestigkeit von 20000 kg/cm² (Ziff. 20, A) entfällt auf einen Gitterbaustein größenordnungsmäßig eine elastische Energie von $0,4 \cdot 10^{-13}$ erg. Die Energieanhäufungen an den Baufehlern des unverformten Kristalls, „durch“ welche die ersten Gleitebenen hindurchgehen, entsprechen also sicherlich der Größenordnung, die zur örtlichen Überwindung der Idealgitterfestigkeit erforderlich ist. Eine direkte Messung der örtlichen Energiekonzentration an unzerstörten Farbzentren ist an der photochemischen Elastizitätsgrenze (z. B. bei 5 kg/cm²) aus Intensitätsgründen noch nicht ausführbar gewesen; sorgt man aber durch stärkere Verformung (z. B. bis 280 kg/cm²) dafür, daß sämtliche unzerstörten Farbzentren ursprünglicher Kristallbaufehler von inneren elastischen Spannungen beeinflusst werden, dann zeigt das Maximum des Absorptionsspektrums der Farbzentren (Abb. 17,

genau der gleichen „photochemischen Elastizitätsgrenze“ wie in Abb. 40 eine Abnahme der die ursprünglichen Baufehler kennzeichnenden Farbzentren (Abb. 42)¹. Die Gleitebenen gehen also „durch“ ursprüngliche Baufehler hindurch, wobei die letzteren überdies verändert werden.

C. Photochemisch-lichtelektrische Messung der Idealgitterfestigkeit an Kristallbaufehlern. Aus der Zerstörung von Farbzentren durch die Gleitebenenbildung (Abb. 42) kann man eine untere Grenze für den Energieaufwand ableiten, der für die Ionisierung des einzelnen atomaren Farb-

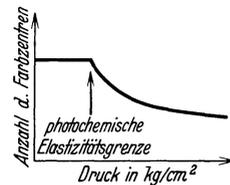


Abb. 42. Abhängigkeit der Anzahl photochemisch gekennzeichnetener Baufehler eines unverformten synthetischen Steinsalzkristalls vom Druck senkrecht zur Würfelfläche. (H. J. SCHRÖDER.)

zentrums erforderlich ist. Aus den lichtelektrischen Eigenschaften der Farbzentren (Ziff. 11, B) kann gefolgert werden, daß sie etwa 0,5 Elektronenvolt oder $8 \cdot 10^{-13}$ erg je Fehlbaustein beträgt².

Bei homogener elastischer Anspannung

¹ A. SMEKAL, Wiener Anz. 1927, S. 46; Naturwissensch. Bd. 16, S. 760. 1928; H. J. SCHRÖDER, l. c. — Entsprechende Versuche mittels der lichtelektrischen Leitfähigkeit röntgenverfärbter Steinsalzkristalle bei M. N. PODASCHESKY, Naturwissensch. Bd. 16, S. 653. 1928; ZS. f. Phys. Bd. 56, S. 362. 1929; Sow. Phys. ZS. Bd. 2, S. 294. 1932.

² A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 34, S. 633. 1933, § 4.

Ziff. 11, B) eine *Rotverschiebung* um 8 bis $10 \mu\mu^1$. Das gibt eine Energiezufuhr von 0,05 Elektronenvolt oder $0,8 \cdot 10^{-13}$ erg je Farbzentrum, was für das Idealgitter einer Zugspannung von 30000 kg/cm^2 , bzw. einer Schubspannung längs der Rhombendekaderebene von 15000 kg/cm^2 entspricht. *An Einzelbausteinen von Kristallbaufehlern sind demnach Spannungen von der Größenordnung der Idealgitterfestigkeit experimentell direkt festgestellt*²; zugleich ist damit eine außerordentlich starke Inhomogenität der elastischen Spannungsverteilung in verformten Kristallen nachgewiesen.

Die vorstehend besprochenen Tatsachen stimmen mit der theoretischen Behandlung der Vorgänge an der Elastizitätsgrenze von Realkristallen (Ziff. 20, D) weitgehend überein. Sie sind andererseits unverträglich mit dem Postulat einer Sekundärstruktur des Kristallgitters (Ziff. 5), das zur Erklärung der niedrigen makroskopischen Elastizitätsgrenze, die letztere einer wahren inneren molekularen Spannung gleichsetzt³; die nachfolgenden spannungsoptischen Ergebnisse bestätigen den Widerspruch noch durch die Ergänzung, daß im Kristallinneren sogar über makroskopische Abmessungen hin noch mehrhundertfache Spannungen auftreten⁴.

D. Spannungsoptische Verfolgung der Gleitebenenverformung. Für makroskopische oder mikroskopisch auflösbare Raumteile kann die Inhomogenität der elastischen Spannungsverteilung im verformten Kristall mittels der Spannungsdoppelbrechung sichtbar gemacht und vermessen werden, wobei die Gleit„ebenen“ in der Durchsicht zwischen gekreuzten Nikols als doppelbrechende Streifen erscheinen (Abb. 43). An der „spannungsoptischen Elastizitätsgrenze“ (z. B. 8 kg/cm^2) erscheinen die Gleitebenen im Mikroskop bei starker Vergrößerung als dünne Schichten parallel zu Rhombendekaderebenen, die beiderseits von Spannungsfeldern begleitet sind, wobei piezooptische Maximalspannungen bis zu 1000 kg/cm^2 gemessen wurden⁵. Die *Gleitebenenbildung* ist ausgesprochen *zeitlicher Natur*, sie kommt unter Umständen trotz unverändert belassener Beanspruchung erst merklich verzögert in Gang, wobei die doppelbrechende Schicht *mit endlicher Geschwindigkeit* durch den Kristall vorwächst⁵. An Kaliumhalogenidkristallen, insbesondere an synthetischem KCl, wurden mit zunehmender Belastung *vier* deutlich unterscheidbare Verformungsstadien festgestellt⁶: 1. An der „spannungsoptischen Elastizitätsgrenze“ (z. B. $53,5 \pm 3,2 \text{ g/mm}^2$) tritt „lokale“ Gleitung im Kristallinneren ohne durchlaufende Gleitebenen auf, 2. bei höheren Spannungen ($80,0 \pm 3,2 \text{ g/mm}^2$)



Abb. 43. Doppelbrechende Gleitschichten in einem synthetischen KCl-Kristall. Reißstück eines Würfelspaltstäbchens (6fache Vergrößerung). Rhombendekaderebenen- und nichtkristallographische Gleitschichten. (W. SCHÜTZE.)

¹ K. HELBIG (an subtraktiv gefärbten Kristallen); H. POSER (an additiv und subtraktiv gefärbten Kristallen), zitiert nach A. SMEKAL, l. c., vorige Anm. — Eine Rotverschiebung hat auch M. N. PODASCHESKY (ZS. f. Phys. Bd. 65, S. 799. 1930) mittels der lichtelektrischen Leitfähigkeit röntgengefärbter Steinsalzkristalle angegeben, die aber, wenn reell, bedeutend größer wäre. Es ist möglich, daß Störungen durch Gegenspannungseffekte die Leitfähigkeitsmessungen verfälscht haben, wie solche bei N. KALABUCHOW und B. FISCHLEW (ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 282. 1932) und N. KALABUCHOW (ebenda Bd. 80, S. 534. 1933) behandelt sind.

² Siehe Fußnote 2, S. 906.

³ F. ZWICKY, Helv. Phys. Acta Bd. 6, S. 210. 1933, auf S. 212.

⁴ A. SMEKAL, l. c.; Phys. Rev. Bd. 44, S. 308. 1933.

⁵ I. W. OBRIMOW u. L. W. SCHUBNIKOW, l. c.

⁶ W. SCHÜTZE, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 135. 1932, Tabelle 2, Kristall KCIS₃.

erscheint die erste durchlaufende Gleitebene, 3. beim „spannungsoptischen Fließbeginn“ ($93,5 \pm 3,4 \text{ g/mm}^2$) erfolgt eine sehr rasche allgemeine Intensitätszunahme der bis dahin entstandenen doppelbrechenden Gleitschichten, 4. bei weiterer Steigerung ($111 \pm 3,4 \text{ g/mm}^2$) schließlich eine nochmalige stärkere Bündelung der Gleitschichten. Fortgesetzte Erhöhung der Zugspannung führt in zahlreichen Fällen zur Entstehung *gekrümmter Gleitschichten* (Abb. 43) neben oder quer durch „richtige“ Gleit„ebenen“, wodurch der grundsätzlich nichtkristallographische Charakter der Gleitebenenverformung gewissermaßen auch makroskopisch in Erscheinung tritt.



Abb. 44. Translationsstreifung auf dem einen der beiden zur Zugrichtung parallelen Würfelflächenpaar eines Würfelspalststäbchens von einem synthetischen Steinsalzkrystall. Gleitung nach Rhombendodekaederebenen in Zimmertemperatur. (H. SCHÖNFELD.)

E. Translationsstreifung und Verformungsmechanismus. Zu ähnlichen Schlüssen führt auch die Beobachtung der Gleitebenenspuren auf der Kristalloberfläche. Solche Spuren treten erst auf, wenn die Abgleitung längs bestimmter Gleitschichten genügend groß wird, um sichtbare Oberflächenstufen zu erzeugen („Translationsstreifung“), was z. B. für die erwähnten KCl-Kristalle gerade bei der Grenze des „spannungsoptischen Fließbeginnes“ eintritt ($95,3 \pm 1,6 \text{ g/mm}^2$) und mit dem Beginn merklicher plastischer Dehnung („Streckgrenze“) zusammenfallen kann. Die Translationsspuren sind hier meist von kristallographisch großer Regelmäßigkeit (Abb. 44); aus der Verschiedenheit der Stufenabstände und -höhen folgt aber, daß jede einzelne Gleitschicht sich im allgemeinen anders verhält, die Verformung also von vornherein äußerlich kristallographisch, aber inhomogen vor sich geht. Bei höheren Temperaturen und Verformungsgraden zeigt die Translationsstreifung dagegen viele Unregelmäßigkeiten (Abb. 45)¹, wodurch der nichtkristallographische Charakter der Gleitung wiederum makroskopisch sichtbar wird.

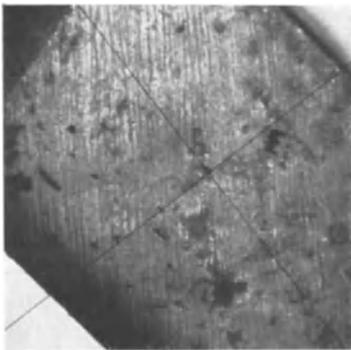


Abb. 45. Translationsstreifung auf der (221)-Begrenzungsebene eines senkrecht zur Oktaederebene (111) gesägten Steinsalzstäbchens (20fache Vergrößerung). Gleitung nach Würfelflächen (100); die Zugspannung 240 g/mm^2 bei 480°C hat bereits eine Querschnittsverminderung um 33% bewirkt. Beginnende Unregelmäßigkeit der Gleitebenenspuren. (H. WOLF.)

F. Elastische Spannungsdoppelbrechung verformter Kristalle. Über den Molekularzustand der Kristallgebiete zwischen den Gleitschichten gibt für geringe plastische Verformungen bisher nur die Messung der reversiblen Spannungsdoppelbrechung Auskunft². Sobald in Zimmertemperatur die „spannungsoptische Elastizitätsgrenze“ des Steinsalzes überschritten ist, nimmt die elastische Spannungsdoppelbrechung in diesen Gebieten mit der äußeren Spannung bedeutend langsamer zu als im elastischen Spannungsbereich, eine neuerliche Verlangsamung ihrer Zunahme kann bei der Fließ- bzw. Streckgrenze auftreten. Die Verringerung der Doppelbrechung beruht auf geringen Orientierungsstörungen von Gitterblöcken, so daß *mit dem Überschreiten der Elastizitätsgrenze auch außerhalb der Gleit„ebenen“ der Übergang des Einkristalls zum Vielkristallaggregat einsetzt* — ein Übergang, der auf röntgenoptischem Wege erst

¹ H. WOLF, unveröffentlichte Versuche.

² A. SMEKAL, noch unveröffentlichte Ergebnisse.

bei erheblich höheren Temperaturen und Verformungsgraden nachweisbar wird¹.

G. Beobachtungen an anderen Stoffen. Als allgemeines Ergebnis der vorstehend besprochenen Untersuchungen an Salzkristallen ist festzustellen, daß *der Beginn der Gleitebenenbildung mit dem Ende der Einkristallnatur gleichbedeutend ist*, indem bei der Elastizitätsgrenze an den Kristallbaufehlern örtliche elastische Spannungen von der Größenordnung der Idealgitterfestigkeit auftreten, die eine innere Zerstörung des Kristallbaues herbeiführen und dadurch den nichtkristallographischen Charakter der Plastizitätsvorgänge zur Folge haben. Die Erfahrungen an Kristallen anderer Stoffe sind damit bezüglich zahlreicher Einzelheiten² ohne weiteres vereinbar, zu einem selbständigen Bilde fehlt es dort aber bisher an einer ähnlichen Vollständigkeit des Tatsachenmaterials. Das Auftreten örtlicher elastischer Spannungen an Kristallbaufehlern von der Größenordnung der Idealgitterfestigkeit konnte auch an der plastischen Verformung von Erdalkalisulfiden gezeigt werden³, die „Druckzerstörung“ der LENARDphosphore belegt für diese Stoffe überdies den Zusammenhang zwischen Kristallbaufehlern und Gleitebenenbildung³. Ein direkter mikroskopischer Nachweis für den letzteren liegt ferner an Zinkkristallen vor, die durch Sublimation aus dem Dampf entstanden und deren Schichtstruktur parallel zur hexagonalen Basisebene bereits in Ziff. 10, B (Abb. 9) genauer besprochen wurde. Der mittlere Schichtabstand von $0,8 \mu$ tritt auch bei der plastischen Verformung durch Gleitung nach solchen Basisebenen auf⁴ (Abb. 46), so daß Fehl-, „ebenen“ und Gleit-, „ebenen“ hier offenbar zusammenfallen. Die plastische Verformung gut dehnbarer Metallkristalle durch Gleitebenen ist bei den zumeist

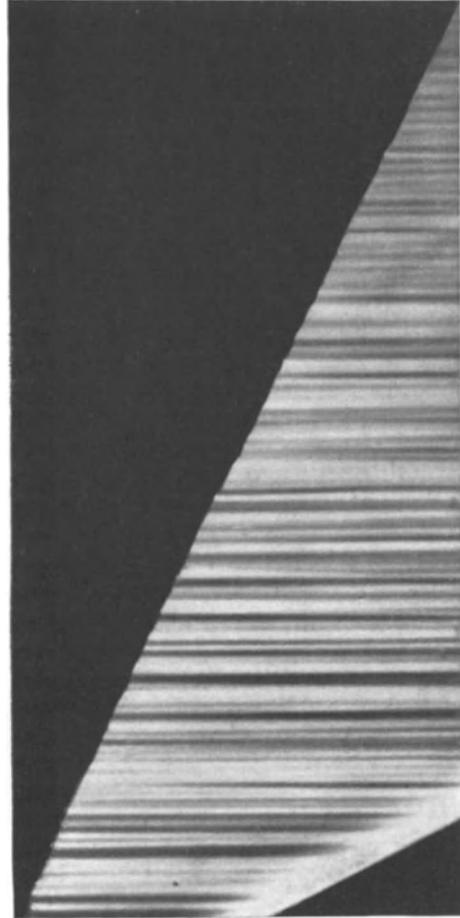


Abb. 46. Hexagonale Basisgleitung eines durch Sublimation entstandenen Zinkkristalls. Seitenansicht (1600fache Vergrößerung). (M. STRAUMANIS.)

¹ Vgl. etwa A. JOFFÉ, M. W. KIRPITSCHWA u. M. A. LEWITZKY, ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 286. 1924; W. BERG, l. c.; N. SELJAKOW, ebenda Bd. 76, S. 535. 1932; ZS. f. Krist. Bd. 83, S. 426. 1932.

² Vgl. etwa Kohäsion der Festkörper, Ziff. 43 ff. Für Aluminiumkristalle im besonderen W. G. BURGERS und P. C. LOUWERSE (ZS. f. Phys. Bd. 67, S. 605. 1931) und W. G. BURGERS und J. J. A. PLOOS VAN AMSTEL (ebenda Bd. 81, S. 43. 1933) sowie die dort zitierte Literatur. — Für ferromagnetische Kristalle vgl. man etwa die Berichte von R. BECKER, Phys. ZS. Bd. 33, S. 905. 1932; F. PREISACH, ebenda Bd. 33, S. 913. 1932; A. KUSSMANN, ZS. f. Metallkde. Bd. 25, S. 259, Teil II. 1933.

³ Siehe A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 27, S. 837. 1926 und die daselbst genannte Literatur.

⁴ M. STRAUMANIS, ZS. f. Krist. Bd. 83, S. 29. 1932.

untersuchten hohen Deformationsgraden ein grob-anschauliches Phänomen (Abb. 47). Die makroskopischen Züge der Verformungserscheinungen sind daher gerade an solchen Kristallen besonders eingehend geklärt worden¹.

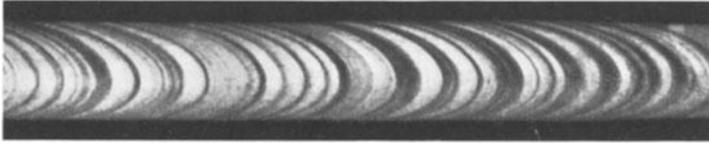


Abb. 47. Zink-Einkristall, gedehnt bei 300° C (12fache Vergrößerung). (W. BOAS und E. SCHMID.)

H. Plastische Verformung durch Zwillingschiebung. Für die plastische Verformung durch Zwillingschiebung liegt eine Untersuchung der hier für die Gleitebenenverformung beantworteten Fragen noch nicht vor. Da die mineralogische Erfahrung allgemein von einer besonderen Herabsetzung des Kristallzusammenhaltes längs der Zwillingsbegrenzungsebenen von Deformationszwillingen berichtet, die eine Trennung („Absonderung“) leicht möglich machen kann, scheint die *Schiebung längs der Zwillingsebene* eine ähnliche *Vermehrung von Kristallbaufehlern* herbeizuführen wie die Gleitebenenbildung längs der Gleitebenen (Ziff. 22, B). Aber auch für das Innere des Deformationszwillings sind Beispiele einer Vermehrung der Kristallbaufehler bekannt, wie eine Trübung der Deformationszwillinge bei Natronsalpeterkristallen oder die bevorzugte Löslichkeit von Zwillingslamellen bei Kalkspatkristallen². Ferner ist der zeitliche Charakter einer Reihe von Zwillingsumklappungen offenkundig. Die allgemeinen theoretischen Erwartungen für den Realkristall (Ziff. 20, D) scheinen demnach auch bezüglich der Verformung durch Zwillingschiebung zuzutreffen.

J. Eigenschaften des Zerreißvorganges. Das Zerreißen plastisch deformierter Einkristalle beruht auf Abschiebungs-

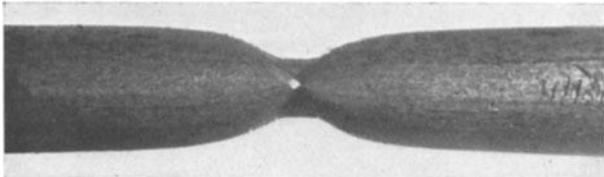


Abb. 48. Aluminium-Einkristall, Beginn des Zerreißvorganges (3,4fache Vergrößerung). Kanalbildung innerhalb des Fließkegels. (R. KARNOP und G. SACHS.)

oder Trennungsbrüchen. Im ersteren Falle schreitet die Bildung der Reißfläche längs einer Gleit-, „ebene“ vor, was offenbar mit den daselbst nachgewiesenen Kristallbaufehlern (Ziff. 22, B) zusammenhängt, so etwa längs Rhombendodekaeder-Gleitebenen des Steinsalzes (Abb. 41) in Tieftemperatur (Ziff. 21, C). Die „Kanal“bildung im Fließkegel von Aluminium-Einkristallen³ (Abb. 48) kennzeichnet hier im Kristallinneren gelegene Baufehler als Ausgangsstellen der Reißflächen und belegt zugleich den *zeitlichen Charakter des Reißvorganges*. Beides kann auch bei Trennungsbrüchen vorliegen. Die Reißfläche ist hier als ein sich *zeitlich ausbreitender Anriß* gelegentlich direkt beobachtet⁴, meist erfolgt ihre Bildung allerdings mit außerordentlicher Geschwindigkeit⁵; bei Salzkristallen treten aber

¹ Siehe etwa G. MASING u. M. POLANYI, *Ergebn. d. exakt. Naturwissensch.* Bd. II, S. 177. 1923; A. SMEKAL, *Kohäsion der Festkörper*, I. c.; E. SCHMID, *Metallkristalle* (erscheint Berlin 1934).

² O. MÜGGE, *Göttinger Nachr.* 1931, S. 240; *ZS. f. Krist.* Bd. 82, S. 59. 1932.

³ R. KARNOP u. G. SACHS, *ZS. f. Phys.* Bd. 41, S. 116. 1927.

⁴ W. SCHÜTZE, *ZS. f. Phys.* Bd. 76, S. 135. 1932, auf S. 143.

⁵ Unveröffentlichte Versuche von W. ENDE und E. REXER haben durch kinematographische Verfolgung des Reißvorganges von synthetischen Salzkristallen mittels des

gelegentlich auch tiefe Anrisse auf, die *nicht* zu einer durchlaufenden Reißfläche vervollständigt werden. Die Würfelreißebenen reiner Steinsalzkristalle sind meist spiegelnd glatt oder von scharfrandig begrenzten niedrigen Stufen durchzogen (Abb. 49a), die an unvollständig ausgewachsene Flächenkeime wachsender Kristalle (Abb. 6, Ziff. 8) erinnern können¹; sie tragen keine Spuren der Dynamik des Zerreißvorganges. Kristalle mit ausreichend viel eingebauten Fremdatomen zeigen dagegen Reißquerschnitte mit begrenzten „Spiegeln“ (Abb. 49b, 50). Der Anriß geht hier meist von der Oberfläche, insbesondere einer Kristallkante, aus und erweitert sich allmählich über den nachträglich spiegelnden Bereich, worauf in einer zweiten, rascher verlaufenden Phase die unebene, radial gefurchte Restfläche des Reißquerschnitts gebildet wird; dabei können die Spuren durchgeschnittener Rhombendodekaeder-Gleitebenen infolge bevorzugter „Verfestigung“ sichtbar werden (Abb. 49b). Wie die Lage der

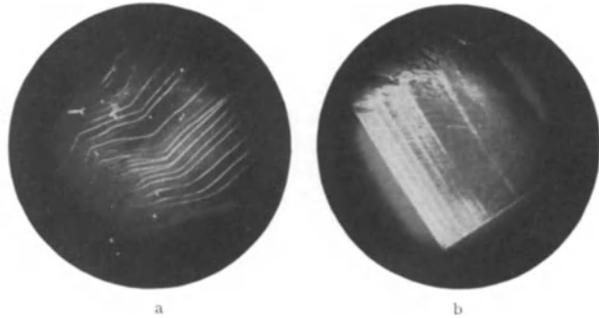


Abb. 49. Würfelreißflächen synthetischer Steinsalzkristalle (13fache Vergrößerung). *a* zusatzfreier Kristall. *b* Kristall mit 1,6 Mol-% KCl-Schmelzzusatz; Translationsspuren von Rhombendodekaeder-Gleitebenen und „Spiegel“-bildung. (A. EDNER.)

Reißflächen zu dem Verlauf der Gleitschichten des verformten Kristalls in Abb. 51 zeigt, geht die Reißfläche fast stets von Oberflächenstörungen aus,



Abb. 50. Von der Kristalloberfläche ausgehende „Spiegel“-bildung auf der Würfelreißfläche eines synthetischen Steinsalzkristalls mit hohem Fremdstoffgehalt (7fache Vergrößerung). (H. SCHÖNFELD.)

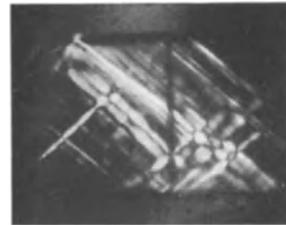


Abb. 51. Doppelbrechende Gleitschichten eines in Zimmertemperatur senkrecht zur Würfebene zerschnittenen Spaltstäbchens eines synthetischen KCl-Kristalls (8fache Vergrößerung). Reißstücke längs der Würfelreißebene aneinandergelagt. (W. SCHÜTZER.)

die mit der Mündung von Gleitschichten zusammenhängen; die Lage der Gleitschichten ist nach oben Gesagtem durch Baufehler des unverformten Kristalls bestimmt, deren wirksamste zumeist auch wiederum an der Kristalloberfläche

THUNSEN Zeitdehners selbst bei einer Bildfrequenz von 30000/min zwischen gekreuzten Nicols keine Zwischenstadien des Reißvorganges festhalten können.

¹ Vgl. ferner die Untersuchungen von RAYLEIGH (Phil. Mag. Bd. 33, S. 1. 1892; Bd. 16, S. 444. 1908; Bd. 19, S. 96. 1910; Bd. 23, S. 431. 1912) über die Ebenheit von Kristallspaltflächen, ebenso R. MARCELIN (Ann. de phys. Bd. 10, S. 189. 1918); W. N. BOND (Phil. Mag. Bd. 16, S. 410. 1933), wo insbesondere Glimmerspaltlamellen geprüft wurden. Die einzelnen Spaltlamellen bestehen aus Stücken von einheitlicher, aber verschiedener Dicke.

gelegen sind¹, so daß die Festigkeitseigenschaften mit der Güte der Kristalloberflächen stark veränderlich sein können². — Auch bei den Zerreißvorgängen zeigt sich somit, daß die allgemeinen theoretischen Erwartungen für Realkristalle (Ziff. 20, C, D) bestätigt sind.

23. Quantitative Aussagen über Festigkeitseigenschaften. A. Ebenenrichtungen kleinster Festigkeit. Die plastische Verformung nach Gleitebenen oder durch Zwillingschiebung ist vorhin für stärkere Verformungen und hohe Temperaturen auch makroskopisch als nichtkristallographischer Vorgang erkannt worden. Für geringe Verformungsgrade und nicht zu hohe Temperaturen dagegen erfolgt sie bei zahlreichen Stoffen *makroskopisch* mit erheblicher Annäherung längs kristallographisch bestimmter Ebenen. Unter den gleichen Bedingungen sind auch die Reißflächen als kristallographisch bestimmte Ebenen anzusehen, insbesondere für den spröden Grenzzustand. In den meisten Fällen können die Reißebenen unter verhältnismäßig geringen Verformungen als *Spaltflächen*³ erzeugt werden.

Die Bestimmung der Spalt-, Gleit- und Zwillingsebenen eines Stoffes beschränkt sich bei den sehr zahlreichen mineralogisch geprüften Stoffen fast stets auf Zimmertemperatur und Normaldruck. Doch wird in zunehmendem Maße erkannt, daß zur Ermittlung sämtlicher derartiger Ebenen eine genaue Untersuchung der Festigkeitseigenschaften bei allen Temperaturen und für alle möglichen Beanspruchungsrichtungen gegen das Kristallgitter erforderlich ist. Unter Umständen scheint auch die Druckabhängigkeit eine wesentliche Bedeutung zu erlangen⁴. Wenn die mineralogische Statistik etwa nur für die Hälfte aller bekannten Minerale Spaltbarkeit angibt⁵, so dürfte dieser Bruchteil noch bedeutend steigerungsfähig sein und vielleicht schließlich für jeden Stoff die Feststellung von Spaltebenen eintreten. Das gleiche gilt für den Nachweis von Gleit- und Zwillingsebenen. Als Beispiel sei etwa das sonst so vielseitig untersuchte Steinsalz genannt, an dem neben der Würfel- und Rhombendodekaederspaltbarkeit⁶ bis vor kurzem nur die Rhombendodekaedertranslation bekannt war. Hierzu kommt neuerdings eine Oktaedertranslation⁷ und jüngst erst die Feststellung von Würfeltranslation (Abb. 45)⁸. — Einem Vergleich zwischen Spalt-

¹ Z. B. H. SCHÖNFELD, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 442. 1932 (Einfluß künstlicher Oberflächenritze, S. 455); W. BURGMÜLLER, Dissert. Halle 1934 (Festigkeitsunterschiede von Stein- salzstäbchen, die in Zimmertemperatur bzw. in flüssiger Luft gespalten wurden).

² Vgl. Versuche von E. OROWAN (ZS. f. Phys. Bd. 82, S. 235. 1933; Bd. 83, S. 554. 1933) an Glimmer, bei denen eine weitgehende Ausschaltung von Oberflächenstörungen einen bedeutenden Festigkeitsanstieg zur Folge hatte.

³ Der Mechanismus des Spaltungsvorganges ist noch unklar (vgl. dazu W. VOIGT, Ann. d. Phys. Bd. 60, S. 638. 1919); die begleitenden Verformungswirkungen sprechen dafür, daß das Spalten möglicherweise einem Abschiebungsbruch gleichzusetzen ist.

⁴ Nach O. MÜGGE und H. ROSE (N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. 48, S. 250. 1923) tritt beim Quarz die hexagonale Basisebene (0001) bei $\geq 300^\circ$ und Drucken von ≤ 30000 at als Spaltebene auf.

⁵ H. TERTSCH, Centralbl. f. Min. (A) 1929, S. 79.

⁶ Vgl. dazu H. TERTSCH, ZS. f. Krist. Bd. 74, S. 476. 1930; Bd. 78, S. 53. 1931; Bd. 81, S. 264. 1932; Bd. 85, S. 17. 1933.

⁷ G. TAMMANN u. W. SALGE, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. 57, S. 117. 1928 (für inhomogene Verformung oberhalb 100°); H. WOLF, noch unveröffentlichte Versuche (homogene Zugbeanspruchung senkrecht zur Rhombendodekaederebene und benachbarte Richtungen).

⁸ E. REXER, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 735. 1932, Abb. 10 (ultramikroskopischer Nachweis für Druck senkrecht zur Oktaederebene); H. WOLF, l. c. (Zug parallel zur Oktaedernormale und benachbarte Richtungen). — Ein von M. J. BUERGER (Amer. Min. Bd. 15, S. 114 u. 126. 1930) für die Alkalihalogenide behaupteter Nachweis einer Würfeltranslation wurde von G. F. SPERLING (ZS. f. Phys. Bd. 74, S. 478. 1932, auf S. 485) und W. SCHÜTZE (ebenda Bd. 76, S. 135. 1932, Anm. 1 auf S. 149) widerlegt; s. auch O. MÜGGE, Centralbl. f. Min. 1931, S. 253.

Gleit- und Zwillingsebenen können daher nur spezielle, gut bekannte Gittertypen zugrunde gelegt werden und auch da können noch Lücken (Oktaederspaltbarkeit des Steinsalzes?) auszufüllen sein.

Für die in Ziff. 7 auf ihre Wachstumseigenschaften genauer untersuchten Gittertypen (Tab. 5) sind in Tabelle 19 die an sämtlichen Vertretern dieser Typen erhaltenen Feststellungen zusammengefaßt¹. Im allgemeinen tritt die gleiche

Tabelle 19. Spalt-, Gleit- und Zwillingsebenen für einfache Gittertypen.

Kristallsystem	Gittertypus	Ebenen kleinster Wachstumsgeschwindigkeit	Reiß- oder Spaltebenen	Gleitebenen	Zwillings-ebenen	Gleit-richtungen längs der Gleitebenen	Dichtest besetzte Gittergerade	
regulär	Steinsalz	(100) {110} {111}	(100) (110)	(110) (100) (111)	— — —	} [101]	[101]	
regulär	Diamant	(111) (110) (100)	(111) (110) (100)	(111)	(111)			
regulär	flächen-zentriert	(111) (100)		(111) (100)	(111)		} [101]	[101]
regulär	raum-zentriert	(110) (112) (100)	(100) (112)	(110) (112) (123)	(112)	} [111]		[111]
hexagonal	dichteste Packung	(0001) (10 $\bar{1}$ 0) (0112) (10 $\bar{1}$ 1)	(0001) (10 $\bar{1}$ 0) (0112) (10 $\bar{1}$ 1)	(0001) (10 $\bar{1}$ 1)	(10 $\bar{1}$ 2) (10 $\bar{1}$ 1)		} [11 $\bar{2}$ 0]	[11 $\bar{2}$ 0]

Fläche mehrfach als Spalt- und Gleitebene oder als Gleit- und Zwillingsebene, aber auch als Spalt- und Zwillingsebene. Für derartige gemeinsame Funktionen einer Ebenenart gibt es zahlreiche anderweitige Beispiele², trotzdem etwa eine gute Gleitebene bei der gleichen Temperatur meist eine schlechte Spaltebene darstellt und umgekehrt. In den bestuntersuchten Typen — Steinsalztyp und hexagonaler Metalltyp — ist die Korrespondenz zwischen Spalt- und Gleitebenen so ausgesprochen, daß die Vermutung einer weitgehenden Identität der beiden Ebenenarten nahe liegt. Die theoretische Erwartung, daß die *Gleitebenen mit Reißebenen des spröden Kristallzustandes zusammenfallen* können (Ziff. 20, C, D), darf jedenfalls für zahlreiche Stoffe als bestätigt gelten. Eine weitere Bestätigung liegt bezüglich der Erwartung vor, daß *alle Gleitebenen jedes Gittertyps eine gemeinsame Gleitrichtung besitzen*, die mit der dichtest besetzten Gittergerade aus gleichartigen Teilchen zusammenfällt. Für die Betätigung einer Ebenenrichtung als Gleit- oder Spaltebene kommt es offenbar darauf an, ob die Ebene dichtest besetzte Gittergerade als Gleitrichtungen enthält; ist das nicht der Fall, dann kann sie höchstens als Spaltebene wirksam werden.

Die aus Tabelle 5 herübergerommenen Daten zeigen ferner, daß von einer einzigen, möglicherweise nicht endgültigen Ausnahme abgesehen, *sämtliche Spalt-, Gleit- und Zwillingsebenen mit den Ebenen kleinster Wachstumsgeschwindigkeit für*

¹ Siehe Kohäsion der Festkörper, Tabellen 24 und 39, daselbst auch Literaturangaben. Wegen der neu hinzugekommenen Daten beim NaCl siehe die beiden vorangehenden Anmerkungen, für Diamant vgl. A. F. WILLIAMS, The Genesis of the Diamond Bd. II, S. 451 bis 463. London 1932. — Die Würfelgleitung des flächenzentrierten Al fanden W. BOAS u. E. SCHMID, ZS. f. Phys. Bd. 71, S. 703. 1931. — Für die hexagonalen Metalle ist nunmehr Mg am ausführlichsten untersucht: E. SCHIEBOLD u. G. SIEBEL, ebenda Bd. 69, S. 458. 1931; E. SCHMID, ZS. f. Elektrochem. Bd. 37, S. 447. 1931.

² Vgl. z. B. die Betrachtungen von O. MÜGGE (ZS. f. Krist. Bd. 82, S. 59. 1932) über die Verhältnisse beim Kalkspat.

fremdstofffreies Wachstum übereinstimmen, wobei tatsächlich auch *alle* langsamsten Ebenen vertreten sind¹. Für diese Übereinstimmung kommen *zwei* verschiedene Ursachen in Betracht. Die Ebenen kleinster Wachstumsgeschwindigkeit sind es, längs derer beim realen Kristallwachstum die *Entstehung von Kristallbaufehlern* bevorzugt stattfindet (Ziff. 8, 9). Ferner sind sie im allgemeinen *Ebenen kleinster Oberflächenenergie*, wie man sich leicht überzeugt, wenn man die Zerteilung eines (homöopolaren) Gitters längs einer beliebigen Gitterebene durch schrittweisen Abbau und getrennten Wiederaufbau der einen Kristallhälfte im Sinne der Theorie des idealen Kristallwachstums (Ziff. 7) vornimmt.

Offenbar ist die *letztere* Eigenschaft von entscheidender Art. Durch Gegenwart von Fremdatomen kann die Reihenfolge der Ebenen bezüglich der Größe ihrer Wachstumsgeschwindigkeiten völlig geändert werden und damit auch die Anzahl und räumliche Verteilung der Kristallbaufehler (Ziff. 9). Innerhalb der weitaus überwiegenden, regelmäßig gebauten Gittergebiete des Kristalls bleibt es aber hinsichtlich der Ebenenrichtungen geringster Oberflächenenergie bei der Reihenfolge nach den kleinsten Wachstumsgeschwindigkeiten für das *fremdstofffreie* Kristallwachstum. Der Kristallbaufehler liefert nur den Ausgangspunkt für den Beginn einer Spalt-, Gleit- oder Zwillingsebene; ihre Ausbreitung durch das Kristallgitter folgt aus energetischen Gründen einer Ebenenrichtung geringster Oberflächenenergie (Ziff. 20, C, D)². Die kristallographische Natur der genannten Ebenen erweist sich dementsprechend für nicht allzu stark verformte Einkristalle als eine durchaus *strukturempfindliche* Eigenschaft. Als stärksten Beleg dafür sei auf den Fall von Kristallen mit sektorenweiser Einlagerung von Fremdstoffen (Abb. 8, Ziff. 9) hingewiesen: die Spaltebenenrichtungen bleiben dadurch gleichwohl völlig unbeeinflusst.

Die Anzahl und statistische Ordnung der Baufehler längs der jeweiligen Ebenen geringster Wachstumsgeschwindigkeit besitzt demgegenüber eine charakteristische *strukturempfindliche* Funktion: sie beeinflusst die „Güte“ der Spaltbarkeit bzw. Gleitfähigkeit. Sind längs der sich ausbreitenden „Ebene“ keine weiteren Baufehler vorhanden, so geschieht die Ausbreitung glatt und ungehemmt; wenige, längs paralleler Ebenen angeordnete Baufehler verursachen treppenartig abgestufte Spalt- oder Reißebenen (Abb. 49a), zahlreiche Baufehler bewirken eine Blockierung des Anrisses oder begünstigen die Entstehung unebener Reißflächen wie bei Kristallen mit eingebauten Fremdatomen (Abb. 50). Auch wenn das Gleiten oder Reißen von Oberflächenbaufehlern der Kristalle ausgeht (Ziff. 22, J), bleiben die *inneren* Baufehler des Kristalls von entscheidendem Einfluß auf die Höhe der Schub- oder Zerreißfestigkeit³ (Abb. 32). Ähnliche Betrachtungen wie für die Reißebenen gelten auch für die Betätigung von Gleitebenen. Ein aus der Schmelze gezogener Steinsalzkristall besitzt zwar kristallographisch gleichwertige Rhombendodekaederebenen, ihre „Güte“ als Gleitebenen, gemessen durch ihre Schubfestigkeit an der Streckgrenze, ist jedoch verschieden und von der Lage zur Wachstumsrichtung abhängig⁴, weil dadurch eine Vorzugs-

¹ Nach Tabelle 5 (Ziff. 7) sind die Ebenen geringster Wachstumsgeschwindigkeit mit den dichtest besetzten Gitterebenen nicht völlig gleichwertig. Beim Diamanten entscheidet die Oktaederebene (111) unzweifelhaft gegen eine Bevorzugung dichtest besetzter Gitterebenen. Zur Frage der dichtesten Besetzungen vgl. insbesondere J. OBINATA u. E. SCHMID, ZS. f. Phys. Bd. 82, S. 224. 1933.

² Aus dem gleichen Grunde erklärt sich auch, wieso die Ausscheidungen übersättigter Mischkristalle (Ziff. 10, D) stets längs Spalt-, Gleit- oder Zwillingsebenen auftreten.

³ Anscheinend ist dies auch für die verhältnismäßig geringe Streuung der empirischen Kohäsionsgrenzen wesentlich. Zur letzteren vgl. H. SCHÖNFELD, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 442. 1932; A. SMEKAL, Metallwirtsch. Bd. 11, S. 551 u. 565. 1932.

⁴ Vgl. A. EDNER, ZS. f. Phys. Bd. 73, S. 623. 1932, § 4; ähnliche Verschiedenheiten an natürlichem Steinsalzmaterial bei G. F. SPERLING, ebenda Bd. 74, S. 476. 1932, Tabelle 1.

richtung für die Entstehung und Beschaffenheit der Kristallbaufehler gegeben ist. Derartige Verschiedenheiten kristallographisch gleichwertiger Spalt-, Gleit- oder Zwillings Ebenen sind in zahlreichen Beispielen beobachtet, z. B. auch bei Metallkristallen; sie stellen eine sehr charakteristische, wenn auch keineswegs allgemein notwendige Strukturempfindlichkeit von Festigkeitseigenschaften der Kristalle dar.

Unter den empirischen Ebenenrichtungen der Tabelle 19 gibt es solche wie die (111)-Ebenen regulärer Kristalle, die als Begrenzungsebenen von gleichartigen, das Gitter lückenlos zusammensetzenden Gitterblöcken geometrisch unmöglich sind; eine Wiedergabe solcher Ebenen mittels einer regelmäßigen „Sekundärstruktur“ des Kristallgitters (Ziff. 5) würde demnach grundsätzlich ausgeschlossen sein.

B. Kristallographische Richtungsabhängigkeit der Festigkeitseigenschaften. Mit der Strukturempfindlichkeit der Reiß- und Gleitebenen als kristallographisch bestimmten Ebenenarten entsteht die Frage nach der Richtungsabhängigkeit der Kristallfestigkeit für alle jene Richtungen homogener Beanspruchungen, bei denen eine Betätigung der gleichen Ebenenarten gefunden wird sowie jene nach der Richtungsabhängigkeit des Auftretens verschiedener Ebenenarten.

Zur Bestimmung dieser Richtungsabhängigkeiten für die Kristallkohäsion dürfen nur Ergebnisse herangezogen werden, die auf den spröden Kristallzustand Bezug haben (Ziff. 21, B). Versuche, bei denen dies zuverlässig gesichert wäre, sind bisher nicht bekanntgeworden. Ebensowenig sind bisher Untersuchungen über die Richtungsabhängigkeit der *Elastizitätsgrenze* (Ziff. 22, B) angestellt.

Alle bisherigen Ergebnisse über die Richtungsabhängigkeit der Festigkeitseigenschaften beziehen sich auf *schwach verformte Einkristalle*, betreffen somit tatsächlich nur „*Verfestigungseigenschaften*“ der durch die plastische Verformung entstehenden Vielkristallaggregate¹. Die beiden hier maßgebenden Gesetzmäßigkeiten wurden von L. SOHNCKE und E. SCHMID aufgestellt². Die *Streckgrenze* S^* eines verformten Einkristalls (Ziff. 22, B) hängt nach SCHMID von einer einzigen kritischen Grenzgröße \mathcal{E}^* ab, der Komponente der Schubspannung längs der wirksamen Gleitebenen in der Gleitrichtung. Sei L die am Kristall wirkende Zuglast und λ_0 der Winkel zwischen der Zug- und der Gleitrichtung, dann ist $L \cos \lambda_0$ die in der Gleitrichtung vorhandene Schubkomponente. Um zu den Spannungen überzugehen, hat man zu beachten, daß der Flächeninhalt der Gleitebenen mit dem Querschnitt f des parallel zur Zugrichtung geschnittenen Kristallstäbchens nicht identisch ist, sondern $f/\sin \chi_0$ beträgt, wenn mit χ_0 der Winkel zwischen Stäbchenachse (= Zugrichtung) und Gleitebene bezeichnet wird. Zwischen der Zugspannung $S = L/f$ und der gesuchten Schubspannungskomponente \mathcal{S} in der Gleitrichtung besteht dann die Beziehung $\mathcal{S} = S \sin \chi_0 \cdot \cos \lambda_0$, so daß die Orientierungsabhängigkeit der Streckgrenze S^* durch

$$\mathcal{E}^* = S^* \sin \chi_0 \cdot \cos \lambda_0$$

gegeben ist.

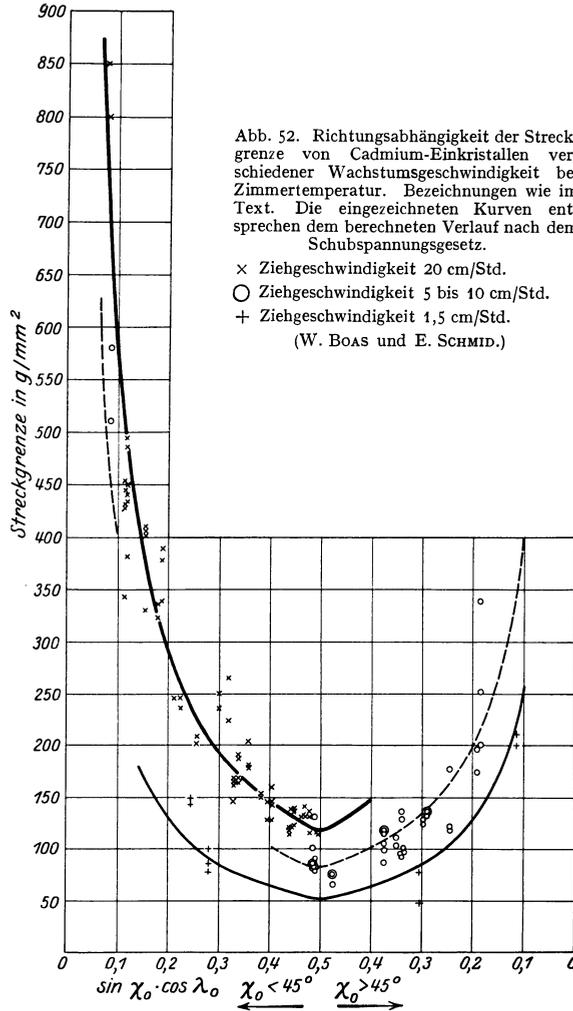
Diese Beziehung ist für eine Reihe von Metallkristallen³ geprüft und gut bestätigt worden, wobei die „Streckgrenze“ meist mit der Spannung bei Eintritt dauernder Längenänderungen um 0,3%, in einigen Fällen außerdem um nur 0,0025% gleichgesetzt ist. Abb. 52 zeigt am Beispiel der Cadmium-Einkristalle überdies, daß die *kritische Grenzschubspannung* \mathcal{E}^* eine *strukturempfindliche*

¹ Vgl. etwa A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 32, S. 581. 1931; Metallwirtsch. Bd. 10, S. 831 u. 847. 1931; Bd. 11, S. 551 u. 565. 1932.

² L. SOHNCKE, Pogg. Ann. Bd. 137, S. 177. 1869; E. SCHMID, Proc. Int. Congr. Appl. Mech. Delft 1924, S. 342; Verh. II. Int. Kongr. f. techn. Mech. Zürich 1926, S. 251; ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 54. 1926. — Vermutungen hinsichtlich des Schubspannungsgesetzes bereits bei L. A. COROMILAS (Dissert. Tübingen 1877; ZS. f. Krist. Bd. 1, S. 407. 1877) und W. VOIGT (Ann. d. Phys. Bd. 60, S. 638. 1919).

³ Literaturangaben siehe Kohäsion der Festkörper, Ziff. 44.

Materialkonstante darstellt und mit der Wachstumsgeschwindigkeit des Kristallmaterials veränderlich ist. Das SCHMID'sche Schubspannungsgesetz ist ferner an synthetischen KCl- und KBr-Kristallen bestätigt worden¹ sowie an bewässerten Steinsalzkrystallen² (Ziff. 22, F). Das Gesetz wurde überdies auf beliebige plastische Verformungsgrade ausgedehnt und besagt dann, daß zu jeder plastischen



Gesamtabgleitung des Kristalls längs der Gleitrichtung, bezogen auf die Längeneinheit der Kristalldicke in der Gleitrichtung („kristallographische Abgleitung“ a), eine bestimmte, richtungsunabhängige Grenzschubspannung $\bar{\sigma} > \bar{\sigma}^*$ gehört, deren Überschreitung eine Weiterverformung möglich macht³. Der richtungsunabhängige Zusammenhang zwischen $\bar{\sigma}$ und a heißt „Verfestigungskurve“⁴.

¹ W. SCHÜTZE, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 151. 1932, Tabelle 3.

² K. H. DOMMERICH, ZS. f. Phys. Bd. 80, S. 242. 1933, Tabelle 3.

³ Dies gilt unter der Voraussetzung, daß dabei keine Veränderung der Beanspruchungsart und -richtung stattfindet, andernfalls tritt der „Bauschinger Effekt“ ein; vgl. etwa Kohäsion der Festkörper, Ziff. 51.

⁴ E. SCHMID, ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 54. 1926; Verh. II. Int. Kongr. Angew. Mech. Zürich 1926, S. 251.

In der Abb. 39 sind derartige Verfestigungskurven bereits zur Darstellung gekommen. Wegen der Strukturempfindlichkeit von $\bar{\epsilon}$ kann man indes nur von einer „mittleren“ Verfestigungskurve eines Kristallmaterials sprechen, und auch diese Kurve kann mit den Kristallisations- und Verformungsbedingungen (Abb. 39) noch ziemlich stark veränderlich sein. Das Ausmaß der individuellen Verschiedenheiten der Verfestigungskurven von Aluminium-Einkristallen bei festgehaltenen Herstellungs- und Verformungsbedingungen für verschiedene Temperaturen des „Hochtemperatur“gebietes dieses Stoffes (Ziff. 21, G) zeigt Abb. 53.

Eine allgemeine Verknüpfung mit der Richtungsabhängigkeit der Elastizität des Kristallgitters besteht nicht, wie schon aus der Tatsache zu entnehmen ist, daß das Schubspannungsgesetz eine einzige Konstante enthält, während die

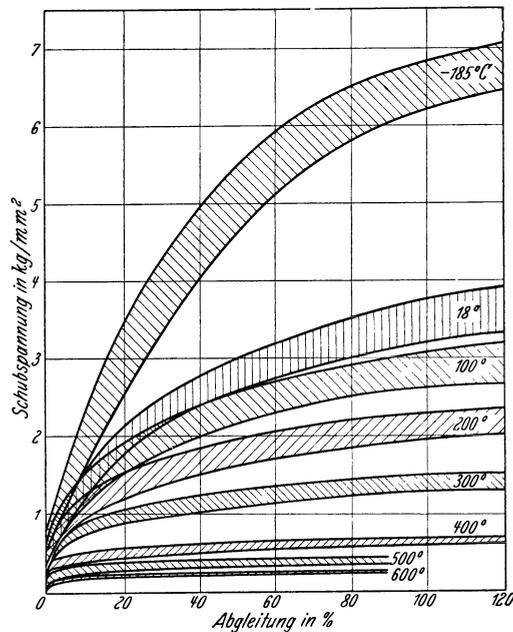


Abb. 53. Verfestigungskurven von Aluminium-Einkristallen bei verschiedenen Temperaturen. (W. BOAS und E. SCHMID.)

Anzahl der unabhängigen Elastizitätskonstanten eines Kristalls von seinen Symmetrieeigenschaften abhängt. Doch wäre es formal denkbar, daß für den Beginn deutlicher Plastizität anstatt einer Grenzscherung eine elastische Grenzschubspannung $s^* = \bar{\epsilon}^*/G$ übertroffen werden muß, wo G den Schubmodul für die Gleitrichtung darstellt. Eine Entscheidung darüber, ob s^* oder $\bar{\epsilon}^*$ als maßgebende Größe zu betrachten ist, war bisher nicht möglich, die beiden Bedingungen sind für die bisher geprüften Stoffe miteinander gleichbedeutend¹. Man kann die Gleitbewegung daraufhin auch als Bedingung konstanter elastischer Schubenergie an der Streckgrenze auffassen².

Wenn mehrere kristallographisch gleichwertige oder ungleichwertige Gleit-ebenen-systeme zur Verfügung stehen, beginnt die Gleitung mit jenem System, dessen Grenzscherung $\bar{\epsilon}^*$ zuerst überschritten wird, wodurch zugleich die Richtungsabhängigkeit für das Auftreten der verschiedenen möglichen Systeme festgelegt ist. Die interessanten Vorgänge bei stärkeren Verformungen

¹ W. BOAS u. E. SCHMID, ZS. f. Phys. Bd. 56, S. 516. 1929.

² W. BOAS u. E. SCHMID, ZS. f. Phys. Bd. 61, S. 767. 1930.

und bei der Konkurrenz mehrerer Gleitsysteme mögen als Erscheinungen an Verformungs-Vielkristallaggregaten hier nicht weiter besprochen werden.

Für die *Richtungsabhängigkeit der Zerreißgrenze* ergibt sich nach SOHNCKE die Bedingung konstanter Grenznormalspannung zur Reißebene. Bezeichnet wieder L die am Kristall wirkende Zuglast und χ den Winkel zwischen ihrer Richtung und der Reißebene, dann ist $L \sin \chi$ die Normalkomponente des Zuges; wenn f wieder den senkrecht zu L gemessenen Querschnitt des Kristalls bedeutet, ist $f/\sin \chi$ der Flächeninhalt der Reißebene. Mit der Zugspannung $S = L/f$ ergibt sich also für die Normalspannung $\mathfrak{N} = S \cdot \sin^2 \chi$ und damit für die Orientierungsabhängigkeit der Zerreißspannung S^{**}

$$\mathfrak{N}^* = S^{**} \cdot \sin^2 \chi.$$

Gute Bestätigungen dieses Gesetzes wurden durch E. SCHMID an Einkristallen von Zn, Bi und Te erbracht, bei Alkalihalogeniden ist die Konstanz der Grenznormalspannung in einigen Fällen mit genügender Annäherung festgestellt¹. Ebenso wie für die Streckgrenze besteht auch für die Zerreißgrenze kein Zusammenhang mit der Richtungsabhängigkeit der elastischen Eigenschaften. Der Versuch, die Zerreißfestigkeit anstatt einer Grenznormalspannung mit einer konstanten elastischen Grenznormaldilatation in Verbindung zu bringen, steht mit den Tatsachen in Widerspruch². In Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung für den Realkristall (Ziff. 20, C) kann also nur eine kritische Spannungsgröße die Richtungsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit wiedergeben.

Kommen mehrere kristallographisch gleichwertige oder ungleichwertige Reißebenen in Betracht, dann tritt das Reißen nach jener Ebene ein, deren Grenznormalspannung \mathfrak{N}^* zuerst erreicht wird. Wenn außerdem noch plastische Verformung durch irgendwelche Gleitebenensysteme möglich ist, wird das Festigkeitsverhalten dadurch bestimmt, ob zuerst die Grenznormalspannung einer Reißebene oder die Grenzschubspannung einer Gleitebene erreicht wird.

Wenn dem Reißen *starke* plastische Verformungen vorangehen, ist die Grenznormalspannung \mathfrak{N}^* eine ganz besonders strukturempfindliche Größe (Abb. 30). Ihre Richtungsunabhängigkeit kann jetzt im allgemeinen nur mehr für die Verformungszustände mit gleicher kristallographischer Abgleitung angenommen werden, so daß an die Stelle einer Materialkonstante eine Art „Verfestigungskurve“ tritt, nämlich ein Zusammenhang zwischen Grenznormalspannung und Abgleitung (Abb. 33).

C. Idealgitterfestigkeit und technische Kohäsion der Stoffe. Die vorstehenden Ergebnisse über die Richtungsabhängigkeit der Festigkeitseigenschaften nach geringen plastischen Verformungen legen im Sinne der theoretischen Erwartung (Ziff. 20, C, D) die Annahme nahe, daß bei verformungsfreien Kristallen die gleichen Gesetzmäßigkeiten zutreffen. Da die *Grenzschubspannung an der Elastizitätsgrenze* kleiner sein muß als jene für die Streckgrenze, können die bisher ermittelten Grenzschubspannungen als obere Grenzwerte für die wahren Schubspannungswerte des verformungsfreien Kristalls betrachtet werden. Wegen der Temperaturabhängigkeit der Streckgrenzen (Ziff. 21, D) kann man daraus allerdings keine besonders charakteristischen Materialkonstanten ableiten. Die große Mehrzahl der untersuchten reinen Metalle und die Alkalihalogenide weisen in Zimmertemperatur Grenzschubspannungen zwischen etwa

¹ Die Literaturangaben sind in Kohäsion der Festkörper, Ziff. 28, zusammengestellt. Die neu hinzugekommenen Versuche an Alkalihalogeniden bei G. F. SPERLING (ZS. f. Phys. Bd. 74, S. 476. 1932 [trockene und bewässerte Steinsalzkristalle]) und W. SCHÜTZE (ebenda Bd. 76, S. 151. 1932 [KCl, KBr]).

² W. BOAS u. E. SCHMID, ZS. f. Phys. Bd. 56, S. 516. 1929, § 3.

20 und 200 g/mm² auf¹. Aus den um 2000 kg/mm² gelegenen Schubmoduln folgt (Ziff. 20, A, B), daß die Grenzscherbspannungen der genannten Stoffe in Zimmertemperatur etwa 1000- bis 10000 mal kleiner sind als die wohl nahezu temperaturunabhängigen Grenzscherbspannungen der betreffenden Idealgitter.

Dem *Normalspannungsgesetz für die Zerreißfestigkeit im spröden Kristallzustand* kann dagegen wenigstens *eine* charakteristische Festigkeitskonstante jedes Stoffes für jede Reißebenenart entnommen werden: die Grenznormalspannung oder (technische) *Kohäsion des spröden Kristalls* für jede seiner Reißebenen ist zwar strukturempfindlich, darf aber in erster Näherung als temperaturunabhängig vorausgesetzt werden. Eine ausdrückliche Bestimmung *dieser* Größe liegt allerdings nur für das Steinsalz vor (Abb. 32, Ziff. 21, B); ferner ist die Zerreißfestigkeit einer Reihe von Stoffen im angenähert spröden Zustande bestimmt worden, wobei allerdings bei Glimmer und Quarz keine bestimmten Reißebenen auftreten. Die Gesamtheit der verfügbaren Daten² ist in Tabelle 20 zusammengestellt, außerdem sind die Elastizitätsmoduln für die Zugrichtungen und die daraus nach Ziff. 20, A geschätzten Größenordnungen der Idealgitterfestigkeit angegeben.

Tabelle 20. Idealgitterfestigkeit und technische Kohäsion spröder Kristalle.

Stoff	Krystallsystem	Zugrichtung bzw. Spaltebene	Zugmodul in kg/cm ²	Idealgitterfestigkeit (geschätzt) in kg/cm ²	Technische Kohäsion in kg/cm ²	Festigkeitsverhältnis
α -Fe . .	regulär	\perp (100)	$13,5 \cdot 10^5$	$\sim 135\,000$	~ 30	4500
Zn . . .	hexagonal	\perp (0001)	$3,6 \cdot 10^5$	$\sim 36\,000$	18	2000
		\perp (1010)	$12,5 \cdot 10^5$	$\sim 125\,000$	182	700
Bi . . .	rhombisch	\perp (111)	$3,6 \cdot 10^5$	} $\sim 35\,000$	32	1000
	(pseudoregulär)	\perp (111)	$3,4 \cdot 10^5$		69	500
Te . . .	rhombisch	\perp (1010)	$2,1 \cdot 10^5$	$\sim 20\,000$	43	500
		\perp Basis	$4,4 \cdot 10^5$	$\sim 45\,000$	~ 180	250
NaCl . .	regulär	\perp (100)	$4,2 \cdot 10^5$	$\sim 40\,000$	60	700
CaF ₂ . .	regulär	\perp (111)	$9,1 \cdot 10^5$	$\sim 90\,000$	≤ 220	400
SiO ₂ . .	rhombisch	\parallel Achse	$10,3 \cdot 10^5$	$\sim 100\,000$	1160	90
		\perp Achse	$7,9 \cdot 10^5$	$\sim 80\,000$	850	90
Glimmer	monoklin	\parallel (001)	$23,0 \cdot 10^5$	$\sim 230\,000$	$\leq 23\,000$	10

Wie man sieht, schwankt der Elastizitätsmodul bei allen Stoffen um höchstens eine Zehnerpotenz und dementsprechend bewegen sich auch die daraus geschätzten Idealgitterfestigkeiten nahe um die gleiche Größenordnung. Hinsichtlich der „technischen“ Kohäsion dagegen verhalten sich die Stoffe durchaus verschiedenartig. Die metallischen Elemente und das einwertige Steinsalz zeigen die niedrigsten Kohäsionen, *mit zunehmender Wertigkeit der Gitterbausteine*, d. h. mit zunehmender Gitterenergie, *nimmt die Kohäsion der nichtmetallischen Stoffe ganz bedeutend zu*.

Für den Steinsalzkristall ist der direkte experimentelle Nachweis geführt, daß die niedrige „technische“ Zerreißfestigkeit durch zusätzliche mechanische

¹ Zusammenstellung für die Metalle in Kohäsion der Festkörper, Ziff. 44, Tabelle 42. Angaben für Alkalihalogenide oben Ziff. 22, B, D.

² F. SAUERWALD u. H. G. SOSSINKA, ZS. f. Phys. Bd. 82, S. 634. 1933 (Fe bei -185°); E. SCHMID, Proc. Int. Congr. Appl. Mech. Delft 1924, S. 342 (Zn bei -185°); M. GEORGIEFF u. E. SCHMID, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 759. 1926; G. WASSERMANN, ZS. f. Krist. Bd. 75, S. 369. 1930 (Bi, -80 bzw. 20°); E. SCHMID u. G. WASSERMANN, ZS. f. Phys. Bd. 46, S. 633. 1928 (Te); W. VORGT, Wied. Ann. Bd. 48, S. 661. 1893; E. REXER, ZS. f. Krist. Bd. 78, S. 251. 1931 (CaF₂); G. BERNDT, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 110. 1919 (SiO₂); E. OROWAN, ZS. f. Phys. Bd. 82, S. 235. 1933 (Glimmer).

oder chemische Baufehler herabgesetzt wird (Ziff. 21, B), ferner, daß seine Idealgitterfestigkeit eine reale Größe ist (Ziff. 21, E, F) und daß diese Idealgitterfestigkeit an den Kristallbaufehlern tatsächlich überwunden wird, wenn äußere Anspannungen von der Größenordnung der „technischen“ Kohäsion auf den Kristall einwirken (Ziff. 22, C). Setzt man daraufhin für die übrigen Stoffe der Tabelle 20 voraus, daß auch ihre geschätzten Idealgitterfestigkeiten eine reale Bedeutung haben und daß auch bei ihnen der Unterschied gegen die „technische“ Kohäsion durch die spannungserhöhende Wirkung von Kristallbaufehlern überbrückt wird, dann ergibt sich der Schluß, daß *die Anzahl und Kerbwirkung der Baufehler bei Zunahme der Gitterkräfte abnimmt. Dieses Ergebnis stimmt überein mit der Folgerung aus der Theorie des realen Kristallwachstums*¹, daß *mit zunehmenden Gitterkräften eine Verminderung der Bildungshäufigkeit von Lücken und Orientierungsfehlern im Kristall zu erwarten ist.*

Aus der Tabelle 20 geht hervor, daß Quarz bereits als ein recht baufehlerarmer Kristall zu gelten hat², und daß dies in noch höherem Maße für Glimmer parallel zu seiner ausgezeichneten Spaltebene zutreffen sollte³. Wie die nähere optische Untersuchung von Glimmerlamellen ergeben hat⁴, bestehen diese aus großen, weitgehendst planparallelen Bereichen, die indes untereinander verschiedene Dicken haben, so daß die Lamellenoberfläche eine weiträumige Stufenfläche vorstellt; die Stufenkanten verbinden offenbar daselbst ursprünglich vorhandene Baufehler⁵. Auch der Glimmer ist also noch kein Idealkristall; seine Baufehler sind aber so selten, zwischen ihnen befinden sich so große, regelmäßige Gittergebiete, daß im Zugversuch parallel zur Spaltebene nur eine geringe Beeinträchtigung der Idealgitterfestigkeit zustande kommt.

24. Kristallerholung und Rekristallisation. Wenn ein Einkristall eine mäßige plastische Verformung erhält und dadurch „verfestigt“ wird, erfolgt durch längere Lagerung, besonders bei erhöhter Temperatur, ein Rückgang der „Verfestigung“, der als „Kristallerholung“ bezeichnet wird⁶. Zeit- und Temperatureinfluß weisen darauf hin, daß der Erholungsvorgang einen diffusionsartigen Charakter besitzt, wie die allgemeine, jeder Verformung und „Verfestigung“ entgegenwirkende *thermische „Entfestigung“* (Ziff. 21, G). Der Erholungsvorgang kann mit der thermischen Entfestigung geradezu als identisch angesehen werden — die thermische Entfestigung läuft weiter, auch wenn die sie ursprünglich anregende plastische Verformung längst zum Stillstand gebracht worden ist. Durch den Fortfall der plastischen Deformation entsteht gewissermaßen die Möglichkeit, ihren Gegenvorgang einer gesonderten Untersuchung zugänglich zu machen.

¹ Vgl. oben Ziff. 8, S. 813–814; Ziff. 9, S. 825.

² Den Festigkeitsunterschieden beim Quarz für Zug parallel und senkrecht zur Achsenrichtung entsprechen ähnliche Verschiedenheiten bei den gut spaltbaren Stoffen für kristallographisch verschiedenwertige Spaltebenen (bei Zn, Bi sowie bei CaCl₂ nach G. HEYSE, ZS. f. Phys. Bd. 63, S. 138. 1930). In allen Fällen zeigt die Hauptspaltebene die geringere Kohäsion, offenbar wegen des geringeren Energiebedarfes bei der Entstehung der Reißfläche infolge ihres Minimums an Oberflächenenergie.

³ Die Glimmerkohäsion erscheint in der Tabelle noch dadurch besonders bevorzugt, daß es E. OROWAN (l. c.) möglich gewesen ist, bei ihrer Bestimmung den Einfluß von Oberflächenstörungen weitgehend auszuschalten, was eine bei den übrigen Stoffen bisher nicht verwirklichtbare Verbesserung der „technischen“ Zerreißfestigkeit um eine Zehnerpotenz ausmacht.

⁴ R. MARCELIN, Ann. de phys. Bd. 10, S. 189. 1918; W. N. BOND, Phil. Mag. Bd. 16, S. 410. 1933.

⁵ Vgl. auch die von F. REGLER (ZS. f. Phys. Bd. 74, S. 547. 1932) mitgeteilten Röntgenbilder (Abb. 1 bis 3) eines gebogenen und wieder gestreckten Glimmerblattes, die nach dieser Behandlung deutliche Veränderungen zeigen.

⁶ M. POLANYI u. E. SCHMID, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 684. 1925 (Sn); O. HAASE u. E. SCHMID, ebenda Bd. 33, S. 413. 1925 (Zn, Sn, Bi); E. SCHMID, ebenda Bd. 32, S. 918. 1925.

Vorangegangene plastische Verformung beschleunigt die strukturunempfindliche Selbstdiffusion des Bleis¹, ebenso wie die strukturempfindliche Fremddiffusion von Thorium in Wolfram-Einkristallen² (Ziff. 27); sie fördert die Ausscheidung von Beimengungen aus übersättigten Mischkristallen³ (Ziff. 10, D) wie auch Kristallumwandlungen⁴. Vom strukturempfindlichen Tieftemperatur-Ionenleitvermögen des Steinsalzes ist einerseits nachgewiesen, daß es bereits durch geringe plastische Verformung beeinflusst wird⁵, andererseits wurde von diesem Leitvermögen gezeigt, daß es auf Ionenwanderung längs Kristallbaufehlern beruht (Ziff. 18). Die durch die Gleitebenenbildung bewirkte Vermehrung und Veränderung der ursprünglichen Kristallbaufehler des Steinsalzes ist photochemisch (Abb. 40, 42) und ultramikroskopisch (Abb. 41) nachgewiesen. Schließlich konnten zeitliche Veränderungen in den neugebildeten Baufehlern verformter Steinsalzkristalle wiederum mittels des photochemischen Verfahrens (Ziff. 11, B) gezeigt werden⁶. *Die Erscheinungen der thermischen Entfestigung und Kristallerholung sind demnach mit Sicherheit als molekulare Wanderungsvorgänge in den durch die Verformung gebildeten Kristallbaufehlern aufzufassen.* Da solche Baufehler bei schwacher Verformung nur längs der Gleitebenen gebildet werden (Ziff. 22, B), wobei die übrigen Kristallteile noch merklich unverändert bleiben, kann eine Beschleunigung der Selbstdiffusion tatsächlich nur längs der Gleitschichten in Frage kommen und daselbst eine Wiederherstellung des ursprünglichen Kristallzusammenhanges anstreben.

Stark verformte Einkristalle zeigen demgegenüber bereits bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen eine spontane Neubildung von unverfestigten Kristallkörnern durch *Rekristallisation*. Die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten dieser Erscheinung müssen als typische Vielkristallprobleme hier zugunsten der Beziehungen zu den Diffusionsvorgängen übergangen werden. Wenn ein Rekristallisationskeim gebildet ist und zu einem größeren Kristall auswächst, zeigt sich seine lineare Wachstumsgeschwindigkeit bei reinen Stoffen merklich von der Zeit unabhängig⁷. Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit dieser Geschwindigkeit wurde bisher nur für Steinsalz ausgeführt⁸; sie ergibt einen Verlauf, der mit dem der Ionenleitfähigkeit des Steinsalzes (Abb. 26, Ziff. 18) qualitativ übereinstimmt. Man hat daraufhin auch für die molekularen Wanderungsvorgänge der Rekristallisation zwei charakteristische Temperaturbereiche abzugrenzen und zu unterscheiden zwischen „Tieftemperatur“- und „Hochtemperatur“-Rekristallisation des Steinsalzes. In jedem dieser Gebiete folgt die Wachstumsgeschwindigkeit eines Kristallkorns senkrecht zur Würfelebene einem Ausdruck von der Form $A \cdot e^{-B/T}$, so daß für jedes Gebiet eine bestimmte „Ablösungsarbeit“ B erhalten wird. Die Ablösungsarbeit B_{II} der Hochtemperatur-Rekristallisation verhält sich in erster Näherung *strukturunempfindlich* und beträgt etwa 29500 Kelvingrade, was mit der Strukturunempfindlichkeit und Größenordnung der Ablösungs-

¹ W. SEITH u. A. KEIL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 22, S. 350. 1933.

² G. R. FONDA, A. H. YOUNG u. A. WALKER, Physics Bd. 4, S. 1. 1933; vgl. auch A. E. VAN ARKEL, Metallwirtsch. Bd. 7, Heft 23. 1928.

³ W. FRAENKEL, ZS. f. Metallkde. Bd. 23, S. 172. 1931.

⁴ G. WASSERMANN, Metallwirtsch. Bd. 11, S. 61. 1932.

⁵ Z. GYULAI, ZS. f. Phys. Bd. 51, S. 378. 1928; Bd. 78, S. 630. 1932; F. QUITTNER u. A. SMEKAL, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 3, S. 162. 1929; F. QUITTNER, ZS. f. Phys. Bd. 68, S. 796. 1931; M. KASSEL, Dissert. Halle 1933.

⁶ K. HELBIG, erscheint ZS. f. Phys., zitiert nach A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 34, S. 633. 1933, § 6.

⁷ R. KARNOP u. G. SACHS, ZS. f. Phys. Bd. 60, S. 464. 1930 (Al); K. PRZIBRAM, ebenda Bd. 67, S. 89. 1931 (NaCl).

⁸ K. PRZIBRAM, Wiener Ber. (IIa) Bd. 142, S. 251. 1933 (20 bis 300° [Berichtigung der älteren Angaben]); H. MÜLLER, Dissert. Halle 1934 (600 bis 790°).

arbeiten für die Gitterionen des Steinsalzes ($\text{Na}^+ : 23\,000$; $\text{Cl}^- : \infty 25\,700$) gut zusammenstimmt (Tab. 16, Ziff. 18)¹. Die Ablösungsarbeit B_I verhält sich wie jene des Ionenleitvermögens ($\text{Na}^+ : 10\,300$) strukturempfindlich, wobei mit steigendem Verformungsgrad eine bedeutende Abnahme gefunden wird, von $B_I = 8700$ bei 30% Stauchung bis auf $B_I = 3400$ bei 80% Stauchung¹.

Die Verringerung der Ablösungsarbeit entspricht einer Energiezufuhr von mindestens 0,45 Elektronenvolt oder $7,2 \cdot 10^{-13}$ erg je wanderungsfähigem Baustein in Tieftemperatur. Wie bereits in Ziff. 22, C ausgeführt, würde die homogene elastische Anspannung des Steinsalzgitters bis zur theoretischen Idealgitterfestigkeit einen Energiebetrag von $0,4 \cdot 10^{-13}$ erg je Gitterbaustein liefern, eine Anspannung, die für die Gitterbausteine der Rekristallisationsprobe naturgemäß nicht verwirklicht sein kann. Die Ablösungsarbeit B_I der Tieftemperatur-Rekristallisationsgeschwindigkeit des Steinsalzes kann demnach mit einer unmittelbaren Wanderung von Gitterbausteinen sicherlich nicht zusammenhängen. Entspricht sie wie beim Leitvermögen der Wanderung von Fehlbausteinen, dann stimmt die maximale elastische Energiezufuhr von 0,45 Elektronenvolt je Fehlbaustein mit der aus einer ganz andersartigen Erscheinung, nämlich der Zerstörung von Farbzentren durch Gleitebenenbildung, abgeleiteten Energiezufuhr von etwa 0,5 Elektronenvolt je Fehlbaustein (Ziff. 22, C) ausgezeichnet überein. Die erhaltenen Erniedrigungen der Ablösungsarbeiten können somit durch örtliche Spannungskonzentration an Kristallbaufehlern tatsächlich zustande kommen².

Die Tieftemperatur-Rekristallisationsgeschwindigkeit des Steinsalzes gibt demnach einen weiteren quantitativen Beleg für die größenordnungsmäßige Realität der Idealgitterfestigkeit. Darüber hinausgehend beweist sie das Bestehen von Diffusionsvorgängen mit abnorm erniedrigten Ablösungsarbeiten von der gleichen Art, wie sie für ein Verständnis der Plastizitätseigenschaften der Realkristalle unumgänglich notwendig erscheinen (Ziff. 20, D).

Wie in Tieftemperatur nimmt die Rekristallisationsgeschwindigkeit auch in Hochtemperatur mit dem Verformungsgrad stark zu. Die normale, als Gittervorgang *strukturunempfindliche* Hochtemperatur-Selbstdiffusion (Ziff. 15, β ; 17) wird durch die Verformung somit vorübergehend zu einem *strukturempfindlichen* Vorgang gemacht, indem die zahlreichen Orientierungsstörungen des Verformungs-Vielkristallaggregats den wanderungsfähigen Gitterbausteinen alsbald Gelegenheit zu rascherer Fortbewegung längs innerer Oberflächen geben (Ziff. 15, ϵ). Erst die Beseitigung dieser Oberflächen durch Neubildung einheitlicher großer Kristallkörner kann die *Strukturunempfindlichkeit* der Gitterdiffusion wiederherstellen.

Nachdem *die größte Spannungskonzentration an Kristallbaufehlern während der plastischen Verformung* auftritt, müssen Kristallerholung und Rekristallisation *während des Deformationsvorganges* zu maximalen Leistungen befähigt sein; tatsächlich führen beide Vorgänge im Hochtemperaturgebiet bereits während des Zugversuches zu makroskopisch wahrnehmbaren Erscheinungen und sind deshalb von entscheidendem Einfluß auf die Temperaturabhängigkeit der „Verfestigungsvorgänge“ (Ziff. 21, G).

¹ Bei der Kristallerholung und Rekristallisation wandern grundsätzlich beide Ionenarten — aus Ladungsgründen sicherlich mit angenähert gleicher Geschwindigkeit, so daß für die „Ablösungsarbeiten“ des Gesamtvorganges die noch nicht genau bekannten Ablösungsarbeiten der schwerer abtrennbaren Ionenart maßgebend sein dürften. Aus der Notwendigkeit gemeinsamer Wanderung beider Ionenarten auch während des Verformungsvorganges folgt, daß die damit verknüpften Leitfähigkeitseffekte geringfügig bleiben. (Z. GYULAI, l. c.; M. KASSEL, l. c.), im Hochtemperaturgebiet sogar unmeßbar klein sind (A. JOFFÉ u. E. ZECHNOWITZER, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 446. 1926).

² A. SMEKAL, Phys. ZS. Bd. 34, S. 633. 1933, § 6.

Kapitel 6.

Atombau und Chemie (Atomchemie).

Von

H. G. GRIMM und H. WOLFF, Ludwigshafen a. Rh.¹

Mit 64 Abbildungen.

1. Einleitung. Die Aufgaben der Atomchemie². Die großen Fortschritte der Erkenntnis über das Wesen und den Aufbau der Materie, der Atome, Moleküle und Kristalle haben Physik und Chemie vor eine neue Aufgabe gestellt. Diese besteht darin, von der Atomphysik zur „Atomchemie“ zu gelangen, d. h. nicht nur die Physik des einzelnen Atoms — z. B. durch die Erforschung seiner spektralen Eigenschaften — zu betreiben, sondern auch die Änderungen im Bau des betrachteten Atoms zu erforschen, die bei stofflichen Umwandlungen, d. h. bei der Bindung mindestens eines zweiten Atomes, stattfinden. Es gilt, mit anderen Worten, die Brücke zu schlagen von den Atomforschungsergebnissen zu dem großen Tatsachenmaterial der Chemie, der Mineralogie, der Geochemie und verwandter Wissenschaften. Während jedoch unsere Kenntnisse vom Bau isolierter Atome und Atomionen durch die Atomphysik, insbesondere durch die BOHRsche Theorie des Atombaus und die quanten- bzw. wellenmechanischen Theorien von HEISENBERG und SCHRÖDINGER, bereits auf eine neue Grundlage gestellt wurden, sind die Forschungen über den Bau von verbundenen Atomen, auf die sich die empirischen Tatsachen der Chemie fast ausschließlich beziehen,

¹ Für die kritische Durchsicht der 2. Auflage dieses Artikels bzw. einiger Kapitel daraus und für viele wertvolle Hinweise danken wir den Herren Dr. W. FRANKENBÜRGER, Ludwigshafen, Prof. V. M. GOLDSCHMIDT, Göttingen, und Prof. K. F. HERZFELD, Baltimore, bestens.

² Ein zusammenfassender Bericht über dieses in den Anfängen der Entwicklung stehende Gebiet liegt noch nicht vor, doch existieren die folgenden zusammenfassenden Darstellungen über größere Teilgebiete: W. KOSSEL, Valenzkräfte und Röntgenspektren, 2. Aufl., Berlin 1924; G. N. LEWIS, Valence and the Structure of Atoms and Molecules. Amer. Chem. Soc. Monograph. Series (1923). Deutsche Übersetzung von G. WAGNER u. H. WOLFF, Braunschweig 1927; MAIN SMITH, Chemistry and Atomic Structure, London 1924; R. MÜLLER, Der Aufbau der chemischen Verbindungen (Molekülbau), Stuttgart 1928; H. G. GRIMM, Der Aufbau der Materie, Chemikerkalender ab 1925, ab 1928 bearbeitet von R. SWINNE; K. FAJANS, Die Eigenschaften salzartiger Verbindungen und Atombau. ZS. f. Krist. Bd. 61, S. 18. 1925; Bd. 66, S. 321. 1928; C. H. DOUGLAS CLARK, The Basis of Modern Atomic Theory, London 1926; A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung. Deutsch von L. u. W. KLEMM, Leipzig 1931; E. C. STONER, Magnetism and Atomic Structure, London 1926; V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII u. VIII. Det Norske Vid. Akad. i Oslo Skr. Mat.-Nat. Kl. 1926, Nr. 2 u. 8.

Bestimmte Gebiete sind bereits in Lehrbüchern verarbeitet. Vgl. A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik, Leipzig 1930; J. EGGERT, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Leipzig 1931; MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik, 11. Aufl. Bd. IV, 3. Teil, 11—15. Kap. (M. DUNKEL u. K. L. WOLF).

noch in voller Entwicklung begriffen. Die der Atomchemie gestellte Aufgabe, deren erste Bearbeitung man namentlich J. J. THOMSON¹, DRUDE², STARK³, KOSSEL⁴, LEWIS⁵ verdankt, erfordert daher zunächst die Charakterisierung der verschiedenen „Bindungsarten“ der gebundenen Atome, die Erforschung des Wesens der chemischen Bindung und die Lösung des eng damit verknüpften Problems der chemischen Valenzzahlen, sie erfordert weiterhin die Schaffung einer Systematik der chemischen Verbindungen, die sich auf die Atomphysik gründet.

Neben der Bearbeitung dieser prinzipiellen Fragen ist sodann die Arbeit einer Zurückführung der chemischen und physikalischen Eigenschaften großer Mengen verbundener Atome auf die Hauptzüge des Baues der Einzelatome zu leisten. Es handelt sich bei dieser Zuordnung darum, die Ergebnisse ganz verschiedener Forschungsmethoden zu verknüpfen: der physikalischen Methoden, die über den Bau der einzelnen Atome und Moleküle und ihre räumliche Lagerung im Kristall unterrichten, und der chemischen Methoden, welche es nur erlauben, mit wägbaren Substanzmengen zu arbeiten und die Kollektiveigenschaften einer riesigen Zahl von Molekülen, mindestens etwa 10^{18} , zu untersuchen. Da man es jedoch in der Chemie, wie erwähnt wurde, nur in Ausnahmefällen, so bei Edelgasen oder bestimmten Metaldämpfen, mit unverbundenen Einzelatomen zu tun hat, und über die durch den Bindungsvorgang eintretenden Änderungen im Bau der Elementarteilchen oft nur unzureichend unterrichtet ist, wird man sich bei der Suche nach Zusammenhängen zwischen dem Atombau und den chemischen Tatsachen heute vielfach noch darauf beschränken müssen, in den Eigenschaften von Verbindungen wenigstens einzelne Züge des Baues ihrer unverbundenen Bausteine aufzusuchen. Mit dem gewonnenen Rüstzeug ist sodann in die einzelnen Sondergebiete der Chemie, z. B. in die Thermochemie, analytische Chemie, Kristallchemie, Geochemie, Magnetochemie usw., einzudringen, um die zum Teil stark verdeckten Zusammenhänge mit dem Atombau klarzulegen. Es ist nicht mehr zweifelhaft, daß sowohl die Förderung der prinzipiellen Fragen als auch der Zuordnungsarbeit sowie der Versuch einer auf die Verschiedenheit der Bindungsarten gegründeten Systematik der chemischen Verbindungen Chemiker und Physiker zu neuen Fragestellungen und Experimenten führen wird; verschiedene Ansätze dazu sind bereits gemacht worden.

Die Einteilung dieses Kapitels in einzelne Abschnitte ergibt sich zwanglos aus den gestellten Aufgaben: In Abschnitt I werden die wichtigsten Eigenschaften der die Verbindungen aufbauenden Atome besprochen, in Abschnitt II folgt ein Überblick über den gegenwärtigen Stand des Problems der chemischen Bindung und der chemischen Wertigkeit. In Abschnitt III wird die Zuordnung der Atomeigenschaften zu einer Anzahl physikalischer und chemischer Eigenschaften der Verbindungen vorgenommen; hier werden auch die schon erwähnten Teilgebiete der Chemie in bezug auf Zusammenhänge mit dem Atombau behandelt. Das noch in den ersten Anfängen befindliche interessante Gebiet des Zusammenhangs von Atombau und chemischer Dynamik konnte im Rahmen

¹ J. J. THOMSON, Phil. Mag. Bd. 7, S. 237. 1904; Die Korpuskulartheorie der Materie. Sammlung „Die Wissenschaft“ 1908.

² P. DRUDE, Ann. d. Phys. Bd. 14, S. 715. 1904.

³ J. STARK, Prinzipien der Atomdynamik: III. Die Elektrizität im chemischen Atom, Leipzig 1915; Änderungen der Struktur und des Spektrums chemischer Atome, Leipzig 1920; Natur der chemischen Valenzkräfte, Leipzig 1922.

⁴ W. KOSSEL, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 229. 1916; Naturwissensch. Bd. 7, S. 339, 360. 1919; ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 314. 1920.

⁵ G. N. LEWIS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 38, S. 762. 1916; Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 2, S. 586. 1916.

dieses Artikels nicht berücksichtigt werden. Einige historische Bemerkungen finden sich an den Anfängen geeigneter Abschnitte oder Ziffern eingefügt. Verschiedene häufig gebrauchte Begriffe sind im Anhang verzeichnet unter Angabe der Ziffern, in denen sie definiert sind.

I. Die Eigenschaften der die Verbindungen aufbauenden Atome.

a) Freie Atome.

Bevor im folgenden auf die Eigenschaften der gebundenen Atome eingegangen werden kann, ist es notwendig, einige Daten über ungebundene, „freie“ Atome vorzuschicken.

2. Die Elektronenverteilungszahlen der Atome. Das in ds. Handb. Bd. XXII/1 von PANETH behandelte periodische System der Elemente stellt sowohl eine Systematik der großenteils in kondensiertem Zustand befindlichen chemischen Elemente, der Grundstoffe, als auch der unverbundenen, völlig isolierten Einzelatome dar. Dort sind auch in großen Zügen die bisherigen Forschungsergebnisse über den Bau der einzelnen Atome und die von BOHR¹ gegebene Theorie des periodischen Systems dargestellt worden. Für die Aufgaben der Atomchemie genügt es somit, an dieser Stelle in Tabelle 1 die BOHR-STONER-PAULISCHEN Elektronenverteilungszahlen mit der aus der Spektroskopie abgeleiteten Quantenzahlenzuordnung aufzuführen. Einzelne der in Tabelle 1 zum Ausdruck kommenden Hauptzüge der BOHRSCHEN Theorie des periodischen Systems werden in Ziff. 6 bei Gelegenheit der Besprechung des Baues der *Ionen* skizziert werden.

3. Die Ionisierungsarbeiten und die Größen der Atome. Zur weiteren Charakterisierung der Einzelatome sind in Tabelle 2 für einige Elemente die *Ionisierungsarbeiten I* verzeichnet, d. h. die in Volt ausgedrückten Arbeiten, die zur Ablösung des 1., 2., . . . , *n*ten Elektrons pro *g*-Atom nötig sind. Die Tabelle zeigt z. B., daß die Ablösearbeiten bei „homologen“ Elementen, d. h. solchen derselben Gruppe und Untergruppe (Vertikalreihe) des periodischen Systems, z. B. bei den Alkalimetallen, den Erdalkalimetallen usw., im allgemeinen mit wachsender Hauptquantenzahl *n* der Valenzelektronen, die gleich der Periodenziffer ist, fallen. Ausnahmen, z. B. bei Zn, Cd, Hg, werden in Ziff. 8 besprochen werden. Nach HUME-ROTHERY² erfolgt dieser Abfall annähernd proportional der Größe $Z^{3/2}/n^2$. Man erkennt ferner, daß die *I*-Werte für Elemente der sog. Nebenreihen des periodischen Systems, z. B. für Cu, Ag, Au, erheblich höher sind als für die gleichwertigen Elemente derselben Periode, das sind hier K, Rb, Cs.

Über die *Größen* der freien Atome bzw. deren Gang ist fast nichts bekannt. Einzelne Forscher³ haben die Annahme gemacht, daß die Atomgrößen den Ionisierungsenergien umgekehrt proportional seien. Diese Annahme kann jedoch nur in erster Annäherung gelten, da sie voraussetzt, daß im Moment der Ablösung des Elektrons die Restladung als punktförmig angesehen werden kann. Dies trifft noch am ehesten für die Alkaliatome und für Cu, Ag, Au zu, bei denen das „Leuchtelektron“ vom Atomrumpf relativ weit entfernt ist; bei anderen Atomen wird die Proportionalität um so weniger erfüllt sein, je mehr Elektronen

¹ Vgl. etwa das BOHR-Heft der Naturwissensch. Bd. 11, S. 535 ff. 1923.

² W. HUME-ROTHERY, Phil. Mag. (7) Bd. 11, S. 640. 1931. Vgl. auch H. YAGODA, ebenda Bd. 13, S. 1163. 1932.

³ Z. B.: A. S. EVE, Nature Bd. 107, S. 552. 1921; M. N. SAHA, ebenda S. 682.

Tabelle 1. Übersicht über die Elektronengruppen im Normalzustand der Atome der Elemente nach N. BOHR-E. STONER-W. PAULI¹.

Röntgenniveau . . .	L ^{III}			M ^{III}			N ^{III}				O ^{III}					P ^{III}					Q ^I
	K	L _I	L _{II}	M _I	M _{II}	M _{IV}	N _I	N _{II}	N _{IV}	N _{VI}	O _I	O _{II}	O _{IV}	O _{VI}	O _{VIII}	O _{IX}	P _I	P _{II}	P _{IV}	...	
Hauptquantenzahl <i>n</i> .	1	2	2	3	3	3	4	4	4	4	5	5	5	5	5	6	6	6	...	6	7
Nebenquantenzahl <i>h</i> .	1	1	2	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3	4	5	1	2	3	...	6	1
Elektronenbahntyp .	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	g	s	p	d	...	h	s
1 H	1																				
1 He	2																				
3 Li	2	1																			
4 Be	2	2																			
5 B	2	2	1																		
6 C	2	2	2																		
7 N	2	2	3																		
8 O	2	2	4																		
9 F	2	2	5																		
10 Ne	2	2	6																		
11 Na	2	2	6	1																	
12 Mg	2	2	6	2																	
13 Al	2	2	6	2	1																
14 Si	2	2	6	2	2																
15 P	2	2	6	2	3																
16 S	2	2	6	2	4																
17 Cl	2	2	6	2	5																
18 Ar	2	2	6	2	6																
19 K	2	2	6	2	6		1														
20 Ca	2	2	6	2	6		2														
21 Sc	2	2	6	2	6	1	2														
22 Ti	2	2	6	2	6	2	2														
29 Cu	2	2	6	2	6	10	1														
30 Zn	2	2	6	2	6	10	2														
31 Ga	2	2	6	2	6	10	2	1													
36 Kr	2	2	6	2	6	10	2	6													
37 Rb	2	2	6	2	6	10	2	6		1											
38 Sr	2	2	6	2	6	10	2	6		2											
47 Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1											
48 Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2											
49 In	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1										
54 X	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6										
55 Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6						1				
56 Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6						2				
57 La	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6	1					2				
58 Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1				2				
59 Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	1				2				
71 Cp	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1				2				
72 Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2				2				
79 Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				1				
80 Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2				
81 Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	1			
86 Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	6			
87 —	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	6			1
88 Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	6			2
92 U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	6	5		1

¹ Über die Elektronenzahlen bei den nicht aufgeführten Elementen vgl. R. SWINNE, ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 417. 1925; Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. Bd. 5, S. 80. 1926; F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 345. 1925; Bd. 34, S. 296. 1925; R. SAMUEL u. E. MARKOVICZ, ebenda Bd. 38, S. 22. 1926; E. RABINOWITSCH u. E. THILO, Periodisches System, S. 225—245. Stuttgart 1930.

sie in ihrer Außenschale enthalten, und zwar in dem Sinne, daß der Schluß aus den $1/I$ -Werten zu kleine Radien ergibt¹. Abb. 1, in der die $1/I$ -Werte gegen die Ordnungszahlen aufgetragen sind, kann daher nur ein roh angenähertes Bild des Ganges der Atomradien geben.

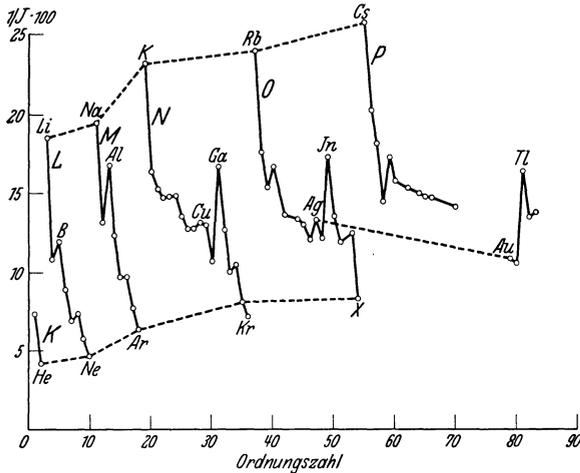


Abb. 1. Abhängigkeit der reziproken Ionisierungsarbeit von der Ordnungszahl.

b) Gebundene Atome.

Die in den chemischen Verbindungen auftretenden Atome unterscheiden sich in vieler Hinsicht von den freien Atomen. Bei den gebundenen Atomen ist zu unterscheiden zwischen elektrisch geladenen Atomen, den Ionen, und elektrisch neutralen Atomen, die sich entweder im Zustand „homöopolarer“ Atombindung („echter chemischer Bindung“) oder dem der „metallischen“ Bindung befinden.

α) Die Ionen.

4. Allgemeines über die Eigenschaften der Ionen. Die Ionen treten in der Chemie als Bausteine zahlreicher kristallisierter anorganischer Verbindungen, der Salze, sowie als Bestandteile von Lösungen auf. In ihren Eigenschaften unterscheiden sich die Ionen naturgemäß stark von den Atomen, und zwar einmal durch ihre Eigenschaft als Träger von Überschlußladungen, dann auch durch mehr oder weniger große Abweichungen im Bau, welche durch die verschiedene Zahl der Außenelektronen hervorgerufen werden.

Als fundamentale Eigenschaften der Ionen werden zweckmäßig unterschieden

- α) die *Ladung* (Ziff. 5),
- β) der *Bau*, charakterisiert durch die Elektronenverteilungszahlen nach BOHR-STONER-PAULI (Tab. 1), insbesondere aber durch die Zahl der Außenelektronen (abgekürzt A.El.) mit der höchsten Hauptquantenzahl n_{\max} (Ziff. 6),
- γ) die *Größe* (Definition vgl. Ziff. 7 bis 9),
- δ) die *Deformierbarkeit* der Elektronenhüllen (Ziff. 11 bis 14).

5. Die Ladung der Ionen. Die Aufladung von Atomen kann auf zweierlei Weise erfolgen: entweder werden durch eine chemische Reaktion Elektronen vom neutralen Atom abgetrennt und positive Ionen erzeugt, oder es werden vom neutralen Atom Elektronen aufgenommen und negativ geladene Ionen gebildet (Näheres in Ziff. 19). Der Ladungssinn der Ionen ist durch das Verhalten bei der Elektrolyse von Lösungen, von Schmelzen oder auch von festen Stoffen durch die Wanderung der Ionen zum entgegengesetzt geladenen Pol eindeutig bestimmt. Die Zahl der von einem Ion getragenen Ladungen ist identisch mit der entsprechenden „Valenzzahl“ (vgl. Ziff. 19), so entsprechen die Ionen Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} dem „zwei- und dreiwertigen“ Eisen.

6. Der Bau der Ionen. Die chemischen Eigenschaften der Stoffe werden hauptsächlich durch die Beschaffenheit der Atomoberfläche bestimmt; die Zahl

¹ Vgl. A. v. ANTROPOFF u. M. v. STACKELBERG, Atlas der physikal. u. anorg. Chemie, Textband S. 9.

der A.El. ist daher von besonderer Wichtigkeit. Bei den Elementatomen ändert sich diese Zahl vielfach von Element zu Element (vgl. Tab. 1). Bei den bei chemischen Reaktionen entstehenden Ionen der im periodischen System aufeinanderfolgenden Elemente dagegen bleibt diese Zahl meistens konstant; die Ionenoberfläche wird von besonders stabilen Elektronenanordnungen mit ganz bestimmten Elektronenzahlen gebildet. Man kann diese Zahlen und den ganzen Bau der Ionen natürlich aus den in Tabelle 1 aufgeführten Elektronenverteilungszahlen der Elemente entnehmen, wenn man für jede negative Ladung des Ions in der Elektronengruppe mit der höchsten Quantenzahl n ein Elektron hinzufügt, für jede positive Ladung ein Elektron abrechnet. Man hat z. B. für das F^- -Ion zu schreiben: 2; 8; für das Li^+ -Ion: 2; für das Cu^{++} -Ion: 2; 8; 17. Für die Zwecke der Atomchemie ist die Zahl der Elektronen in der äußersten Schale mit n_{\max} von besonderer Wichtigkeit, weil sie von großem Einfluß auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften ist; Näheres siehe Ziff. 60, 62, 64, 66.

Die Hauptzüge der BOHRschen Theorie und bestimmter Überlegungen von KOSSEL¹ sind unter den erwähnten Gesichtspunkten nochmals in Tabelle 3 und Abb. 2 zusammengefaßt und ergänzt worden.

Tabelle 3. Elektronenverteilungszahlen derjenigen Elemente und Ionen, bei denen erstmalig eine neue Elektronengruppe abgeschlossen ist.

Elektronen-Verteilungszahlen										Niveau	n
										<i>P</i>	6
										<i>O</i>	5
										<i>N</i>	4
										<i>M</i>	3
										<i>L</i>	2
										<i>K</i>	1
2	8	8	18	18	18	18	32	32	32		
2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
He	Ne	Ar	Cu ⁺	Kr	Ag ⁺	X	Cp ³⁺	Au ⁺	Rn		
2	10	18	29	36	47	54	71	79	86	Ordnungszahl	

In Tabelle 3 sind die Elektronenverteilungszahlen der Edelgase und derjenigen Ionen, bei denen neue stabile „Schalen“ erstmalig auftreten, den in der Röntgenspektroskopie üblichen Niveaubezeichnungen zugeordnet. In Abb. 2 ist zudem nach KOSSELS Vorgang der Bau der wichtigsten Atomionen durch Auftragung der in jedem Ion oder Atom vorhandenen positiven und negativen Ladungen graphisch veranschaulicht. Die unter 45° geneigte Gerade verbindet die neutralen Atome, in denen die positive Ladung des Kernes Z gerade durch eine entsprechende Elektronenzahl neutralisiert ist. Alle Ionen gleichen Baues, d. h. gleicher Elektronenverteilungszahlen, die im periodischen System nebeneinanderstehen, und deren Aufladung mit wachsender Kernladung Z schrittweise wächst, finden sich durch Parallelen zur Abszisse verknüpft, so z. B. die Ne-ähnlichen Ionen N^{3-} , O^{2-} , F^- , Ne, Na^+ bis Cl^{7+} . Hierbei ist jedoch zu bemerken, daß wir bis jetzt in Lösungen oder Kristallen keine Ionen kennen, deren negative Ladung 2, deren positive Ladung 4 überschreitet (vgl. Ziff. 13, 22). Die Ionen derjenigen Elemente, bei denen mit wachsendem Z auch die Elektronenzahl zunimmt, und deren Aufladung oder Wertigkeit konstant bleibt, bilden Parallelen zu der unter 45° geneigten Linie der Neutralatome, so die Ionen der Triadenelemente und der seltenen

¹ W. KOSSEL, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 229. 1916; vgl. hierzu auch J. LANGMUIR, Gen. Electr. Rev. Bd. 22, S. 505. 1919; R. LADENBURG, Naturwissensch. Bd. 8, S. 6. 1920; ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 262. 1920; H. G. GRIMM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 93, S. 353. 1921; ZS. f. Krist. Bd. 57, S. 574. 1923.

Erden. Für jedes Atom oder Ion läßt Abb. 2 auch die Elektronenverteilungszahlen direkt ablesen; so liest man z. B. für Cs⁺ von unten nach oben 2; 8; 18; 18; 8, für die seltene Erde Yb: 2; 8; 18; 31; 8; 3 ab. Tabelle 3 und Abb. 2 lassen ersehen, daß die zwei Elektronen der He-Schale, die dem K-Niveau in der Röntgenspektroskopie entsprechen, und die acht Elektronen der Ne-Schale im L-Niveau in allen folgenden Elementen enthalten sind. Im M-Niveau dagegen erfolgt nach BOHR vom Sc ab zwischen Ar mit 8 und Cu⁺ mit 18 A.El. eine Auffüllung der Ar-Schale, welche die Eigentümlichkeiten der ersten großen Periode und der 1. Triade zur Folge hat; die 18-Schale des Cu⁺ kann sich dann bis zum U nicht mehr verändern. Im N-Niveau findet zweimal die Umbildung einer Schale statt; die 8-Schale des Kr geht in die 18-Schale des Ag⁺-Ions über, womit das Auftreten

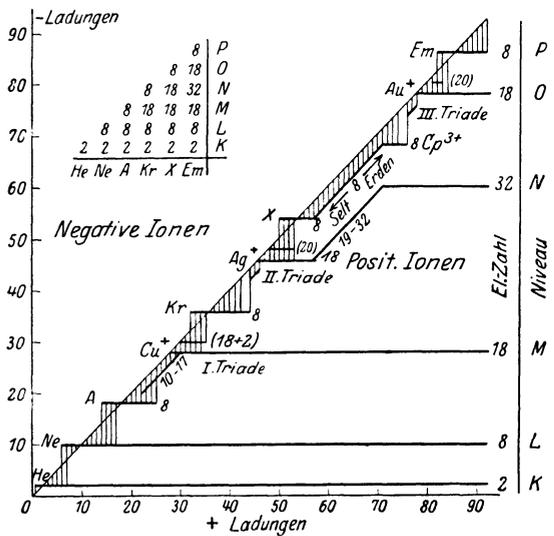


Abb. 2. Bau der Atomionen (nach KOSSEL, ergänzt).

der zweiten großen Periode und der 2. Triade im Zusammenhang stehen. Die 18-Schale des Ag⁺ bildet sich nach dem X zwischen Ce und Cp zur 32-Schale um; diese Umbildung verursacht den besonderen chemischen Charakter der seltenen Erden. Vom Cp ab kann sich die Elektronenzahl im N-Niveau nicht mehr verändern. Im O-Niveau bleibt die 8-Schale des X bei allen seltenen Erden unverändert erhalten und nimmt erst nach dem Cp weitere 10 Elektronen unter Umbildung zur 18-Schale des Au⁺-Ions auf, womit die chemischen Eigentümlichkeiten vor und in der 3. Triade zusammenhängen. Die stattfindenden

Umbildungen von Elektronenschalen sind in Abb. 2 auch in der links oben eingefügten Tabelle mit den Elektronenverteilungszahlen der Edelgase abzulesen, wenn man die Horizontalreihen, die Zahlen desselben Niveaus, vergleicht.

Je nach der Zahl der A.El. sind die in Tabelle 4 aufgeführten hauptsächlichsten Ionenarten zu unterscheiden. In dieser Tabelle werden Ionen mit den A.El.-Zahlen 2, 8, 18 und (18 + 2) als „stabil“ bezeichnet, weil bei ihnen der

Tabelle 4. Die verschiedenen Arten von Atomionen¹.

Nr.	Zahl der Außen- elektronen	Iontentypus	Beispiele	Aufbau
1	0	H ⁺	H ⁺	Elektronenloser Kern
2	2	He	H ⁻ , Li ⁺	
3	8	„Edelgas“	Na ⁺ , S ⁻	Aus „stabilen Elektronenschalen“ aufgebaut
4	18	Cu ⁺	Ag ⁺ , Zn ⁺⁺	
5	18+2	Tl ⁺	As ³⁺ , Pb ⁺⁺	
6	9 bis 17	Mn ⁺⁺	Ti ⁺⁺ , Cu ⁺⁺	„Übergangionen“ der Triadenelemente mit unvollständiger Außenschale
7	8	Seltene Erden-Ionen	Fe ³⁺ , Pt ⁴⁺ Ce ³⁺ , Gd ³⁺	

¹ Vgl. auch H. G. GRIMM, Period. Syst. d. Atomionen, ZS. f. phys. Chem. Bd. 101. S. 410. 1922.

Abschluß einer Elektronengruppe oder -untergruppe erreicht ist, und weil sie tatsächlich bei chemischen Reaktionen vor anderen Elektronenzahlen bevorzugt sind. Nur in Ausnahmefällen, wie z. B. bei Cu^+ mit 18 A.El., besteht Neigung, in Ionen mit anderen A.El.-Zahlen überzugehen. Die Wellenmechanik hat gezeigt, daß die hier als stabil bezeichneten Konfigurationen Kugelsymmetrie besitzen¹.

Der besondere Einfluß der Außenelektronenzahl der Ionen auf das physikalische und chemische Verhalten wird in Ziff. 60 besprochen.

7. Die Methoden zur Berechnung von Ionengrößen. Die verschiedenen Methoden, die zur Ermittlung der Größen von Atomen, Ionen und Molekülen führen, wurden bereits in Kap. 1 von HERZFELD besprochen. Nur soweit es sich um die für die Atomchemie besonders wichtigen Größen der in Kristallen auftretenden Ionen handelt, sollen diese Methoden hier nochmals kurz zusammengefaßt werden.

Die Ionengrößen lassen sich unter Einführung geeigneter, auf das Atommodell gegründeter Annahmen ableiten: a) aus der Molekularrefraktion², b) aus der diamagnetischen Suszeptibilität, c) aus den Atomabständen der Kristalle. Bezüglich der ersten beiden Methoden genügt hier der Hinweis auf die Ausführungen von HERZFELD (Ziff. 70, 71, 118).

Die Atomabstände bzw. die Molekularvolumina sind in der verschiedensten Weise zur Ableitung von Atom- und Ionenradien benutzt worden³. Deutlich lassen sich zwei Entwicklungslinien erkennen, von denen die eine einen mehr empirischen, die andere einen mehr theoretischen Weg verfolgt hat.

Für die empirische Richtung liegen bereits Ansätze aus dem letzten Jahrhundert in den Arbeiten von KOPP⁴, SCHRÖDER⁵ u. a. vor; eine weitere Stufe bildet eine Untersuchung von BARLOW und POPE⁶. Nachdem dann die Röntgenanalyse der Kristalle die Atomabstände experimentell zu ermitteln gestattete, haben verschiedene Forscher, vor allem LANDÉ⁷, W. L. BRAGG⁸, NIGGLI⁹, Atom- und Ionenradien aus dem experimentellen Material unter der Annahme abgeleitet, daß die Kristalle aus *starren*, sich berührenden Kugeln aufgebaut seien¹⁰. Die Ableitungen dieser Forscher wurden von HUGGINS¹¹ und vor allem von V. M. GOLDSCHMIDT¹² weitgehend berichtigt und verfeinert, indem 1. berücksichtigt wurde, daß die aus einer Verbindungsklasse, etwa den Metallen, abgeleiteten Partikelradien nicht auf eine andere Klasse, etwa die Salze, übertragen werden dürfen (Unterscheidung zwischen „kommensurablen“ und „inkommensurablen“ Strukturen, vgl. Ziff. 77); 2. der Deformierbarkeit (Polarisierbarkeit) der Elektronenhüllen (vgl. Ziff. 11 bis 14, 62) Rechnung getragen wurde; 3. der Einfluß der

¹ Vgl. A. SOMMERFELD, *Atombau und Spektrallinien*. Wellenmechanischer Ergänzungsband, S. 101. Braunschweig 1929.

² J. A. WASASTJERNA, *Comm. Fenn.* Bd. 38, S. 22. 1923; *Chem. Centralbl.* 1923 III, S. 586.

³ Vgl. auch Artikel HERZFELD, Ziff. 114—117.

⁴ H. KOPP, *Ber. d. Naturf.* 1840, S. 59.

⁵ H. SCHRÖDER, *Ber. d. Naturf.* 1840, S. 61.

⁶ W. BARLOW u. W. J. POPE, *Trans. Chem. Soc.* Bd. 89, S. 1675. 1900; Bd. 91, S. 1150. 1907.

⁷ A. LANDÉ, *ZS. f. Phys.* Bd. 1, S. 191. 1920.

⁸ W. L. BRAGG, *Phil. Mag.* Bd. 40, S. 169. 1920.

⁹ P. NIGGLI, *ZS. f. Krist.* Bd. 56, S. 12. 1921.

¹⁰ Zur Kritik dieser Arbeiten vgl. die 1. Auflage ds. *Handb.* Bd. XXII, Ziff. 76. Vgl. ferner W. L. BRAGG, *Phil. Mag.* (7) Bd. 2, S. 258. 1926.

¹¹ M. L. HUGGINS, *Phys. Rev.* Bd. 28, S. 1086. 1926.

¹² V. M. GOLDSCHMIDT, *Norske Vid. Akad. Oslo Skr., Mat.-Nat. Kl.* 1926, Nr. 2; *Chem. Ber.* Bd. 60, S. 1263. 1927.

Zahl der umgebenden Atome, der Koordinationszahl, festgestellt und berücksichtigt wurde.

Unter Zugrundelegung der Radienwerte für O^{--} und F^- , die von WASASTJERNA¹ aus den Molrefraktionen berechnet wurden, hat GOLDSCHMIDT aus einem großen empirischen Material, das in erster Linie von ihm selbst und seinen Mitarbeitern geschaffen wurde, die in Tabelle 5 verzeichnete nahezu vollständige Reihe praktischer Werte der Ionenradien abgeleitet. Diese Werte gelten nur für wenig deformierte Ionenverbindungen, die im NaCl- oder CaF_2 -Gitter kristallisieren; für andere Gitter sind gewisse Korrekturen erforderlich.

Die theoretischen Versuche zur Ableitung von Ionenradien aus den Abständen nahmen ihren Ausgangspunkt von der BORN-LANDÉSchen Gittertheorie der Ionenverbindungen (vgl. Ziff. 20). Mit Hilfe dieser Theorie und gewisser Modellvorstellungen haben FAJANS und HERZFELD² sowie GRIMM³ versucht, die „wahren“ Radien einer Reihe einfacher Ionen zu berechnen; dabei wurden die experimentellen Gitterabstände von Verbindungen des Typus MX verwendet. Auf Grund dieser Rechnungen konnte GRIMM bereits 1921 ein Bild vom Gesamtverlauf der Ionengrößen entwerfen, das sich durch die späteren Untersuchungen nur unwesentlich geändert hat, und das erlaubte, zahlreiche empirische Tatsachen in Verbindungen von Elementen homologer Reihen auf die relative Lage der Kurven der Ionengrößen zurückzuführen.

Nach den Anschauungen der Wellen- und Quantenmechanik mußte die BORN-LANDÉSche Zurückführung der Abstoßungskräfte auf Quadrupol- und höhere Momente fallengelassen werden, da abgeschlossene Schalen nach diesen Theorien Kugelsymmetrie besitzen. Die Abstoßungskräfte werden nach dem wellenmechanischen Atommodell auf die gegenseitige Durchdringung der an sich unendlich ausgedehnten Elektronenhüllen und die dadurch bedingten elektrostatischen und Austauschkräfte zurückgeführt. Trotz dieser unendlichen Ausdehnung der Elektronenhüllen kennt auch das wellenmechanische Modell den Begriff des Atom- bzw. Ionenradius, der in diesem Fall eine fiktive Größe darstellt, die den Anteil des betreffenden Atoms am Gleichgewichtsabstand im Molekül oder Kristall angibt. Diese Definition entspricht durchaus der Definition der Partikelradien der oben gekennzeichneten empirischen Richtung.

Auf der Grundlage der SCHRÖDINGERSchen Wellenmechanik hat PAULING⁴ die Radien vieler Ionen berechnet, wobei nur vier experimentelle Atomabstände verwendet wurden⁵. Mit diesen in Tabelle 5 verzeichneten Radien lassen sich nicht nur die experimentellen Gitterabstände der meisten Ionenverbindungen befriedigend wiedergeben, sondern die einzelnen Werte stimmen, wie Tabelle 5 zeigt, auch weitgehend mit denen von GOLDSCHMIDT überein. Damit dürften diese Radienwerte als die zur Zeit theoretisch und experimentell am besten gestützten gelten; wir werden sie daher im allgemeinen für unsere Betrachtungen benutzen⁶. Die von GOLDSCHMIDT als „Atomradien“ der Edelgase bezeichneten

¹ J. A. WASASTJERNA, Comm. Fenn. Bd. 38, S. 1. 1923.

² K. FAJANS u. K. F. HERZFELD, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 309. 1920; vgl. auch H. SCHWENDENWEIN, ebenda Bd. 4, S. 73. 1921.

³ H. G. GRIMM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 98, S. 370. 1921; H. G. GRIMM u. H. WOLFF, ebenda Bd. 119, S. 254. 1926. Vgl. auch die 1. Aufl. ds. Handb. Bd. XXII, Ziff. 78–84.

⁴ L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 49, S. 765. 1927.

⁵ Zur Berechnung der Radien der Übergangionen verwendete PAULING weitere experimentelle Atomabstände, da diese Radien sich theoretisch nicht ableiten ließen.

⁶ Neuerdings hat W. H. ZACHARIASEN (ZS. f. Krist. Bd. 80, S. 37. 1931) eine Art von „Standard“-Ionenradien berechnet, die für Koordinationszahl 6 und für einwertige Ionen gelten. Die Radien der Alkali- und Halogenionen sind nahezu mit den GOLDSCHMIDT-PAULINGSchen Werten identisch; bei anderen Ionen sind rechnerische Korrekturen für die

halben Atomabstände der kristallisierten Edelgase sind mit den aus Ionenverbindungen abgeleiteten Ionenradien nicht vergleichbar, da in den Kristallgittern der Edelgase die Kräfte weit schwächer sind als bei den Ionenverbindungen. Als Radien der Edelgasatome benutzen wir daher lieber die aus der Zähigkeit der Gase errechneten Wirkungsradien, da diese sich zufällig gut zwischen

Tabelle 5. Ionenradien in 10^{-8} cm.

Obere Werte nach L. PAULING, untere Werte nach V. M. GOLDSCHMIDT.

a) Edelgasähnliche Ionen (8 bzw. 2 Außenelektronen).

		H ⁻	Li ⁺	Be ⁺⁺	B ⁺⁺⁺	iv C	v N	vi O	vii F
		2,08	0,60	0,31	0,20	0,15	0,11	0,09	0,07
		1,27	0,78	0,34	—	∞0,2	0,1—0,2	—	—
N ⁻⁻⁻	O ⁻⁻	F ⁻	Na ⁺	Mg ⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	iv Si	v P	vi S	vii Cl
1,71	1,40	1,36	0,95	0,65	0,50	0,41	0,34	0,29	0,26
—	1,32	1,33	0,98	0,78	0,57	0,39	0,03—0,4	0,34	—
P ⁻⁻⁻	S ⁻⁻	Cl ⁻	K ⁺	Ca ⁺⁺	Sc ⁺⁺⁺	iv Ti	v V	vi Cr	vii Mn
2,12	1,84	1,81	1,33	0,99	0,81	0,68	0,59	0,52	0,46
—	1,74	1,81	1,33	1,06	0,83	0,64	∞0,4	0,3—0,4	—
As ⁻⁻⁻	Se ⁻⁻	Br ⁻	Rb ⁺	Sr ⁺⁺	Y ⁺⁺⁺	iv Zr	v Nb	vi Mo	vii Ma
2,22	1,98	1,95	1,48	1,13	0,93	0,80	0,70	0,62	—
—	1,91	1,96	1,49	1,27	1,06	0,87	0,69	—	—
Sb ⁻⁻⁻	Te ⁻⁻	J ⁻	Cs ⁺	Ba ⁺⁺	La ⁺⁺⁺	iv Ce			
2,45	2,21	2,16	1,69	1,35	1,15	1,01			
—	2,11	2,20	1,65	1,43	1,22	1,02			

b) Ionen mit 18 Außenelektronen.

Cu ⁺	Zn ⁺⁺	Ga ⁺⁺⁺	iv Ge	v As	vi Se	vii Br
0,96	0,74	0,62	0,53	0,47	0,42	0,39
—	0,83	0,62	0,44	—	0,3-0,4	—
Ag ⁺	Cd ⁺⁺	In ⁺⁺⁺	iv Sn	v Sb	vi Te	vii J
1,26	0,97	0,81	0,71	0,62	0,56	0,50
1,13	1,03	0,92	0,74	—	—	—
Au ⁺	Hg ⁺⁺	Tl ⁺⁺⁺	iv Pb	v Bi	vi Po	
1,37	1,10	0,95	0,84	0,74	—	—
—	1,12	1,05	0,84	—	—	—

c) Ionen mit (18 + 2) Außenelektronen.

d) ÜbergangSIONEN.

Tl ⁺	Pb ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Co ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Cr ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺
1,44	1,21	0,80	0,75	0,72	0,69	—	—	—
1,49	1,32	0,91	0,83	0,82	0,78	1,01 ¹	0,65	0,67

e) Seltene Erdionen (nach GOLDSCHMIDT).

Ce ⁺⁺⁺	Pr ⁺⁺⁺	Nd ⁺⁺⁺	Sm ⁺⁺⁺	Eu ⁺⁺⁺	Gd ⁺⁺⁺	Tb ⁺⁺⁺
1,18	1,16	1,15	1,13	1,13	1,11	1,09
Dy ⁺⁺⁺	Ho ⁺⁺⁺	Er ⁺⁺⁺	Tu ⁺⁺⁺	Yb ⁺⁺⁺	Cp ⁺⁺⁺	
1,07	1,05	1,04	1,04	1,00	0,99	

wirklichen Wertigkeiten auszuführen; ebenso sind bei anderen Koordinationszahlen als sechs Korrekturen erforderlich. Auf diese Weise wurde eine größere Annäherung an die experimentellen Atomabstände erreicht.

¹ F. EBERT u. H. WORTINEK, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 210, S. 269. 1933.

die Werte der Halogen- und Alkaliionen einreihen, wie die folgende Tabelle zeigt:

H ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻
2,08	1,36	1,81	1,95	2,16
He	Ne	Ar	Kr	X
1,00	1,17	1,43	1,59	1,75
Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
0,60	0,95	1,33	1,48	1,69

Während die nach der BORN-LANDÉSchen Theorie berechneten (FAJANS-HERZFELD-GRIMMSchen) Radien infolge der erwähnten theoretischen Diskrepanzen nur etwa halb so groß sind wie die GOLDSCHMIDT-PAULINGSchen, ist der Gang der Radien in beiden Reihen ein ganz ähnlicher. Die im nächsten Abschnitt behandelten, von GRIMM, NIGGLI u. a. gefundenen Beziehungen gelten daher gleichermaßen für beide Reihen von Radien. Die einzige größere Diskrepanz findet sich bei den mehr als einwertigen negativen Ionen. Während nämlich die GRIMMSchen Radien einen starken Anstieg vom einwertigen zum gleichgebauten zweiwertigen Anion zeigen, findet bei den PAULINGSchen Werten nur ein geringer Anstieg, bei den GOLDSCHMIDTSchen Werten sogar ein Abfall statt. Diese Diskrepanz beruht auf der verschiedenen Definition des Ionenradius nach der BOHRschen Theorie und der Wellenmechanik; die Diskrepanz zwischen den Werten von PAULING und von GOLDSCHMIDT hängt mit den später behandelten Deformationserscheinungen zusammen, die bei zweiwertigen Anionen schon eine beträchtliche Rolle spielen (vgl. Ziff. 62).

8. Die Kurven der Ionengrößen. In Abb. 3 sind die PAULINGSchen Ionenradien gegen die Ordnungszahl aufgetragen. Diese Abbildung zeigt im wesentlichen dasselbe Bild wie die auf Grund der BOHRschen Theorie bzw. der BORN-LANDÉSchen Gittertheorie entworfene Figur¹. Die charakteristischen Züge dieser Figuren sind die folgenden:

Die Radien der Ionen vom Edelgastypus mit acht Außenelektronen liegen auf einer Schar von abfallenden Kurvenstücken, die in Abb. 3 mit den in der Röntgenspektroskopie üblichen Niveaubezeichnungen *K*, *L*, *M*, *N*, *O* versehen sind. Diese Bezeichnungen entsprechen den jeweils äußeren Elektronengruppen mit den Hauptquantenzahlen 2, 3, 4, 5, 6, die zugleich die Periodennummern darstellen. Die Kurven sind von den zweiwertigen Anionen nach links und von den vierwertigen Kationen nach rechts gestrichelt weitergeführt, da höhergeladene Ionen hypothetischer Natur sind (vgl. Ziff. 22 und 42). Die gestrichelte Fortsetzung der Kurven *L*, *M'*, *N'*, *O'* soll schematisch andeuten, daß die Kontraktion der Elektronenhülle mit wachsendem *Z* regelmäßig fortschreitet. Als experimenteller Beweis für den Abfall der Radien mit *Z* ist das gleichzeitige Anwachsen der Ablösearbeit für ein Elektron anzusehen, welche sich aus den röntgenspektroskopischen Daten berechnen läßt². Die *M*-Kurve ist nur bis zum Mn^{VII} fortgeführt, ohne damit jedoch die Existenz des freien Mn⁷⁺ behaupten zu wollen, sie wird nach Auffüllung zur 18-Schale in gewisser Weise von der *M'*-Kurve fortgesetzt, die mit Cu⁺ beginnt. Die *N*-Kurve ist schematisch bis Mo^{VI} angedeutet; es folgt die mit Ag⁺ beginnende *N'*-Kurve, über deren weiteren Verlauf nur gesagt werden kann, daß sich die bekannten Knicke, die im Verlauf der Frequenzen der charakteristischen Röntgenspektren bei Umgruppierungen auftreten, auch als kleine Diskontinuitäten im weiteren Verlauf der Radien bemerkbar machen werden. Die *O*-Kurve führt von den X-ähnlichen Ionen über die seltenen Erden zu den nicht mehr eingezeichneten

¹ Vgl. H. G. GRIMM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 98, S. 390. 1921; 1. Aufl. ds. Handb. Bd. XXII, Kap. 5, Ziff. 85.

² N. BOHR u. V. COSTER, ZS. f. Phys. Bd. 12, S. 342. 1923.

Ionen Hf^{4+} bis Os^{VIII} , dann folgt die Umbildung der äußeren 8-Schale zur 18-Schale, die mit Au^+ beginnt. Als Bindeglied zwischen den Ionen der Haupt- und denen der Nebenreihen treten die zwei- und dreiwertigen Ionen der Triadenelemente und ihrer Vorgänger auf, von denen in Abb. 3 nur Mn^{++} , Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} eingezeichnet sind. Die Ionen mit $(18 + 2)$ Außenelektronen sind auf Parallelkurven zu denen mit 18 Außenelektronen zu denken; eingezeichnet sind Pb^{++} und Tl^+ .

Als besonders wichtiger Zug der Abb. 3 ist die gegenseitige Lage der Kurvenstücke *L* bis *O*, *M'* bis *O'* hervorzuheben. Durch diese wird nämlich die *Abstufung* der Ionengrößen innerhalb der gleichen Gruppe des periodischen Systems bestimmt, z. B. der Gang der Radien von F^- , Cl^- , Br^- , J^- . In der Chemie und in den Nachbarwissenschaften spielt gerade der Vergleich der Eigenschaften der sog. „homologen“ Elemente und ihrer Verbindungen eine hervorragende

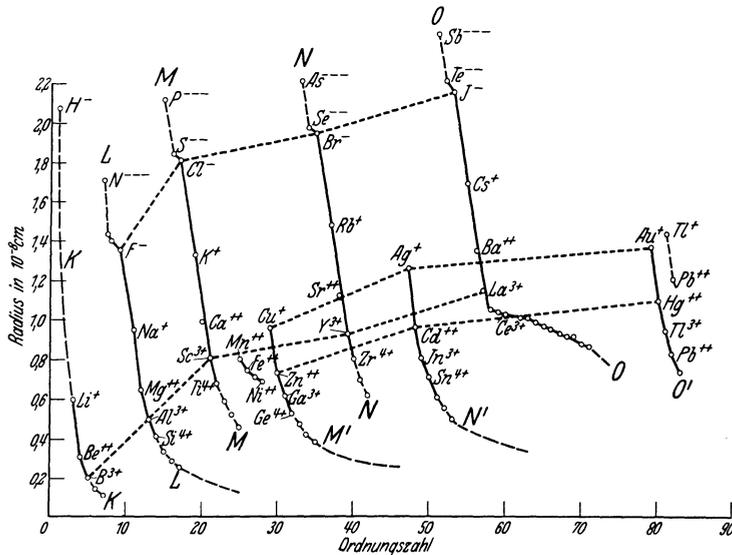


Abb. 3. Die Kurven der Ionengrößen.

Rolle, hinter der der Vergleich der in derselben Periode nebeneinanderstehenden Elemente (außer bei den Triadenelementen und den seltenen Erden) ganz zurücktritt. In Abb. 3 sind die Punkte verschiedener homologer Ionen durch gestrichelte Kurvenzüge verbunden. Man sieht, daß diese Kurven einen charakteristischen Anstieg zeigen, der bei den edelgasähnlichen Ionen an zwei Stellen, bei den Ionen Cu^+ , Ag^+ , Au^+ an einer Stelle eine besondere Verlangsamung erfährt. Da dieser Anstieg in Abb. 3 durch die ungleichen Abszissenabstände (8, 18, 32) verzerrt ist, sind in Abb. 4 die Radien der edelgasähnlichen Ionen und der Ionen mit 18 Außenelektronen gegen die Periodenziffer in gleichen Abständen aufgetragen. Man sieht aus Abb. 3 und 4, daß auf den erheblichen Anstieg der Ionengröße vom Ne-ähnlichen zum Ar-ähnlichen Ion stets ein geringerer Zuwachs vom Ar- zum Kr-ähnlichen Ion erfolgt, während beim Übergang vom Kr- zum X-ähnlichen ein mittlerer Anstieg stattfindet, der bei dem weiteren Anstieg vom X zum Rn etwa gleich bleibt. Allgemeiner kann man sagen, daß etwa gilt:

$$(a_{\text{Ar}} - a_{\text{Ne}}) > (a_{\text{X}} - a_{\text{Kr}}) \approx (a_{\text{Rn}} - a_{\text{X}}) > (a_{\text{Kr}} - a_{\text{Ar}}), \quad (1)$$

worin der Index das Edelgas bezeichnet, dessen Konfiguration dem betreffenden Ion zukommt.

Diese Abstufung ist für die Anionen der 6. und 7. Gruppe, die Edelgase und die Kationen der 1. bis 4. Gruppe gut erfüllt; sie gilt bemerkenswerterweise nicht nur für die Ionenradien, sondern auch für die Atomradien und für viele andere Eigenschaften, wie später gezeigt wird (vgl. Ziff. 10, 58). Das Auftreten der seltenen Erden bringt bei den höheren Gruppen Anomalien mit sich. Bei diesen Elementen, von Ce bis Cp, findet bekanntlich die Auffüllung des *N*-Niveaus unter gleichzeitiger Erhöhung der Kernladung statt, womit eine schrittweise Abnahme der Atom- und Ionendimensionen verknüpft ist, die GOLDSCHMIDT¹ als „Lanthanidenkontraktion“ bezeichnet hat. Infolge dieser Anomalie im periodischen System treten in der 3. und 4. Gruppe, in der 6. Periode homologe Ionenreihen auf, die sich nur durch die Kernladung und die ver-

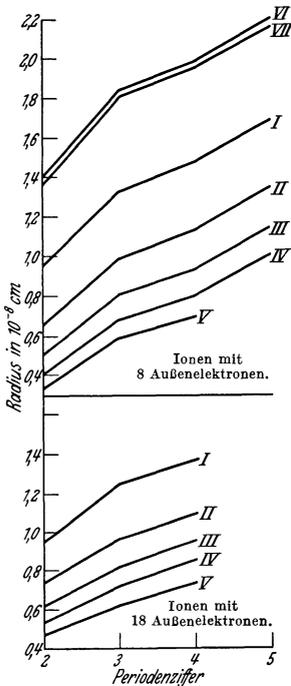


Abb. 4. Gang der Größen von Ionen mit gleicher Ladung und gleicher Außenelektronenzahl².

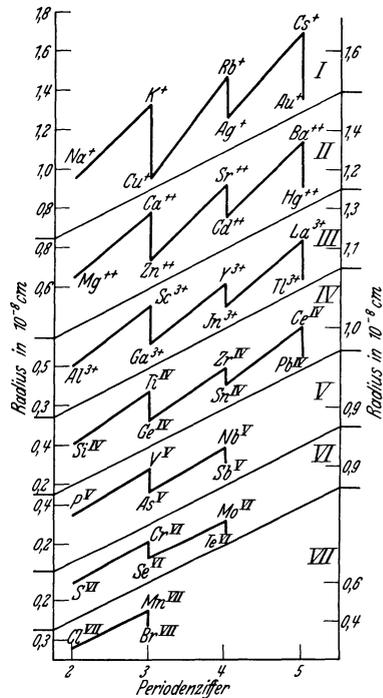


Abb. 5. Gang der Größen von Ionen mit gleicher Ladung und verschiedener Außenelektronenzahl².

schiedene Besetzung einer im Innern liegenden Schale unterscheiden, nämlich La³⁺ und die dreiwertigen Ionen der seltenen Erden; ferner Ce⁴⁺ und Hf⁴⁺. Auf diesen vereinzelt Fall im periodischen System hat besonders v. HEVESY hingewiesen. Eine Folge der Lanthanidenkontraktion ist es nun, daß nicht das eben erwähnte Ionenpaar Ce⁴⁺ und Hf⁴⁺, sondern Zr⁴⁺ und Hf⁴⁺ im Radius besonders ähnlich sind, worauf die weitgehende chemische Ähnlichkeit dieser Elemente beruht. Ebenso hat das leichtere Homologe des La³⁺, das Y³⁺-Ion, nahezu den gleichen Radius wie die Ionen der mittleren seltenen Erden, besonders das Ho³⁺; auch diese Stoffe sind chemisch nur sehr schwierig zu trennen. Diese Ähnlichkeit in den Atom- und Ionendimensionen, und damit im chemischen Verhalten, setzt sich im System der Elemente fort bei den Paaren Nb—Ta, Mo—W, Ma—Re, den Elementen der 2. und 3. Triade, und abgeschwächt noch bei

¹ V. M. GOLDSCHMIDT, Det norske Vidensk. Akad. i Oslo, Skr. I, M.-N. Kl. 1925, Nr. 5 u. 7. Vgl. auch G. v. HEVESY, ZS. anorg. Chem. Bd. 147, S. 217. 1925.

² Die römischen Ziffern geben die Gruppennummern des periodischen Systems an.

Ag—Au, Cd—Hg, In—Tl. Bei einigen dieser Elemente besitzt als Folge der Lanthanidenkontraktion das höhere Homologe sogar kleineres Volumen und höhere Ionisierungsspannung als das niedrigere (s. Tab. 2).

Für die Ionen der Nebenreihen folgt aus den eben besprochenen Erscheinungen die Beziehung $(a_{Ag} - a_{Cu}) > (a_{Au} - a_{Ag})$ (2)

zu deren Nachweis jedoch nur wenig experimentelles Material vorliegt.

Betrachtet man den Gang der Radien sämtlicher Ionen einer Gruppe (Abb. 5), so erkennt man ein starkes Absinken beim Übergang von den Ionen der Hauptreihen zu denen der Nebenreihen, z. B. vom K^+ zum Cu^+ , Sr^{++} zum Cd^{++} usw., also beim Umbau einer 8-Schale in eine 18-Schale. NIGGLI¹, der zuerst auf diese

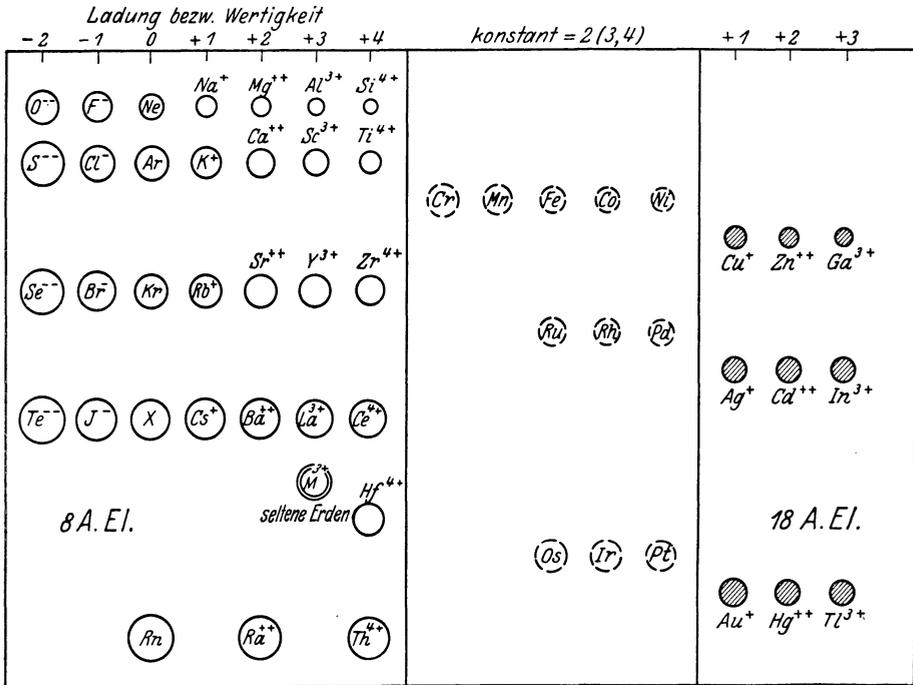


Abb. 6. Übersicht über Bau und Größe der Atomionen.

Erscheinung beim Studium der Volumverhältnisse von Verbindungen homologer Elemente hinwies, bezeichnete sie als „Rekurrenzerscheinung“.

GRIMM² zeigte, daß die eben besprochene wie auch die durch Ungleichungen (1) und (2) charakterisierten Abstufungen sich wenigstens qualitativ verstehen lassen³, wenn man den Gang der Ionenradien mit Hilfe der von BOHR aufgestellten Formel

$$a = a' \cdot \frac{n^2}{Z - s} \quad (3)$$

(a = Ionenradius, n = Hauptquantenzahl, Z = Kernladung, s = Abschirmungszahl der inneren Elektronen, a' = Konstante) diskutiert. Dieselbe Formel wurde auch von PAULING zur Ableitung seiner Radien benutzt.

Abb. 6 gibt eine anschauliche Darstellung über den Gang der Ionenradien in der Anordnung des periodischen Systems.

¹ P. NIGGLI, ZS. f. Krist. Bd. 56, S. 12. 1921.

² H. G. GRIMM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 122, S. 177. 1926.

³ Vgl. auch M. v. STACKELBERG, ZS. f. phys. Chem. Bd. 118, S. 342. 1925.

9. Die Bedeutung der Ionenradien für die Chemie. Wie die vorhergehenden Ziffern gezeigt haben, bestehen bezüglich der Definition der Ionenradien wie bezüglich ihrer Absolutwerte und teilweise auch bezüglich ihres Ganges noch viele Unsicherheiten. Wir wissen, daß die Ionenradien nicht nur für den gasförmigen, Lösungs- und festen Zustand verschieden sind, sondern daß auch je nach dem Kristallgitter und Polarisationszustand Schwankungen in den Werten auftreten. Diesen Unsicherheiten gegenüber muß der große heuristische Wert der Ionenradien betont werden, der sich im weiteren Verlauf unserer Ausführungen u. a. noch auf folgenden Gebieten zeigen wird:

- a) Deformation (Polarisation) der Elektronenhüllen (Ziff. 11 bis 14, 61 bis 66).
- b) Isomorphieverhältnisse (Ziff. 80 bis 87).
- c) Erforschung unbekannter Kristallstrukturen (Bd. XXIII/2, Art. EWALD).
- d) Zusammenhang der Kristallstruktur mit den Eigenschaften der Bausteine (Ziff. 77, 78, 79).

e) Abstufung der physikalischen und chemischen Eigenschaften (Ziff. 58, 59).

Für die Gebiete a), b), e) kommt es lediglich auf den *Gang* der Radien an; in diesen Fällen ist es gleichgültig, ob man die FAJANS-HERZFELD-GRIMMSchen oder die PAULING-GOLDSCHMIDTSchen Werte benutzt. Für die Aufgaben c) und d) eignen sich aber besonders die letztgenannten Radienwerte, da man hier von der Annahme der Berührung Gebrauch macht.

β) Die elektrisch neutralen gebundenen Atome.

Infolge der Inanspruchnahme der äußersten Elektronen bei der Bindung anderer Atome ist das gebundene Atom von dem freien weitgehend verschieden und hat mit diesem nur wenige Züge gemeinsam. Über den Zustand der neutralen gebundenen Atome ist viel weniger bekannt, als über den Zustand der Ionen; das hängt damit zusammen, daß die letztgenannten verhältnismäßig abgeschlossene Komplexe darstellen, während die Atome samt ihren Valenzelektronen mit den umgebenden Atomen in sehr starke Wechselwirkungen treten; die Einflüsse des „Atomrumpfs“, der Bindungselektronen und der Bindungsart auf die physikalischen Eigenschaften sind daher vielfach schwer oder gar nicht nebeneinander zu erkennen.

10. Die Wirkungsbereiche metallisch gebundener Atome. Die Größen oder besser Wirkungsbereiche gebundener Atome hängen weitgehend von Bindungsart und Bindungspartnern ab. Das vorhandene Material ist einigermäßen vollständig nur für die Metalle vorhanden. Für diese haben BRAGG¹ und GOLDSCHMIDT² die Radien der Wirkungssphären in ähnlicher Weise abgeleitet, wie die Ionenradien bei Ionenverbindungen, d. h. durch die Annahme, daß die Atomabstände sich additiv aus den Radien zusammensetzen. Wie die Ionenradien erwiesen sich auch die Wirkungsradien der Metallatome als abhängig von der Zahl der Nachbaratome (Koordinationszahl); mit steigender Koordinationszahl steigen nämlich die Radien.

In Abb. 7 sind die von GOLDSCHMIDT für die Koordinationszahl 12 berechneten Radien gegen die Ordnungszahlen aufgetragen³. Vergleicht man die so sich ergebenden Kurvenscharen mit denen der Abb. 1, so zeigt sich, daß sich der Gang der $1/I$ -Werte und damit wahrscheinlich der Gang der Größen der freien Atome vielfach in dem der metallisch gebundenen Atome widerspiegelt.

So zeigen beide Kurven die Spitzenstellung der Alkalimetalle, die sich durch den Ansatz einer neuen Elektronenschale erklärt, und den darauffolgenden

¹ W. L. BRAGG, Phil. Mag. Bd. 40, S. 169. 1920.

² V. M. GOLDSCHMIDT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 133, S. 397. 1928.

³ Zum Teil aus GOLDSCHMIDTS Angaben auf Koordinationszahl 12 umgerechnet.

starken Abfall. Dieser ist bei den $1/I$ -Werten unterbrochen durch einen Anstieg beim Übergang Be—B, Mg—Al, der auf den Beginn einer neuen Untergruppe von p -Elektronen zurückzuführen ist; bei den Wirkungsradien treten jedoch diese Zwischenmaxima nicht auf.

Weiterhin hat Abb. 7 große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Teilen der „Atomvolum“kurve von L. MEYER (Ziff. 67). Aus der Art der Ableitung der Wirkungsradien ist diese Ähnlichkeit ohne weiteres zu verstehen.

Wie bereits bemerkt wurde (Ziff. 8), gilt für die Abstufung der Atomgrößen im freien ($1/I$ -Werte) und im gebundenen Zustande vielfach Ungleichung (1);

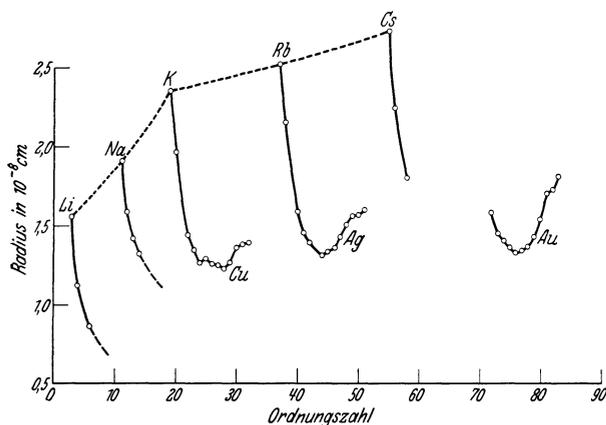


Abb. 7. Wirkungsradien metallisch gebundener Atome nach V. M. GOLDSCHMIDT (Koordinationszahl 12).

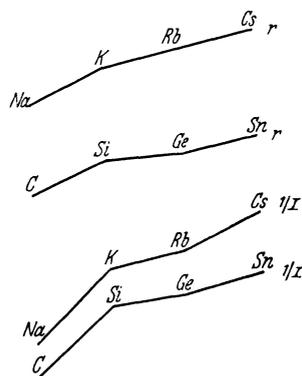


Abb. 8. Gang der Wirkungsradien und $1/I$ -Werte.

für einige Fälle ist das in Abb. 8 gezeigt. Die Abstufung der Ionenradien findet sich also sowohl bei den $1/I$ -Werten der freien Atome wie bei den Atomabständen der Metalle wieder¹.

Über die von HUME-ROTHERY gefundenen Beziehungen zwischen Atomabständen und Ordnungszahl s. Ziff. 67.

c) Die Polarisation (Deformation) der Elektronenhüllen².

11. Einleitung. Historisches. Bei der Anwendung der BOHR'schen Atomtheorie auf das Problem der chemischen Bindung hatte man zunächst mit der Annahme gerechnet, daß starre Ionen vorliegen. In der Folgezeit stellte es sich aber heraus, daß man mit dieser Annahme nicht auskommt, sondern daß die Elektronenhüllen gebundener Ionen als polarisierbar, deformierbar anzusehen sind. Für das Verständnis einer Reihe von Eigenschaften chemischer Verbindungen sind daher außer Ladung, Bau und Größe der Ionen auch die Polarisationsverhältnisse zu berücksichtigen.

KOSSEL³ hat schon 1916 darauf hingewiesen, daß das Feld eines Kations auf die Elektronenhülle eines Anions, die man sich damals noch als Elektronenring dachte, eine Anziehung ausüben und damit eine Verschiebung der Hülle bewirken müsse. Er versuchte durch Berücksichtigung der verschiedenen Grade dieser Elektronenverschiebung die mannigfachen Übergangsformen zwischen hetero- und homöopolar gebauten Molekülen verständlich zu machen. Andeutungen

¹ Mit weiteren Beziehungen zwischen den Wirkungsradien der Atome und Ionen befaßt sich eine Arbeit von E. HERLINGER, ZS. f. Krist. Bd. 80, S. 465. 1931.

² Vgl. hierzu auch Bd. XX, Kap. 10 von K. L. WOLF u. K. F. HERZFELD.

³ W. KOSSEL, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 229. 1916.

über die Verschieblichkeit der Elektronenhüllen finden sich auch bei LEWIS¹ und LANGMUIR². HABER³ zeigte dann 1919, daß die Energie, die bei Vereinigung eines H⁺-Kernes mit einem Cl⁻-Ion frei wird, um etwa 30% größer ist, als man bei Annahme starrer Ionen zu erwarten hätte, und deutete dieses Resultat als Folge einer Verschiebung des Cl-Kernes gegen seine Elektronenhülle. REIS⁴ hat daran anschließend die Sonderstellung der Wasserstoffverbindungen mit der stark deformierenden Wirkung des H⁺-Kernes in Zusammenhang gebracht. BORN⁵ äußerte dann, daß man bei der Theorie bestimmter Kristalleigenschaften nicht ohne die Deformierbarkeit der Ionen auskommen könne. MEISENHEIMER⁶ brachte als erster die Farbe mancher Verbindungen, so von PbJ₂ und organischen Verbindungen, mit der Deformation der Elektronenhüllen in Zusammenhang. Von besonderer Bedeutung ist die von DEBYE⁷ stammende Zurückführung der sog. VAN DER WAALSSchen „Anziehungskräfte“ auf die gegenseitige Polarisierung der Moleküle und die Benutzung der Molrefraktion als Maß der Polarisierbarkeit.

FAJANS⁸ und Mitarbeiter⁹ haben sodann den Einfluß der Deformation der Elektronenhüllen insbesondere mit den für die Chemie wichtigen Tatsachen in Beziehung gebracht, so mit der Löslichkeit, der Farbe, der Flüchtigkeit, der Lichtbrechung, den Gitterabständen und Gitterenergien. Diese für die Atomchemie wichtigen Arbeiten werden im folgenden und in Ziff. 61 bis 66 besonders berücksichtigt werden.

Wegen der Arbeiten von BORN, HEISENBERG, HUND¹⁰ u. a., in denen eine quantitative Behandlung der Ionendeformation durchgeführt wurde, vgl. man Kap. 4 des vorliegenden Bandes (Art. BORN u. MAYER-GÖPPERT).

12. Die Polarisierung der Ionen in elektrischen Feldern. Man hat allgemein anzunehmen, daß jedes neutrale Atom in einem homogenen elektrischen Felde, z. B. zwischen den Belegungen eines Kondensators, polarisiert wird, wie dies in Abb. 9 angedeutet ist. Der positive Kern wird zur negativen Belegung, die negative Elektronenhülle zur positiven Belegung hingezogen, die im Neutralatom ursprünglich im Atomkern vereinigten Schwerpunkte der positiven und negativen Ladung rücken auseinander. Das Atom ist polarisiert oder „deformiert“; es ist ein *Dipol* entstanden. Regt man ein solches im elektrischen Felde befindliches Atom zum Leuchten an, dann wird die Wellenlänge des emittierten Lichtes verändert, der „Starkeffekt“ tritt ein. Es handelt sich nun darum, ein Maß für die Polarisierbarkeit der Ionen zu finden. H. A. LORENTZ

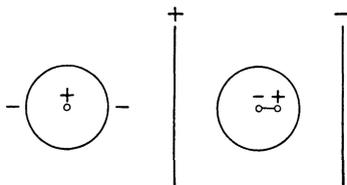


Abb. 9. Polarisierung (Deformation) eines neutralen Atoms im elektrischen Felde.

¹ G. N. LEWIS, Valence and the Structure of Atoms and Molecules. Amer. Chem. Soc. Monograph. Series (1923). Deutsche Übersetzung Braunschweig 1927.

² J. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 41, S. 868. 1919.

³ F. HABER, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 750. 1919.

⁴ A. REIS, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 308. 1920; ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 408 u. 507. 1920.

⁵ M. BORN, Phys. ZS. Bd. 19, S. 539. 1918; M. BORN u. E. BORMANN, Ann. d. Phys. Bd. 62, S. 218. 1920.

⁶ J. MEISENHEIMER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 97, S. 304. 1921.

⁷ P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 21, S. 178. 1920; vgl. auch M. POLANYI, ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 374. 1920.

⁸ K. FAJANS, Naturwissensch. Bd. 11, S. 165. 1923; ZS. f. Krist. Bd. 61, S. 18. 1925; Bd. 66, S. 321. 1928.

⁹ K. FAJANS u. O. HASSEL, ZS. f. Elektrochem. Bd. 29, S. 495. 1923; mit G. JOOS, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 1. 1924; mit C. A. KNORR, Chem. Ber. Bd. 59, S. 249. 1926.

¹⁰ M. BORN u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 388. 1924; W. HEISENBERG, ebenda Bd. 26, S. 196. 1924; H. KORNFELD, ebenda S. 205; M. BORN, ZS. f. Elektrochem. Bd. 30, S. 382. 1924; F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 81; Bd. 32, S. 1. 1925.

hat aus der elektromagnetischen Lichttheorie abgeleitet, daß zwischen der als Maß der Polarisierbarkeit von Teilchen dienenden Konstanten α und dem Brechungsindex n des Lichtes für unendlich lange Wellen die Beziehung gilt:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \cdot V = \frac{3}{4\pi N} \cdot R = 0,393 \cdot 10^{-24} \cdot R, \quad (4)$$

worin V das Molekularvolumen bedeutet, in dem sich $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ Teilchen befinden; $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot V$ pflegt als Molekularrefraktion bezeichnet zu werden. α ist gleich dem durch Polarisation im homogenen Feld erzeugten elektrischen Moment p pro Einheit der Feldstärke \mathcal{E} . Es gilt

$$\alpha = \frac{p}{\mathcal{E}} = \frac{e \cdot l}{\mathcal{E}}, \quad (5)$$

worin e die Ladung, l den Abstand der Pole des erzeugten Dipols bedeutet. Die Größe α wurde von DEBYE¹ in die Theorie der Molekularkräfte eingeführt, von BORN und HEISENBERG für Berechnung der Deformationseffekte der Ionen benutzt. Nach (4) und (5) ist die Refraktion R also direkt dem elektrischen Moment proportional, das durch die Lichtstrahlen in den Ionen erzeugt wird und als Maß der Polarisierbarkeit der Elektronenhüllen anzusehen ist.

Die Verhältnisse komplizieren sich, wenn man das betrachtete Atom oder Ion nicht in ein homogenes Feld, sondern in das inhomogene Feld eines anderen Ions bringt. Hier hat man anzunehmen, daß alle Elektronen auf Bahnen umlaufen, die nach Maßgabe ihrer Ablösearbeit und ihrer räumlichen Lage in bezug auf das deformierende Ion mehr oder weniger verzerrt sind, und zwar wird ein Kation die Elektronen des anderen Ions anziehen, ein Anion sie abstoßen; die einzelnen Elektronenbahnen erleiden hierbei also einen verschieden großen Starkeffekt. Die Konstante α bzw. die Refraktion R können daher bei den in Wirklichkeit herrschenden verwickelten Verhältnissen nur ein ungefähres Maß für die Verschieblichkeit der Elektronenhüllen abgeben, das jedoch für unsere qualitativen Vergleiche ausreicht.

Im Kristallgitter herrschen wiederum andere Verhältnisse. Hier ist ein Ion mehr oder weniger symmetrisch von anderen Ionen in Abständen von der ungefähren Größe $3 \cdot 10^{-8}$ cm umgeben, welche schon bei einwertigen Ionen Felder von der Größenordnung 10^8 Volt/cm erzeugen. Man hat daher wohl mit FAJANS anzunehmen, daß auch in jedem polar gebauten Kristall Deformationseffekte, Verzerrungen der Elektronenbahnen in verschiedener Richtung, mitspielen müssen (vgl. hierzu Abb. 12), ja, daß die beim Zusammentritt der Ionen zum Kristall frei werdende *Deformationsenergie* so erheblich werden kann, daß die chemischen Eigenschaften, bei denen oft geringe Energiedifferenzen eine große Rolle spielen, entscheidend beeinflusst werden.

13. Die Polarisierbarkeit isolierter Ionen. Mit Hilfe besonderer Annahmen und mit den experimentellen Daten über die Molrefraktion von Edelgasen², festen und gelösten Salzen³ gelang es WASASTJERNA⁴ sowie FAJANS und JOOS⁵

¹ P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 21, S. 178. 1920. Vgl. auch M. POLANYI, ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 374. 1920.

² C. u. M. CUTHBERTSON, Proc. Roy. Soc. London 1908 bis 1920. Tabellen LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL.

³ A. HEYDWEILLER, Ann. d. Phys. Bd. 41, S. 499. 1913; Bd. 48, S. 681. 1915; Bd. 49, S. 673. 1916; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 16, S. 722. 1914; ZS. f. anorg. Chem. Bd. 88, S. 103. 1914; A. KÜMMEL, Dissert. Rostock 1914; G. LIMANN, ZS. f. Phys. Bd. 8, S. 13. 1921.

⁴ J. A. WASASTJERNA, ZS. f. phys. Chem. Bd. 101, S. 193. 1922; Soc. Scient. Fennica, Comment. Phys.-Math. Bd. 1, S. 37 u. 38. 1923; vgl. auch K. SPANGENBERG, ZS. f. Krist. Bd. 57, S. 494. 1923.

⁵ K. FAJANS u. G. JOOS, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 1. 1924.

Einzelwerte für die Refraktionen als Maß der Polarisierbarkeit gasförmiger Atomionen zu berechnen. Auf ganz anderen Wegen berechneten BORN und HEISENBERG¹ sowie PAULING² dieselben Größen, nämlich aus den Rydberg-Ritz-Korrekturen der Serienspektren bzw. aus der wellenmechanischen Theorie des quadratischen Starkeffekts. Die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Daten weichen nicht sehr voneinander ab, so daß man über die Werte der Refraktionen und damit der Deformierbarkeiten der Ionen gut unterrichtet ist (Tab. 6). Trägt

Tabelle 6. Polarisierbarkeit (Deformierbarkeit) α gasförmiger Atomionen (in $\text{cm}^3 \cdot 10^{-24}$).

			He	Li ⁺	Be ⁺⁺	B ³⁺	C ⁴⁺
FAJANS u. JOOS			0,196	(0,08)	(0,04)	(0,02)	(0,012)
BORN u. HEISENBERG ³			0,202	<i>0,075</i>	—	—	—
PAULING			0,201	0,029	0,008	0,003	0,0013
	O ⁻⁻	F ⁻	Ne	Na ⁺	Mg ⁺⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺
F. u. J.	2,75	(0,98)	0,392	0,196	(0,12)	(0,067)	(0,04)
B. u. H.	—	0,99	0,392	<i>0,21</i>	<i>0,12</i>	<i>0,065</i>	<i>0,043</i>
P.	3,88	1,04	0,390	0,179	0,094	0,052	0,0165
	S ⁻⁻	Cl ⁻	Ar	K ⁺	Ca ⁺⁺	Sc ³⁺	Ti ⁴⁺
F. u. J.	8,6	3,53	1,65	0,88	0,51	(0,35)	(0,236)
B. u. H.	—	3,05	1,63	<i>0,87</i>	—	—	—
P.	10,2	3,66	1,62	0,83	0,47	0,286	0,185
	Se ⁻⁻	Br ⁻	Kr	Rb ⁺	Sr ⁺⁺	Y ³⁺	Zr ⁴⁺
F. u. J.	11,2	4,97	2,50	1,56	0,86	—	—
B. u. H.	—	4,17	2,46	1,81	<i>1,42</i>	—	—
P.	10,5	4,77	2,46	1,40	0,86	0,55	0,37
	Te ⁻⁻	J ⁻	X	Cs ⁺	Ba ⁺⁺	La ³⁺	Ce ⁴⁺
F. u. J.	15,7	7,55	4,10	2,56	1,68	(1,3)	—
B. u. H.	—	6,28	4,00	2,79	—	—	—
P.	14,0	7,10	3,99	2,42	1,55	1,04	0,73

man mit FAJANS und JOOS in Abb. 10 die Molrefraktion der Ionen vom Edalgastypus gegen die Ordnungszahlen auf, so erhält man ein Diagramm, dessen Ähnlichkeit mit dem Kurvenbild der Ionengrößen (vgl. Abb. 3) groß ist und noch besser hervortreten würde, wenn man die dritten Wurzeln der Molrefraktionen auftrüge. Dieser analoge Verlauf der Ionengrößen und der Ionenrefraktionen zeigt zunächst, daß die Polarisierbarkeit der Ionen mit zunehmender Größe der Elektronenhülle beträchtlich zunimmt; so wächst z. B. die Refraktion von Ne bis X von 1,00 auf 10,42. Abb. 10 zeigt sodann, daß der Anstieg der Refraktionen homologer Ionen, z. B. der Halogenionen, mit steigendem Z dieselbe charakteristische Abstufung gemäß Gleichung (1) in Ziff. 8 zeigt wie die Ionengrößen. Vergleicht man Ionen gleichen *Baues*, z. B. O⁻⁻, F⁻, Ne, Na⁺, Mg⁺⁺, dann erkennt man Abfall der Refraktionswerte mit steigender Kernladung; das ist plausibel, da ja mit wachsendem Z die Elektronen immer fester gebunden und damit weniger verschieblich werden. Die von PAULING für 3- und 4wertige Anionen berechneten Refraktionswerte sind sehr hoch,

¹ M. BORN u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 388. 1924. Vgl. auch Artikel BORN und MAYER-GÖPPERT, Ziff. 47; Artikel KRONIG, Ziff. 18.

² L. PAULING, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 114, S. 191. 1927.

³ Die kursiv gedruckten Werte sind lediglich aus spektroskopischen Daten (Rydberg-Ritz-Korrekturen) berechnet. Die übrigen Werte von B. u. H. sind unter Verwendung von Molrefraktionsdaten berechnet.

z. B. für N^{3-} 72,6, für C^{4-} 5400; infolge der außerordentlich hohen Deformierbarkeiten ist daher die Existenz dieser Ionen wenig wahrscheinlich.

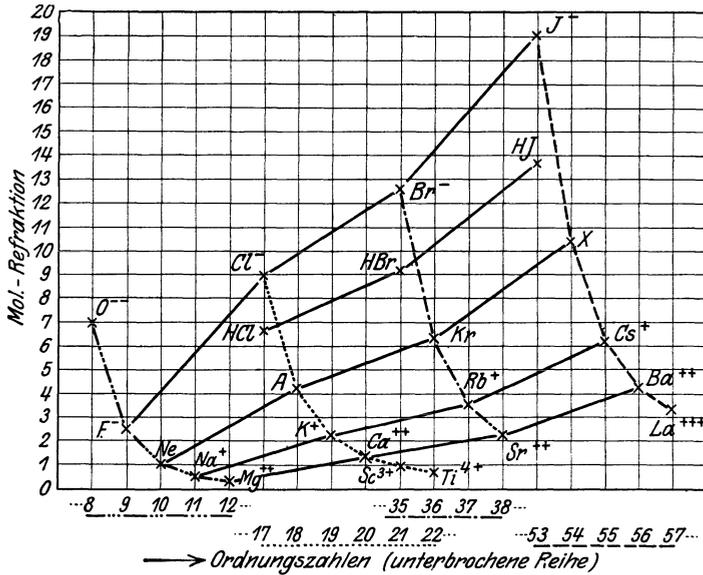


Abb. 10. Molrefraktion von Gasen und gasförmigen Ionen nach FAJANS und JOOS.

14. Die Änderung der Polarisierbarkeit der Ionen bei der Verbindungsbildung. Die in Abb. 10 aufgetragenen Refraktionsdaten beziehen sich auf die Polarisierbarkeit unverbundener gasförmiger Ionen. Aus diesen müßten sich die Molrefraktionen von Verbindungen additiv berechnen lassen. Da jedoch fast stets Abweichungen von der Additivität der Molrefraktionen der freien Ionen nachzuweisen sind (s. unten), so hat man mit FAJANS anzunehmen, daß die Polarisierbarkeit der Ionen nicht konstant ist, und daß jede solche Abweichung als Anzeichen einer Veränderung der Elektronenhülle des gebundenen oder gelösten Ions zu deuten ist. FAJANS schließt weiter aus umfangreichem, namentlich mit JOOS behandeltem Material, daß der Grad der Veränderung der Polarisierbarkeit Rückschlüsse auf den Zustand und vielleicht auch auf die Bindungsart der Ionen erlaube. So zeigen z. B. die folgenden Zahlen

$$R = \begin{matrix} & Cl^- & HCl & Ar \\ & 9,00 & 6,67 & 4,20, \end{matrix}$$

daß bei Anlagerung des elektronenlosen H^+ -Kernes an ein Cl^- -Ion die Refraktion stark sinkt; d. h. daß die Elektronenhülle weniger polarisierbar, gewissermaßen „verfestigt“ wird. Aus der beigefügten Refraktion des Ar sieht man weiter mit BORN und HEISENBERG¹, daß diese „Verfestigung“ weniger groß ist, als sie wäre, wenn man sich den H^+ -Kern mit dem Atomkern des Cl^- vereinigt und so aus einem Cl^- -Ion ein Ar-Isotop entstanden denkt. Vergleicht man nun in Tabelle 7 die verfestigende Wirkung des H-Kernes bei HCl mit der bei anderen

Tabelle 7. Molrefraktion (für die D-Linie) der Halogenionen und der gasförmigen Halogenwasserstoffe.

X	F	Cl	Br	J
R_{X-}	2,50	9,00	12,67	19,24
R_{HX}	(1,90)	6,668	9,192	13,74
Δ	(0,60)	2,33	3,53	5,50

¹ M. BORN u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 388. 1924.

Halogenwasserstoffen, dann sieht man am Anstieg der Werte, daß der offenbar in der Elektronenhülle steckenbleibende H-Kern (vgl. Ziff. 27) um so verfestigender auf die Elektronenhülle des Anions wirkt, je „lockerer“, je polarisierbarer das freie Ion war. In Abb. 11 sieht man die gleiche Erscheinung allgemeiner auch an Molekülen mit mehreren H⁺-Kernen; so nimmt z. B. die Refraktionserniedrigung in der Reihe O²⁻, OH⁻, OH₂, OH₃⁺ mit steigender H⁺-Zahl immer mehr ab. Auf den regelmäßigen Gang der R-Werte in der Reihe Ne, FH, OH₂, NH₃, CH₄ hatte früher schon KOSSEL hingewiesen¹ (vgl. auch Ziff. 27).

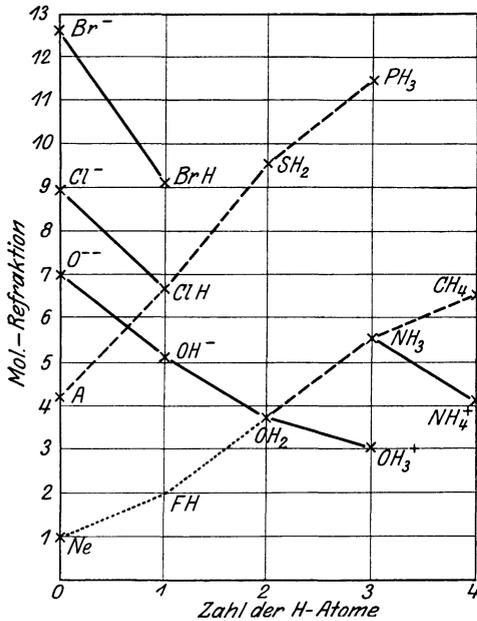


Abb. 11. Beeinflussung der Molrefraktionen durch Einbau von H-Kernen nach FAJANS und Joos.

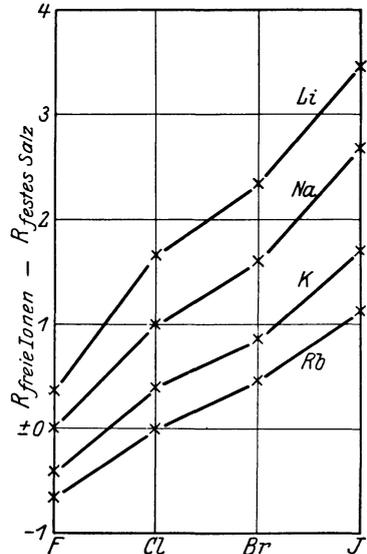


Abb. 12. Gegenseitige Beeinflussung der Refraktion der Alkali- und Halogenionen im Gitter. Nach FAJANS und Joos.

Auch andere Ionen als der eine ganz besondere Stellung einnehmende elektronenlose H⁺-Kern beeinflussen die Verschieblichkeit der Elektronenhüllen deutlich. So zeigen z. B. die folgenden Zahlen

$$\begin{aligned}
 R_{\text{Na}^+} + R_{\text{J}^-} &= 0,50 + 19,24 = 19,74 \\
 \frac{R_{[\text{NaJ}]}}{R_{\text{freie Ionen}} - R_{\text{festes Salz}}} &= \frac{17,07^2}{2,67}
 \end{aligned}$$

daß die gasförmigen Ionen (Na⁺) und (J⁻) im Gitter des [NaJ]³ ihre Refraktion verändern, sonst müßte die Differenz gleich Null sein. Trägt man nun mit FAJANS und JOOS als Ordinate die in analoger Weise für die übrigen Alkalihalogenide berechneten Differenzen zwischen der Summe der Refraktionen der freien Ionen und der Molrefraktion der kristallisierten Salze auf, so erhält man Abb. 12. Die Abbildung zeigt überzeugend, daß die Ionen im Kristallgitter beträchtliche Veränderungen ihres Baues erleiden, die in bestimmter Weise von der Größe der Ionen abhängen. Ein völlig analoges Bild zeigen nach Messungen von M. HAASE⁴ die Refraktionsdaten der Stoffe vom Typus MgO. Es ergibt sich ohne weiteres der Satz:

¹ W. KOSSEL, Münchener Ber. 1917, S. 127. Zitiert nach FAJANS u. JOOS.
² Die Refraktionsdaten fester Alkalihalogenide hat K. SPANGENBERG, ZS. f. Krist. Bd. 57, S. 494. 1923 gemessen bzw. zusammengestellt.
³ Siehe Fußnote 1 auf S. 949.
⁴ M. HAASE, ZS. f. Krist. Bd. 65, S. 509. 1922; K. FAJANS, ebenda Bd. 66, S. 325. 1928.

Die Verminderung der Refraktion bei der Vereinigung der Ionen zum Kristall ist um so größer, je größer die Deformierbarkeit des Anions und je kleiner das Kation ist, d. h. je größer seine Feldwirkung ist.

Die Abbildung bringt also namentlich eine Refraktionsverminderung, d. h. eine „Verfestigung“ der Elektronenhüllen der Anionen durch die Kationen zum Vorschein, was einleuchtend ist, da die Anionen im allgemeinen viel größer und deformierbarer als die Kationen sind. Neben diesem Effekt muß jedoch auch die Abstoßung der Elektronenhüllen der Kationen durch die Anionen mitspielen, d. h. es muß wahrscheinlich mit der Verminderung der Anionenrefraktion eine Vermehrung der Kationenrefraktion einhergehen, die als „Lockerung“ der Elektronenhülle bezeichnet werden kann. Abb. 12 zeigt nun tatsächlich bei KF und RbF, zwei Salzen mit dem kleinsten Anion und relativ großen Kationen, daß die Refraktion im Salz größer als in den freien Ionen ist; man hat daher mit FAJANS und JOOS anzunehmen, daß in besonderen Fällen der Einfluß des Kations auf das Anion den umgekehrten Einfluß des Anions auf das Kation nicht überdeckt. Auf Grund weiteren Materials, namentlich auch an Lösungen, stellen FAJANS und JOOS die folgenden für Atomionen geltenden allgemeineren Sätze auf:

α) Kationen wirken sowohl auf Anionen als auch auf Wassermoleküle im Sinne einer Verminderung der Refraktion, einer Verfestigung der Elektronenhülle. Die deformierende Wirkung ist um so größer, je stärker das elektrostatische Feld des Kations ist, d. h. je höher seine Ladung, je kleiner sein Radius ist¹; Ionen vom Edelgastypus mit 2 und 8 A.El. wirken schwächer deformierend als solche mit 18 und (18 + 2) A.El.

β) Die deformierende Wirkung der Anionen auf positive Atomionen ist kleiner als der umgekehrte Effekt. Er wächst mit steigender Ladung und abnehmender Größe der Anionen.

γ) Die Deformierbarkeit der Ionen wächst mit ihrer Größe; Anionen sind vielfach größer als Kationen und daher meistens auch stärker deformierbar als diese.

Tabelle 8 faßt den Inhalt der Sätze α) bis γ) nochmals zusammen.

Tabelle 8. Die Deformation der Elektronenhüllen in Abhängigkeit von den Ioneneigenschaften.

Gleichgebaute Ionen vom Edelgastypus						Verschieden gebaute Ionen					
Deformierende Wirkung ↑ Deformierbarkeit	← Ladung →					Die deformierende Wirkung wächst in Richtung der Pfeile					
	← Radius ←										
	O ^{- -}	F ⁻	Ne	Na ⁺	Mg ⁺⁺	Al ³⁺	Zahl der A.El. ↓ 0 2 8 18 18 H ⁺ ← Li ⁺ ← Na ⁺ → Cu ⁺ ← Ag ⁺ Be ⁺⁺ ← Mg ⁺⁺ → Zn ⁺⁺ ← Cd ⁺⁺				
	S ^{- -}	Cl ⁻	Ar	K ⁺	Ca ⁺⁺	Sc ³⁺					
	Se ^{- -}	Br ⁻	Kr	Rb ⁺	Sr ⁺⁺	Y ³⁺					
	Te ^{- -}	J ⁻	X	Cs ⁺	Ba ⁺⁺	La ³⁺					
→ Deformierende Wirkung →											
← Deformierbarkeit ←						Radius ↓					

Quantitativ ließ sich die Refraktionsverminderung bei der Salzbildung für den Fall der im NaCl-Gitter kristallisierenden Alkalihalogenide durch die empirische Formel²

$$\Delta R_a = C \frac{R_a^2}{r^4}$$

erfassen, in welcher R_a die Refraktion des freien Anions, ΔR_a ihre Verminderung bei der Salzbildung, r der Ionenabstand und C eine für alle vier Halogenionen

¹ G. H. CARTLEDGE hat den Quotienten Ladung/Radius als „Ionenpotential“ bezeichnet und gezeigt, daß diese Größe für viele Eigenschaften maßgebend ist (Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 2855 u. 2863. 1928; Bd. 52, S. 3076. 1930); vgl. auch Ziff. 42, 52, 56.

² K. FAJANS, ZS. f. phys. Chem. Bd. 130, S. 724. 1927; ZS. f. Krist. Bd. 66, S. 326. 1928.

gemeinsame Konstante bedeutet. Diese Formel gilt jedoch nur für die Fälle, bei denen die Deformation der Kationen zu vernachlässigen ist.

Im CsCl-Gitter, wo jedes Ion von acht entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben ist, ist die Refraktionsänderung stärker als im NaCl-Gitter. Daher ist der regelmäßige Verlauf der Refraktionsänderungen der Abb. 12 gestört, wenn man die im CsCl-Gitter kristallisierenden Stoffe CsCl, CsBr, CsJ, NH_4Cl , NH_4Br mit in Betracht zieht, während sich die im NaCl-Gitter kristallisierenden Stoffe CsF, NH_4J den Regelmäßigkeiten gut einfügen.

Für die Lockerung der Elektronenhüllen der Kationen sowie für die Effekte bei zweiwertigen Ionen ließen sich noch keine quantitativen Beziehungen auffinden.

HERZFELD und WOLF¹ konnten die von FAJANS und JOOS berechneten Daten und namentlich die über Verfestigung und Lockerung der Elektronenhüllen gemachten Feststellungen durch theoretisch berechnete Refraktionswerte, die sich aus dem Verlauf der *Dispersion* der Alkalihalogenide berechnen lassen, im wesentlichen bestätigen.

Weitere Ergebnisse und Anwendungen der Deformationstheorie werden in den einzelnen Abschnitten behandelt werden. Siehe insbesondere Ziffer 61 bis 66.

II. Der Aufbau der chemischen Verbindungen.

a) Einleitung.

15. Historisches. Das Problem des inneren Aufbaues der chemischen Verbindungen umschließt vornehmlich die Frage nach dem Wesen der chemischen Bindung und die nach der tieferen Bedeutung der chemischen Wertigkeit oder Valenzzahl. Diese beiden Fragen sind so eng miteinander verknüpft, daß sie in den folgenden Unterabschnitten nicht immer getrennt behandelt werden können; sie beschäftigen die Chemiker seit über 100 Jahren auf das lebhafteste. So stellte BERZELIUS schon 1819 die „elektrisch-dualistische“ Theorie auf, nach der die Kraft, welche die Atome zwingt, Verbindungen einzugehen, elektrostatischer Natur sei. Es dauerte jedoch bis 1887, bis die Annahme elektrischer Ladungen bei Atomen durch die Erfolge der ARRHENIUSschen Dissoziationstheorie bestätigt wurde. Inzwischen geriet BERZELIUS' Theorie durch die mit WÖHLER und LIEBIG einsetzende Entwicklung der Kohlenstoffchemie in zunehmenden Widerspruch mit der Erfahrung. Man fand nämlich, daß z. B. im Methan CH_4 der als elektropositiv angesehene Wasserstoff sukzessive ersetzt werden kann durch Chlor, ein Element, das man als unzweifelhaft elektronegativer glaubte ansehen zu dürfen. DUMAS stellte daher 1839 der dualistischen Theorie von BERZELIUS seine „unitarische Theorie“ gegenüber, welche die polare Natur der Atome bestritt, jedoch keine neue Aussage über das Wesen der chemischen Bindung brachte. Die weitere Entwicklung der Lehre von der chemischen Valenz und „Affinität“ baute sich dann jahrzehntelang fast ausschließlich auf den Erfahrungen der organischen Chemie, der Chemie des Kohlenstoffes auf, eines Elementes, dem man heute eine Ausnahmestellung zuerkennt, und mit dem nur noch seine Nachbarn im periodischen System B, N und Si gewisse verwandte Züge zeigen². Diese Entwicklung führte über die Radikaltheorie (etwa 1830 bis 1845) und die Typentheorie von GERHARDT (1853) allmählich zur Strukturchemie, sie führte KÉKULÉ (1865) zu dem Postulat der Vierwertigkeit des Kohlenstoffes und zur Entwicklung der heutigen Strukturformeln der organischen Chemie. In diesen Formeln wird jede einzelne Valenz bzw. Fähigkeit eines Atoms, ein einwertiges Element zu binden, durch einen Strich symbolisiert. Durch VAN 'T HOFF

¹ K. F. HERZFELD u. K. L. WOLF, Ann. d. Phys. (4) Bd. 78, S. 35, 195. 1925.

² Vgl. etwa A. STOCK, Naturwissensch. Bd. 13, S. 1000. 1925.

und LE BEL wurde dann auch die räumliche Lagerung der Atome im Molekül berücksichtigt, es wurde die „Stereochemie“ begründet, durch die ein großer Tatsachenkomplex über Isomeriefälle dem Verständnis erschlossen wurde.

Einen allgemeineren Fortschritt, der die Valenzforschung vom Spezialfall des Kohlenstoffs loslöste, brachte erst die von WERNER¹ um 1890 aufgestellte Theorie der Komplexverbindungen, nach der die als Kugeln angenommenen Atome nach Befriedigung der gewöhnlichen Valenzbetätigung infolge eines noch bleibenden „Affinitätsüberschusses“ Verbindungen höherer Ordnung bilden können (vgl. Ziff. 51). WERNER nahm an, daß in diesen Verbindungen neben der Valenzzahl eine neue Zahl, die Koordinationszahl, eine Rolle spiele, durch die die Höchstzahl der Atome oder Atomgruppen bestimmt ist, die von einem Zentralatom gebunden werden können. Durch die WERNERSche Theorie wurde die Systematik der chemischen Verbindungen, namentlich der anorganischen, außerordentlich gefördert.

Die weiteren Fortschritte basieren auf der Elektronentheorie der Elektrizität. HELMHOLTZ hatte schon 1881 die Annahme begründet, daß auch die Elektrizität von atomistischer Beschaffenheit sein müsse. Die Untersuchungen über Kathoden- und Kanalstrahlen sowie über die optischen Eigenschaften der Stoffe führten dann zu der Erkenntnis, daß die Elementarteilchen der Elektrizität, die Elektronen, am Aufbau der materiellen Atome beteiligt sind, und es dauerte nicht lange, bis man die Vermutung aussprach, daß die chemischen Valenzzahlen mit einer entsprechenden Zahl locker gebundener Elektronen in Zusammenhang stehen müßten. Diese Auffassung vertrat DRUDE² auf Grund seiner Untersuchungen über die Dispersion, J. J. THOMSON² im Zusammenhang mit Überlegungen an seinem Atommodell. J. J. THOMSON und DRUDE sprachen schon 1904 unabhängig voneinander den Gedanken aus, daß bei Bildung einer binären Verbindung aus den Elementen die eine Atomart Elektronen aufnehme, die andere solche abgebe, und THOMSON behauptete außerdem, daß die entstehenden Ionen besonders „stabile Elektronenanordnungen“ besitzen müßten. Speziellere Vorstellungen über die Vorgänge bei der Bildung von Verbindungen entwickelte STARK¹. Die Schaffung des neuen Atommodells, des sog. „Kernmodells“, durch RUTHERFORD und BOHR sowie die BOHRschen Arbeiten vom Jahre 1913 ab ermöglichten es dann 1916 KOSSEL² und LEWIS² etwa gleichzeitig, einen wichtigen, das Wesen der Valenz und Bindung in bestimmten Fällen klärenden Schritt vorwärts zu tun und in größerem Umfang Atomforschungsergebnisse mit chemischen Tatsachen zu verknüpfen. KOSSEL und LEWIS sprachen den Gedanken von THOMSON und DRUDE erneut aus, und namentlich KOSSEL vermochte unter Wiedererweckung der dualistischen Theorie von BERZELIUS, durch Anwendung des COULOMBSchen Gesetzes der Elektrostatik eine Theorie der Verbindungsbildung zu schaffen, durch die er einen Teil der anorganischen Verbindungen, nämlich die polar gebauten, unter neuen Gesichtspunkten zusammenfassen konnte. Er konnte sich dabei auf das große im periodischen System der Elemente zusammengefaßte und von WERNER und ABEGG³ für eine rationelle Valenztheorie vorbereitete Tatsachenmaterial stützen. LEWIS versuchte außerdem, Atomforschungsergebnisse auf die homöopolar gebauten anorganischen wie organischen Verbindungen anzuwenden, indem er jeder chemischen Bindung bestimmte Elektronen zuordnete. Die Ergebnisse von KOSSEL und LEWIS und

¹ A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig 1905. 5. Aufl., 1923, neu herausgegeben und bearbeitet von P. PFEIFFER.

² Die Literatur wurde in Ziff. 1 zitiert.

³ R. ABEGG, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 39, S. 330. 1904; Bd. 43, S. 116. 1905; R. ABEGG u. G. BODLÄNDER, ebenda Bd. 20, S. 453. 1899.

die neuere, vielfach an diese Forscher anknüpfende Entwicklung wird in diesem Abschnitt ausführlicher behandelt werden.

Während die BOHRsche Theorie den Schlüssel zum Verständnis der Ionenverbindungen lieferte, ermöglichte die Wellenmechanik, auch einige erste nähere Einblicke in das Wesen der Atombindung zu tun, die wir LONDON und HEITLER (1927), HUND, PAULING, E. HÜCKEL, SLATER, HERZBERG u. a. (1928—1932) verdanken.

Mit der Entwicklung der Atomtheorie und der neuen Anschauungen über das Wesen der chemischen Bindung ging die Entwicklung einer Anzahl neuer experimenteller Methoden einher, durch die es möglich wurde, die Aussagen der neuen Methoden zu prüfen und für die weitere Forschung neues Material zu

Tabelle 9. Physikalische Methoden zur Erforschung der Struktur der Materie, insbesondere des Kristall- und Molekülbaus.

Einwirkende Energieart	Art der Einwirkung	Zu ermittelnde Eigenschaften	Methode entwickelt von	Wo im Handbuch behandelt
Röntgenstrahlen	Emission	Atombau	MOSELEY	XXI, 6 GREBE
	Absorption	Bindungsart, Wertigkeit	LINDH, STELLING	G.-W. ¹ Ziff. 42, 51 XXIV/2, 2 KRONIG
	Beugung	Räumliche Anordnung, Atomabstände	LAUE, DEBYE, BRAGG	XXIII/2 EWALD XXIV/2, 1 HERZFELD
Lichtstrahlen (von Ultraviolett bis Ultrarot)	Emission	Atombau, Trägheitsmomente, Atomabstände, Dissoz.-Energien, Schwingungen		XXI, 5 FRERICHS, XXI, 11 MECKE, XXIV/2, 1 HERZFELD
	Absorption	Dissoz.-Energien, Verhalten in Lösungen		XXI, 1, 2 LEY
	Brechung	Chemische Konstitution, Deformation der Elektronenhüllen		XX, 10 WOLF und HERZFELD G.-W. Ziff. 11 bis 14, 61 bis 66
	Polarisation	Atomanordnung		XX, 12 LEY
	Beugung (Streulicht, Ramaneffekt)	Polarisierbarkeit in Einzelrichtungen, Atomschwingungen	CABANNES, RAMAN	XXIV/2, 1 HERZFELD XXI, 13 PRINGSHEIM
Elektr. Feld		Dipolmomente	DEBYE	XXIV/2, 1 HERZFELD
Elektr. Feld + Lichtstrahlen	Starkeffekt Kerreffekt	Atombau Polarisierbarkeit in Einzelrichtungen	STARK	XX, 8 MINKOWSKI XXI, 19 SZIVESSY, XXIV/2, 1 HERZFELD
Magnetfeld		Bindungsart		G.-W. Ziff. 51, 90 bis 95
Magnetfeld + Lichtstrahlen	Zeemaneffekt Magnet. Doppelbrechung	Atombau		XX, 7 LANDÉ XXI, 19 SZIVESSY
Elektronenstrahlen	Absorption	Wirkungsquerschnittskurven	RAMSAUER	XXII/2, 4 RAMSAUER u. KOLLATH XXIV/2, 1 HERZFELD G.-W. Ziff. 31
		Oberflächenschichten	DAVISSON u. GERMER	XXIII/2 FRISCH u. STERN
	Beugung	Räumliche Anordnung, Atomabstände	MARK u. WIERL	XXIV/2, 1 HERZFELD

¹ G.-W. bedeutet den vorliegenden Artikel.

liefern. In dem vorliegenden Kapitel werden diese Methoden nicht ausführlich geschildert, da sie sich größtenteils in anderen Teilen ds. Handb. finden; dagegen machen wir von den *Ergebnissen* dieser Methoden an vielen Stellen Gebrauch. Wir beschränken uns daher hier auf die in Tabelle 9 gegebene Übersicht, die einige Zusammenhänge erkennen läßt und die Auffindung des an verschiedenen Stellen des Handbuchs zerstreuten Materials erleichtern soll.

b) Die empirischen Tatsachen über Bindung und Wertigkeit.

16. Allgemeines über chemische Verbindungen. Der Begriff der „*chemischen Verbindung*“ wird im folgenden nicht nur auf Stoffe angewandt, die aus verschiedenartigen Atomen aufgebaut sind, wie $[\text{NaCl}]^1$, (JCl) , $[\text{SiC}]$, $[\text{Cu}_2\text{Mg}]$, sondern auch auf solche aus gleichen Atomen, also auf die chemischen Elemente, soweit sie sich nicht im Zustand einatomiger Gase befinden, also z. B. auf $[\text{Cu}]$, $[\text{C}]$, (J_2) , J_{fl} , $[\text{J}]$, ferner auch $[\text{Ar}]$, Ar_{fl} . Es wird sich nämlich später zeigen, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen Verbindungen aus gleichen und verschiedenen Atomen, z. B. zwischen $(\text{Cl}-\text{Cl})$, $(\text{J}-\text{J})$ und $(\text{J}-\text{Cl})$ oder zwischen $[\text{C}]_{\text{Diamant}}$, $[\text{Si}]$ und $[\text{SiC}]$ oder zwischen $[\text{Mg}]$, $[\text{Cu}]$ und $[\text{Cu}_2\text{Mg}]$ nicht existiert.

Im folgenden wird die Einteilung der chemischen Verbindungen nach der Bindungsart durchgeführt, und zwar wird zwischen den folgenden vier Bindungsarten unterschieden:

1. Ionenbindung,

2. Atombindung,

3. metallische Bindung,

4. Bindung durch VAN DER WAALSSche Kräfte. Zunächst geben wir einen kurzen Überblick über das Auftreten dieser Bindungsarten in den verschiedenen Aggregatzuständen:

Gasförmige Stoffe. In Gasmolekülen kennen wir 1. die Atombindung, 2. die Ionenbindung und 3. die Bindung durch VAN DER WAALSSche Kräfte; die Moleküle mit Atombindung (Stoffe vom Typus der Nichtmetallmoleküle) treten am häufigsten auf; die beiden anderen Fälle, Ionenmoleküle in Salzdämpfen und Moleküle wie Hg_2 (VAN DER WAALSSche Kräfte) sind seltener und für die Chemie von untergeordneter Bedeutung.

Kristallisierte Stoffe. Bei diesen kennt man alle vier Bindungsarten; es sind zwei Haupttypen zu unterscheiden: 1. Kristalle, in denen in sich fest verbundene Komplexe, die Moleküle des Gaszustandes, vorliegen, die nur durch schwache Kräfte zum Kristall zusammengehalten werden: „Molekülgitter“. In diesen Kristallen ist somit zwischen starken innermolekularen (chemischen) und schwachen zwischenmolekularen (Kristall-) Kräften zu unterscheiden. 2. Kristalle, in denen sich solche Komplexe nicht isolieren lassen, ohne starke Bindungen zu zerreißen: „Koordinationsgitter“, und zwar Atom- oder Ionen-gitter. In diesen Kristallen, wie sie von Salzen, Metallen und diamantartigen Stoffen gebildet werden, hat der Begriff des Moleküls seinen Sinn verloren, wenn man nicht den ganzen Kristall als Riesenmolekül auffassen will². Hier sind Kristallkräfte und chemische Bindungskräfte identisch.

Außer diesen beiden Fällen kennen wir noch eine Anzahl von Kristalltypen, in denen Kombinationen zwischen diesen beiden Extremen vorliegen. Diese sollen erst nach Besprechung der einfacheren Fälle behandelt werden (Ziff. 49 bis 54).

¹ Dem in der Thermochemie üblichen Brauche folgend, bedeuten eckige Klammern feste, runde Klammern gasförmige Stoffe; Flüssigkeiten werden ohne Klammern mit dem Index „fl“ geschrieben.

² Über den Molekülbegriff vgl. Artikel HERZFELD, Ziff. 3–4, sowie Artikel KRONIG, Ziff. 2ff.

Flüssigkeiten. Diese sind im Vergleich zu den Gasen und den Kristallen weniger erforscht. Die Kräfte in den Flüssigkeiten dürften qualitativ von ähnlicher Art sein wie die in den festen Körpern. So werden Molekülgitter in Molekülschmelzen mit VAN DER WAALSSchen Kräften zwischen den Molekülen übergehen, Ionengitter werden Schmelzen bilden, in denen die elektrostatischen Kräfte zwischen den relativ leicht beweglichen Ionen den Zusammenhang bewirken; in den Schmelzen der in Atomgittern kristallisierenden Stoffe werden sich die Atombindungskräfte in noch unbekannter Weise betätigen. Nur in besonderen Fällen weiß man, daß beim Schmelzen eine Änderung der Bindungsart auftritt (vgl. Ziff. 41).

Für die Chemie sind besonders wichtig die *Lösungen*, in welchen in mancher Beziehung ähnliche Verhältnisse herrschen wie bei den Gasen. Wir werden sie in einem späteren Abschnitt besprechen (Ziff. 55).

Tabelle 10 gibt einige Beispiele für die hier besprochenen Verhältnisse.

Tabelle 10. Bindungsarten und Aggregatzustände.

	Gas	Flüssigkeit	Kristall
Ionenbindung	(Na ⁺ Cl ⁻)	NaCl _{fl}	[NaCl], [AgCl]
Atombindung	(Cl ₂), (AgCl)	AgJ _{fl}	[C] _D , [AgJ]
Metallische Bindung	?	Hg _{fl}	[Na], [TiC]
VAN DER WAALSSche Kräfte	Hg ₂	Ar _{fl}	[Ar]

Die *parakristallinen Stoffe*¹, zu denen die *flüssigen Kristalle* gehören, bilden ein Zwischenglied zwischen Flüssigkeiten und Kristallen. Infolge der Eigenart ihres Molekülbaues befinden sie sich in einer Richtung des Raumes gewissermaßen im Zustand des festen Kristalls, während in den beiden anderen Richtungen die Verhältnisse der Flüssigkeit herrschen².

Zu den *amorphen festen Stoffen* sind wahrscheinlich die Gläser und gewisse gelartige Stoffe zu rechnen, während viele in der älteren Literatur als amorph bezeichnete Stoffe, z. B. Ruß, durch die Röntgenanalyse als mikrokristallin erkannt wurden³. Über den Zustand der *Gläser* ist noch wenig Sicheres bekannt. *Tammann*⁴ faßte sie als unterkühlte Schmelzen mit sehr starker innerer Reibung auf. *SIMON*⁵ zeigte aber, daß das thermodynamische Verhalten von Gläsern und unterkühlten Flüssigkeiten verschiedenartig ist. Neuerdings wurde auch von verschiedenen Forschern über das Auftreten von Röntgeninterferenzen bei gewissen Gläsern berichtet; über die Deutung dieser Interferenzen besteht jedoch noch keine volle Klarheit⁶. Eine sehr plausible Vorstellung über den atomistischen Bau von Oxydgläsern hat neuerdings *ZACHARIASEN*⁷ entwickelt. Nach dieser Anschauung sind Bindung, Atomabstände und Koordinationszahlen (Ziff. 51, 77) im glasigen und kristallisierten Zustand gleich. Der Unterschied zwischen Kristallen und Gläsern soll darin bestehen, daß die Zusammenlagerung der Bauelemente (z. B. der SiO₄-Tetraeder im SiO₂, vgl. Ziff. 53) im Kristall geordnet, im Glas statistisch ungeordnet erfolgt. Auch über den Zustand der Gele, z. B. von SiO₂, besteht noch keine Klarheit; sicher ist nur,

¹ Vgl. F. RINNE, Naturwissensch. Bd. 13, S. 690. 1925; Kolloid-ZS. Bd. 60, S. 288. 1932.
² Vgl. auch Artikel HERZFELD, Ziff. 20.
³ P. DEBYE u. P. SCHERRER, Phys. ZS. Bd. 18, S. 291. 1917; U. HOFMANN, ZS. f. angew. Chem. Bd. 44, S. 841. 1931; F. TRENDELENBURG, Naturwissensch. Bd. 21, S. 173. 1933.
⁴ Vgl. G. TAMMANN, Aggregatzustände, S. 244. Leipzig 1922.
⁵ F. SIMON, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 203, S. 249. 1931.
⁶ Vgl. den Bericht von C. GOTTFRIED, Glastechn. Ber. Bd. 8, S. 401. 1930.
⁷ W. H. ZACHARIASEN, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 54, S. 3841. 1932.

daß diese Stoffe instabil sind und sich langsam in den kristallisierten Stoff umwandeln¹.

17. Übersicht über die verschiedenen Verbindungsklassen. Der vorhergehende Abschnitt hat gezeigt, daß am meisten Klarheit über die Bindungsarten bei Gasen und Kristallen besteht. Wir werden daher hauptsächlich diese Aggregatzustände bei der Besprechung der Verbindungsklassen im Zusammenhang mit der Bindungsart heranziehen unter besonderer Betonung der Kristalle, bei welchen ja die größte Mannigfaltigkeit von Bindungsarten auftritt.

Zur Übersicht über die verschiedenen Verbindungsklassen in festen Körpern und Gasen knüpfen wir an ein bestimmtes Schema² an (Tab. 11), das auf folgende Weise zustande kommt:

Man verzeichnet in einer Tabelle von links nach rechts und von oben nach unten eine der fünf verschiedenen Reihen von Elementen, welche im periodischen System eine bis sieben Stellen vor einem Edelgas stehen, und fügt die Valenzahlen gegen Wasserstoff (vgl. Ziff. 18) sowie die Gruppennummern hinzu. In die Tabelle werden sodann diejenigen Verbindungen eingetragen, die man erhält, wenn man die an der Ordinate mit den an der Abszisse verzeichneten Atomen zu einer solchen Verbindung zusammentreten läßt, deren stöchiometrische Zusammensetzung den angegebenen Valenzzahlen entspricht. So sind in dem in Tabelle 11 gegebenen Beispiel die Verbindungen aus zwei Atomarten eingetragen, welche die Elemente der 3. Periode mit denen der 3. Periode, also untereinander, eingehen (z. B. NaCl, MgS usw.); an einigen Stellen sind die entsprechenden Verbindungen nicht bekannt (z. B. Na₄Si), dort sind der Übersicht halber auch Atome aus anderen Perioden verwandt worden. Da die Elemente der 4. bis 7. Gruppe außer ihren Wasserstoffvalenzen auch ihre Sauerstoffvalenzen gegeneinander zu betätigen vermögen, sind in der rechten oberen Ecke der Tabelle 11 in einem kleinen Dreiecksschema diejenigen Verbindungen aufgeführt, welche entstehen, wenn die in der Ordinate verzeichneten Atome ihre Wasserstoffwertigkeit, die in der Abszisse stehenden Atome ihre Sauerstoffwertigkeit betätigen. Man sieht ohne weiteres ein, daß man durch Kombination anderer Elementreihen sowie durch Hinzunahme der vier Reihen von Elementen, die eine bis sieben Stellen *nach* einem der Edelgase Ar, Kr, X, Rn stehen, eine größere Zahl verschiedener Schemata nach Art der Tabelle 11 aufstellen und zu systematischen Vergleichen benutzen kann.

Tabelle 11 wurde zur Erleichterung der Übersicht mit Angaben über den erst weiter unten besprochenen Bindungscharakter versehen, die ohne weiteres verständlich sind. In den drei Ecken des Schema stehen drei grundsätzlich verschiedene Verbindungstypen fester Stoffe: ein Salz [NaCl], ein Atom-molekül [Cl—Cl], ein Metall [Na]; in der Mitte zwischen Metall und Atom-molekül hebt sich als vierter Verbindungstypus ein diamantartiger Stoff, hier das [Si], heraus. Die den Ecken des Schemas und die dem [Si] benachbarten Stoffe zeigen teilweise noch den Bindungscharakter der typischen Verbindungen, so sind Na₂S, MgS, MgCl₂ sehr wahrscheinlich polar gebaute Salze, so hat [AlN] den Bindungscharakter von [Si] usw. Je weiter man sich jedoch von diesen Typen entfernt, desto schwieriger ist es bis jetzt, einer Verbindung eine bestimmte Bindungsart zuzuordnen. Auf die Frage, ob es Übergänge zwischen den erwähnten vier unterschiedenen Verbindungsklassen gibt oder ob und wo man in unserer und den weiteren möglichen Tabellen scharfe Grenzlinien einzuzeichnen hat, wird in Ziff. 41 ff. eingegangen werden, nachdem die einzelnen Bindungsarten besprochen sind. In Tabelle 11 befinden sich schließlich noch einige Angaben

¹ Vgl. F. HABER, Chem. Ber. Bd. 55, S. 1717. 1922.

² H. G. GRIMM, Chemikerkalender Bd. I, S. 44. 1925.

über einen fünften Bindungstypus, den man in den kondensierten Edelgasen anzunehmen hat, und der sich von den kondensierten Nichtmetallmolekülen nur durch die Einatomigkeit seiner Moleküle unterscheidet.

Die besprochenen fünf Typen stellen die wichtigsten im festen Zustand auftretenden Verbindungsklassen dar. Weitere Verbindungstypen treten hauptsächlich bei Stoffen auf, die komplizierter gebaut sind als der Formel $A_m B_n$ entspricht; sie nehmen eine Art Zwischenstellung zwischen den fünf Haupttypen ein und sollen später besprochen werden (vgl. Ziff. 49ff.). Die fünf Haupttypen lassen sich, teilweise unter Vorwegnahme späterer Ergebnisse, folgendermaßen charakterisieren (vgl. auch die Angaben der Tabelle 60):

a) Die *Ionenverbindungen (Salze)*. Die Elementarteilchen bestehen aus entgegengesetzt geladenen Teilchen, den Ionen. Beim Verdampfen entstehen Atom- oder Ionenmoleküle.

b) Die *kondensierten Atommoleküle*. Die Bausteine des Kristalls sind Moleküle. Der Zusammenhalt der Atome innerhalb des Moleküls wird durch Atombindung bewirkt, der Zusammenhalt der Moleküle im Kristall durch VAN DER WAALSsche Kräfte.

c) Die *diamantartigen Stoffe*. Die Elementarteilchen sind Atome, die durch Atombindung zum Kristall zusammengehalten werden. Beim Verdampfen entstehen Atome, in manchen Fällen auch Atommoleküle.

d) Die *Metalle* und intermetallischen Verbindungen. Die Elementarteilchen sind Atome bzw. Atomrümpfe, die durch einen besonderen Elektronenmechanismus verknüpft sind. Beim Verdampfen entstehen Atome oder leicht zerfallende Moleküle.

e) Die *kondensierten Edelgase*. Die Bausteine sind Edelgasatome, deren Zusammenhalt im Kristall, wie derjenige der Nichtmetallmoleküle, durch VAN DER WAALSsche Kräfte bewirkt wird.

18. Die Erfahrungstatsachen über die chemische Wertigkeit. Wenn ein chemisches Element befähigt ist, mit einem zweiten Element *verschiedene* Verbindungen zu bilden, dann stehen bekanntlich die Mengen der gebundenen Elemente in bestimmten einfachen Zahlenverhältnissen zueinander. So verhalten sich z. B. in FeCl_2 und FeCl_3 die Massen des mit der gleichen Menge Eisen verbundenen Chlors wie 2:3. Die einfachste Deutung dieses Gesetzes „der multiplen Proportionen“ besteht in der von DALTON gemachten Annahme, daß bei jeder chemischen Reaktion mehrere Atome zu einem neuen einheitlichen Gebilde, dem chemischen Molekül, zusammentreten. Hierbei wird auf Grund des Gesetzes der „konstanten Proportionen“ von J. B. RICHTER vorausgesetzt, daß gleichartige Atome gleiche Masse haben. Die Zahlen, die darüber unterrichten, in welchen kleinsten Zahlenverhältnissen die einzelnen Atome sich zu binden vermögen, sind für jedes Elementatom charakteristisch; sie werden als *Wertigkeit* der Elemente oder als *Valenzzahlen* bezeichnet, während das Wort „Valenz“ die Einheit der Wertigkeit kennzeichnen soll¹.

Als Einheit der Wertigkeit hat man die Wertigkeit oder Valenzzahl des Wasserstoffs gewählt, und zwar weil man nie Verbindungen fand, in denen ein Wasserstoffatom direkt mit mehr als einem anderen Atom verbunden ist; es gibt z. B. nur HCl , nicht aber HCl_2 ; die Valenzzahl des Wasserstoffs ist somit eins. Wegen des Verhaltens bei der Elektrolyse hat man die Wertigkeit des Wasserstoffs und der Metalle gelegentlich auch mit positivem Vorzeichen, die des Chlors, Sauerstoffs und anderer Nichtmetalle (Metalloide) mit negativem Vorzeichen versehen. Diese Bezeichnungsweise hat jedoch nur bei aus Ionen aufgebauten

¹ Vgl. A. WERNER, Handwörterbuch der Naturwissensch. 1. Aufl. Bd. 10, S. 165.

Verbindungen einen einfachen Sinn (vgl. Ziff. 19). Mit der Festsetzung $H = 1$ folgen aus der Reihe der Verbindungen HF , H_2O , H_3N , H_4C ohne weiteres die Valenzzahlen $F = 1$, $O = 2$, $N = 3$, $C = 4$, die angeben, wie viele Valenzen oder Wertigkeitseinheiten jedem Atom eigentümlich sind. Diese Wertigkeitszahlen stellen jedoch keine Konstante für das betreffende Atom dar, sondern hängen vom Verbindungsteilnehmer sowie von den Entstehungsbedingungen ab. So entspricht z. B. die Höchstzahl der Sauerstoffatome, mit denen sich ein Atom zu binden vermag, durchaus nicht immer der Valenzzahl gegen Wasserstoff, wie man an folgender Reihe sieht:

	LiH	BeH ₂	BH ₃	CH ₄	NH ₃	OH ₂	FH
Valenzzahl gegen H	1	2	3	4	3	2	1
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
Maximalvalenzzahl gegen O	1	2	3	4	5	6	7

Die mit 2 multiplizierte Anzahl der von jedem Atom im Höchstfall gebundenen zweiwertigen Sauerstoffatome pflegt man als „*Maximalvalenzzahl*“ gegen Sauerstoff zu bezeichnen. Diese Zahl steigt mit der Gruppennummer von 1 auf 7, während die Valenzzahl gegen Wasserstoff von 1 bis 4 steigt und wieder auf 1 sinkt. Verschieden sind ferner die Maximalvalenzzahlen, wenn man Sauerstoff- und Halogenverbindungen bestimmter Elemente vergleicht. So zeigen z. B. Cr und Fe in CrO_3 und K_2FeO_4 die Valenzzahl 6, in $CrCl_3$ und $FeCl_3$ die Zahl 3.

Schließlich vermag eine Anzahl von Atomen je nach den Versuchsbedingungen in mehreren „*Valenzstufen*“ gegenüber demselben Partner aufzutreten: so zeigt Cl in $HOCl$, $HOClO$, ClO_2 , $HOClO_2$, $HOClO_3$ die Valenzzahlen 1, 3, 4, 5, 7, so ist Fe in $FeCl_2$ und $FeCl_3$ zwei- und dreiwertig, In in $InCl$, $InCl_2$, $InCl_3$ ein-, zwei- und dreiwertig; gegen Wasserstoff wird jedoch stets nur eine Valenzstufe betätigt. Faßt man die bei den einzelnen Elementen beobachteten Valenzzahlen ins Auge, so finden sich neben Elementenreihen, von denen man nur eine Valenzzahl kennt, wie den Alkalimetallen oder den Elementen B, Al, Sc, Y, La, solche, die eine ganze Reihe von Valenzzahlen aufweisen. Das ist namentlich bei den Elementen der Fall, die vor oder in einer Triade stehen, wie dies z. B. die folgende Reihe zeigt:

Ti	2	3	4	
V	2	3	4	5
Cr	2	3	4	6
Mn	2	3	4	6 7
Fe	2	3	4	6
Co	2	3	4	
Ni	2	3	4	
Cu	1	2		

Trotz der zum Teil verwickelten Verhältnisse lassen sich bekanntlich einige allgemeiner gültige Regeln aufstellen, wenn man die auftretenden Valenzzahlen zur Stellung des betreffenden Elementes im periodischen System in Beziehung setzt. Im Zusammenhang mit der Einteilung der Verbindungen in Ionen- und Atomverbindungen¹ ordnen wir auch die folgenden Wertigkeitsregeln in zwei Gruppen α und β :

α) Die Valenzzahlen sind nur aus Ionenverbindungen entnommen.

Regel 1. Etwa 70 Elemente, welche mehr als etwa 2 bis 4 Stellen vor einem Edelgas stehen, liefern bei geeigneten Reaktionen positiv geladene Atomionen, deren Wertigkeit durch die Anzahl der Ladungen bestimmt ist (vgl. Ziff. 21).

¹ Für die intermetallischen Verbindungen sind einfache Wertigkeitsregeln nicht bekannt.

Regel 2. Negative Atomionen werden, soweit bekannt ist, nur von den Atomen geliefert, die 1 bis 2 Stellen vor einem Edelgas stehen¹. Auch bei ihnen gilt: Wertigkeit gleich Ladung (vgl. Ziff. 22).

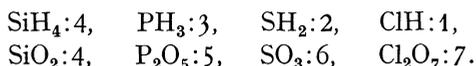
Regel 3. Die an den Periodenanfängen stehenden Elemente der 1. bis 3. Gruppe sind ganz entschieden ein- bis dreiwertig; eine anomale Valenzstufe kennt man nur bei wenigen Verbindungen der Erdalkalimetalle (vgl. Ziff. 21).

β) Die Valenzzahlen sind zum Teil aus Atomverbindungen abgeleitet.

Regel 4. Die Valenzzahl gegen Wasserstoff steigt bei den salzartigen polar gebauten Hydriden vom Typus des [LiH] mit der Gruppennummer von 1 auf 3. Von der 4. bis 7. Gruppe sind sämtliche Hydride nach einer Regel von PANETH² flüchtig. Bei ihnen nimmt die Valenzzahl von 4 auf 1 schrittweise ab. Die Valenzzahl gegen Wasserstoff ist in Verbindungen mit nur einem Metalloidatom für jedes Element eine Konstante.

Regel 5. Die Maximalvalenzzahl gegen Sauerstoff ist bei den Elementen, die 1 bis 7 Stellen vor oder 1 bis 8 Stellen nach einem Edelgas stehen, identisch mit ihrer Gruppennummer im periodischen System. Sie nimmt in allen Horizontalreihen des Systems schrittweise von 1 auf 7 zu. Ausnahmen finden sich bei Cu = 2, O = 2, F = 1, Br = 5 (vgl. Ziff. 21, 24).

Regel 6. Regel 4 und 5 wurden von ABEGG und BODLÄNDER³ in dem folgenden, hier modifizierten Satz zusammengefaßt: Die Summe der Höchstwertigkeiten gegen Sauerstoff und gegen Wasserstoff der 1 bis 4 Stellen vor einem Edelgas stehenden Elemente ist gleich 8, z. B. in der Reihe



Regel 7. Die Elemente, welche 1 bis 5 Stellen vor den Edelgasen stehen betätigen gegen O, Cl usw. vielfach mehrere Valenzstufen, die sich um zwei Einheiten unterscheiden (vgl. Ziff. 24).

Regel 8. Bei den Elementen der Nebenreihen tritt von der 3. Gruppe ab neben der Maximalvalenzzahl m durchweg die niedrigere Valenzzahl $m - 2$ auf. Beispiele in nebenstehender Tabelle.

m	3	4	5
$m - 2$	1	2	3
	In	Ge	As
	Tl	Pb	Sb
			Bi

Regel 9. Die Elemente der drei Triaden und ihre Vorgänger im periodischen System zeigen besonders zahlreiche Valenzstufen, die sich vielfach nur um eine Einheit unterscheiden.

Diese Regeln, die im wesentlichen aus Verbindungen „erster Ordnung“, d. h. solchen von der allgemeinen Formel $A_m B_n$, abgeleitet wurden, lassen sich natürlich auch auf komplizierter gebaute Stoffe übertragen.

c) Das Wesen von Bindung und Wertigkeit bei Ionenverbindungen.

19. Der Vorgang der Bildung eines typischen Salzes. Aus der in Tabelle 11 und Ziff. 17 gegebenen Übersicht entnehmen wir, daß nur die Salze zu den Ionenverbindungen gehören, deren Bindungsart auch als polar⁴ „heteropolar“ (ABEGG) oder „dualistisch“ (NERNST) bezeichnet wurde. Sie bilden aus in sich

¹ Von der Bildung negativer Ionen in Entladungsröhren, die auch bei anderen Elementen vorkommt, sehen wir hier ab.

² F. PANETH, Chem. Ber. 53, S. 1710. 1920.

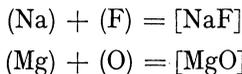
³ R. ABEGG u. G. BODLÄNDER, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 20, S. 453. 1899; R. ABEGG, ebenda Bd. 39, S. 330. 1904.

⁴ Vgl. aber Fußnote 2 auf S. 968.

abgeschlossenen Ionen aufgebaute Gitter, in denen der Molekülbegriff seine einfache Bedeutung verloren hat. Wir versuchen nunmehr, bei diesen polar aufgebauten Salzen festzustellen, wieweit man bis jetzt das Wesen von Bindung und Wertigkeit durch Verknüpfung mit der Atomforschung aufklären kann, und folgen dabei den von KOSSEL¹ und LEWIS¹ entwickelten Gedankengängen. Stellt man sich die Elektronenverteilungszahlen der im periodischen System um ein Edelgas, z. B. um Neon, gruppierten Elemente zusammen:

	O	F	Ne	Na	Mg	Al
	2, 6	2, 7	2, 8	2, 8, 1	2, 8, 2	2, 8, 3
Ionenladung = Valenzzahl	-2	-1	0	+1	+2	+3

dann sieht man, daß die Zahl der Ladungen, welche die aus diesen Elementen erhältlichen Ionen bei der Elektrolyse zeigen, gleich ist der Anzahl der Stellen, die das betreffende Element vor oder hinter einem Edelgas steht. Man schließt hieraus, daß die im nullwertigen Neon vorhandene Elektronenanordnung 2,8 mit 8 A.El. eine besondere Stabilität haben müsse, die auch von den Nachbar-elementen „angestrebt“ wird. Die Metallatome geben so viele Elektronen ab, als sie Stellen hinter dem Edelgas stehen, sie „bauen“ zur Edelgasschale „ab“ und bilden positive Ionen, die Nichtmetallatome nehmen so viele Elektronen auf, als sie Stellen vor einem Edelgasatom stehen, sie „bauen“ zur Edelgasschale „auf“ und bilden negative Ionen. Bei den Reaktionen



hat man z. B. folgende Zahlenverhältnisse:

	Atome		Ionen		Atome		Ionen	
	Na	F	Na ⁺	F ⁻	Mg	O	Mg ⁺⁺	O ⁻⁻
Elektronenzahl	2, 8, 1	2, 7	2, 8	2, 8	2, 8, 2	2, 6	2, 8	2, 8
Kernladung	11	9	11	9	12	8	12	8
Überschußladung	0	0	+1	-1	0	0	+2	-2

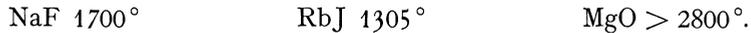
Diese am Beispiel der Nachbarn des Ne entwickelten Vorstellungen gelten ganz entsprechend für das Anstreben der Konfigurationen von He mit 2 und der andern Edelgase mit 8 A.El., in bezug auf positive Ionen auch für die Erreichung von Ionen mit 18 A.El. vom Typus Cu⁺, Ag⁺, mit (18 + 2) A.El. vom Typus Pb⁺⁺ (vgl. Ziff. 6). Die durch Elektronenaustausch entstehenden Ionen ziehen sich elektrostatisch an, bis die Abstoßung ihrer Elektronenhüllen weitere Annäherung verbietet. KOSSEL idealisierte die Ionen in erster Näherung als starre Kugeln mit den Radien r₁ und r₂, die sich infolge ihrer entgegengesetzten Aufladung elektrostatisch anziehen, bis sich bei Berührung der Kugeln eine Abstoßungskraft bemerkbar macht. Diese Kugeln verketteten sich im Falle von NaF und MgO sodann in der Weise miteinander, daß in den drei Richtungen des Raumes immer abwechselnd positiv und negativ geladene Ionen zu liegen kommen, so wie es W. L. BRAGG² durch die Strukturanalyse des Steinsalzes erwiesen hat. Die Anwendung des COULOMBSchen Gesetzes ergibt ohne weiteres, daß die Kraft K, mit der die Ionen aneinander haften, mit ihrer Ladung e steigen, mit wachsendem Kugelradius r aber sinken muß

$$K = \frac{e_1 \cdot e_2}{(r_1 + r_2)^2} \tag{6}$$

¹ Zitate auf S. 924.

² W. L. BRAGG, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 89, S. 248. 1913; Bd. 89, S. 468. 1914.

Die Kraft, mit der die kleinen Ionen Na^+ und F^- zusammenhalten, wird daher z. B. größer sein als die, mit der die größeren Ionen Rb^+ und J^- im RbJ verknüpft sind, sie wird kleiner sein als die, mit der die zweifach geladenen Mg^{++} - und O^{--} -Ionen sich verbinden. Damit stimmt z. B. qualitativ die Lage der Siedepunkte dieser Verbindungen überein, die man als ganz rohes Maß der zwischen den Ionen wirksamen Kräfte ansehen kann:



Der experimentelle Beweis für die KOSSELSche Auffassung, daß in einer Reihe von kristallisierten anorganischen Verbindungen die Bausteine tatsächlich aus Ionen bestehen, ist zwar mit der Röntgenmethode nicht eindeutig zu führen¹; für den Aufbau vieler Kristalle aus Ionen spricht aber die Übereinstimmung der Rechnungsergebnisse von M. BORN über die „Gitterenergie“ der Salze, die in der nächsten Ziffer besprochen werden, mit experimentellen Daten. Die Existenz der Reststrahlen der Kristalle wird nach MADELUNG² ebenfalls durch das Vorliegen von geladenen Atomen erklärt (RUBENS, CL. SCHÄFER³); neuerdings hat BORN⁴ auf die weitgehende Übereinstimmung seiner früheren theoretischen Berechnungen⁵ mit neuen Messungen von BARNES⁶ hingewiesen. Schließlich ist auch die elektrolytische Dissoziation der Salze in Lösungen sowie das Leitvermögen geschmolzener Salze mit der Annahme bereits im Kristall vorgebildeter Ionen in gutem Einklang. Allerdings scheinen sich unter den Stoffen, die Leitvermögen und Reststrahlen zeigen, auch solche, wie SiC , AgJ , zu befinden, in denen man keine Ionenbindung, sondern eine diamantähnliche Atombindung anzunehmen hat (vgl. Ziff. 32).

Die vorgebrachten Überlegungen berechtigen nunmehr dazu, wenigstens für *eine* Stoffklasse des Dreiecksschemas der Tabelle 11, nämlich für die Salze, mit KOSSEL und LEWIS die Fragen nach dem Wesen von Wertigkeit und Bindung etwa folgendermaßen zu beantworten:

α) Bei Verbindungen, die aus Ionen aufgebaut sind, gilt für die Metallatome: Valenzzahl (Wertigkeit) = Anzahl positiver Ladungseinheiten = Anzahl der an das Nichtmetallatom abgegebenen Elektronen mit n_{max} . Für die Nichtmetallatome gilt: Valenzzahl = Anzahl negativer Ladungseinheiten = Anzahl der in die Elektronenhülle aufgenommenen Elektronen.

β) Bei Verbindungen, die aus Ionen aufgebaut sind, ist die „chemische Bindung“ auf die elektrostatische Anziehung von Trägern entgegengesetzter Ladungen zurückzuführen.

γ) Bei den Kristallen der typischen Salze, wie NaF , MgO , CaF_2 , die aus Atomionen aufgebaut sind, hat der Molekülbegriff seinen einfachen Sinn verloren⁷, da man in dem Kristallgitter nicht ohne Willkür ein der chemischen Formel entsprechendes Molekül zusammenfassen kann. Wenn man auch hier den Molekülbegriff beibehalten wollte, hätte man jedes Kristallindividuum als Riesenmolekül aufzufassen.

Mit der Aufstellung dieser Sätze erhebt sich die wichtige Frage nach ihrem Gültigkeitsbereich, die erst weiter unten in Ziff. 41 ff. diskutiert werden kann.

¹ P. DEBYE u. P. SCHERRER, Phys. ZS. Bd. 17, S. 277. 1916; Bd. 19, S. 474. 1918; W. GERLACH u. O. PAULI, ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 116. 1921; E. O. WOLLAN, Phys. Rev. (2) Bd. 35, S. 1019. 1930; G. W. BRINDLEY, Phil. Mag. (7) Bd. 9, S. 1081. 1930.

² E. MADELUNG, Phys. ZS. Bd. 11, S. 898. 1910.

³ Vgl. etwa W. GERLACH, Materie, Elektrizität, Energie, 2. Aufl., S. 177 ff. Dresden u. Leipzig 1926.

⁴ M. BORN, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 559. 1932.

⁵ M. BORN u. E. BRODY, ZS. f. Phys. Bd. 11, S. 327. 1922; vgl. auch Artikel BORN u. GÖPPERT-MAYER, Ziff. 17, 45.

⁶ R. B. BARNES, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 723. 1932.

⁷ A. REIS, ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 412. 1920.

20. Die Gitterenergie von Ionenverbindungen (vgl. hierzu Kap. 4 von M. BORN und M. GÖPPERT-MAYER, insbes. Ziff. 43)¹. Die Annahme elektrostatischer Kräfte vermag nur die Anziehung zu erklären, ohne die der feste Zusammenhalt der Salzteilchen nicht verständlich wäre. Die Tatsache aber, daß die Kristalle komprimierbar sind und einer Verringerung der Ionenabstände, d. h. des Volums, einen Widerstand entgegensetzen, der durch Aufwendung von Kompressionsarbeit überwunden werden muß, zeigt, daß man die obenerwähnte Abstoßungskraft nicht genügend durch die Annahme starrer Kugeln mit undurchdringlicher Oberfläche erfassen kann. Diese Abstoßungskraft muß mit wachsender Entfernung rascher abnehmen als die anziehende, sonst wäre ja überhaupt kein Gleichgewicht möglich. Anziehende und abstoßende Kräfte der Ionen überlagern sich und sind in einem ganz bestimmten Abstand, der dem normalen Volum entspricht, einander gleich. Auf Grund dieser Überlegungen machten BORN und LANDÉ² 1919 den Ansatz

$$K = \frac{a}{r^2} - \frac{b}{r^{n+1}}, \quad (7)$$

in dem a , b und n Konstanten, r den Ionenabstand bedeuten. Die Formel besagt, daß die Kraft, mit der sich die Ionen nach dem COULOMBSchen Gesetz anziehen, vermindert wird um eine abstoßende Kraft, die rascher mit der Entfernung sinkt als die anziehende. In Gleichung (7) muß daher $n > 1$ sein. Unter der Näherungsannahme, daß in den Edelgasionen die Elektronen in den Ecken eines Kubus ruhen, berechneten BORN und LANDÉ, daß die abstoßende Kraft, welche nach Abzug der Überschußladungen die sog. „Neutralkuben“, die aus einem Kern mit der Ladung $+8$ und 8 Elektronen aufgebaut gedacht sind, aufeinander ausüben, ebenfalls mit der 10. Potenz abnimmt. Andererseits konnte auch aus den empirischen Daten für die Kompressibilität der Alkalihalogenide entnommen werden, daß in erster Näherung $n \sim 9$ ist. Es gelang weiter, auch die Arbeit U zu berechnen, die frei wird, wenn je ein g-Atom gasförmige Na^+ - und Cl^- -Ionen aus dem Unendlichen zum festen Salz zusammentreten. Diese Arbeit wird die *Gitterenergie* der Salze genannt, sie stellt eine neue, fundamentale thermochemische Größe dar. Die BORNsche Formel zur Berechnung der Gitterenergie der Alkalihalogenide lautet

$$U = \frac{N \cdot e_1 \cdot e_2 \cdot \alpha}{8r} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (8)$$

Hierin hängt α vom Gittertypus ab (MADELUNGSche Konstante = $\alpha/8^*$), n , der Abstoßungsexponent, gegen dessen Schwankungen U wenig empfindlich ist, wird am besten aus Kompressibilitätsdaten entnommen; bei den Alkalihalogeniden variiert n zwischen 6 und 11 (vgl. Artikel HERZFELD, Ziff. 116; Artikel BORN und MAYER-GÖPPERT, Ziff. 41). Die Formel besagt, daß die Gitterenergie einfach umgekehrt proportional dem Ionenabstand r ist: $U = k/r$ ($k = \text{konst.}$) und sagt weiter, daß die Abstoßung der Ionenhüllen die durch Anziehung frei werdende Arbeit um $1/n$, d. h. bei Alkalihalogeniden um rund 10% vermindert. Setzt man Zahlenwerte, für die LOSCHMIDTSche Zahl $N = 6,06 \cdot 10^{23}$, $e = 4,774 \cdot 10^{-10}$ ESE, $n = 9$, ein, ferner die für das Kochsalzgitter gültigen

¹ Vgl. ferner die zusammenfassende Darstellung von J. SHERMAN, Chem. Rev. Bd. 11, S. 93. 1932.

² M. BORN u. A. LANDÉ, Berl. Ber. 1918, S. 1048; Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 20, S. 210. 1918; M. BORN, ebenda Bd. 21, S. 13. 1919; vgl. auch M. BORN, Atomtheorie des festen Zustandes. Leipzig 1923.

* E. MADELUNG, Phys. ZS. Bd. 19, S. 524. 1918.

Werte $\alpha = 13,94^*$, $r = 0,938 \sqrt[3]{V} \cdot 10^{-8}$ cm, worin V das Mol-Vol. $= \frac{\text{Mol-Gew.}}{\text{Dichte}} = \frac{M}{d}$ ist, und rechnet in kcal um, so erhält man für Stoffe vom NaCl-Typus die Formel

$$U = 545 \sqrt[3]{\frac{d}{M}} k \text{ cal,} \quad (9)$$

mit der sich z. B. für NaCl eine Gitterenergie von 181 kcal/Mol berechnet.

Da die Gleichung (8) zugrunde liegenden Annahmen mit den quantenmechanischen Forderungen nicht übereinstimmen, und da die mit dieser Gleichung berechneten Gitterenergien zum Teil zu Widersprüchen mit experimentellen Daten führten, haben BORN und J. E. MAYER¹ neuerdings die Gittertheorie erweitert. Dabei wurde 1. das Abstoßungspotential (in der alten Theorie b/r^n bzw. b/r^{n+1}) $= b \cdot e^{-r/\rho}$ ** gesetzt, wobei b und ρ Konstanten sind, r der Gitterabstand ist, der in erster Annäherung durch die Summe der GOLDSCHMIDTSchen Ionenradien ersetzt werden kann; 2. wurde ein Glied für die VAN DER WAALSSchen Kohäsionskräfte zwischen den Ionen eingeführt, wobei ein Ansatz von LONDON Verwendung findet; 3. wurde die Summe der Nullpunktsenergien aller Eigenschwingungen als weiteres Glied eingeführt. Man gelangt so zu einer viergliederigen Formel (vgl. Kap. 4, Ziff. 43), mit deren Hilfe J. E. MAYER und L. HELMHOLZ² die Gitterenergien der 20 Alkalihalogenide berechneten, die von den nach Gleichung (8) berechneten im allgemeinen nur sehr wenig, maximal um 6% abweichen (s. Tab. 12).

Tabelle 12. Theoretisch berechnete Gitterenergien der Alkalihalogenide (nach J. E. MAYER und L. HELMHOLZ).

	F	Cl	Br	J
Li	240	199	188	174
Na	213	183	175	164
K	190	165	159	151
Rb	182	161	153,5	145
Cs	174	152	146	139

Die Gitterenergien von KJ und CsJ wurden von J. E. MAYER direkt bestimmt (s. Kap. 4, Ziff. 44); sie stimmen mit denen der Tabelle 12 bis auf 2% überein.

Aus thermochemischen Daten sind die Gitterenergien mit Hilfe des BORNschen Kreisprozesses³ zu berechnen. In diesem Kreisprozeß, der in Abb. 13 nach HABER⁴ dargestellt ist, wird die Bildung einer Verbindung z. B. von NaCl auf zwei Wegen vorgenommen, erstens durch direkte Vereinigung der Elemente, wobei die Bildungswärme Q_{NaCl} frei wird, und zweitens auf einem Umweg, bei dem metallisches Natrium sublimiert (Sublimationswärme S_{Na}) und ionisiert (Ionisierungsarbeit I_{Na}), Cl_2 -Gas in Atome gespalten (Dissoziationswärme D_{Cl}) und ionisiert (Elektronenaffinität E_{Cl}) wird, worauf die gasförmigen Na^+ - und Cl^- -Ionen zum festen Salz vereinigt werden. Es ergibt sich für die Gitterenergie

$$U_{\text{NaCl}} = Q_{\text{NaCl}} + S_{\text{Na}} + I_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}} - E_{\text{Cl}}. \quad (10)$$

* Über die Werte von α für andere Gitter vgl. Artikel BORN und MAYER-GÖPPERT, Ziff. 37.

¹ M. BORN u. J. E. MAYER, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 1. 1932.

** Vgl. A. UNSÖLD, ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 653. 1927; L. PAULING, ZS. f. Krist. Bd. 67, S. 377. 1928; H. BRÜCK, ZS. f. Phys. Bd. 51, S. 707. 1928.

² J. E. MAYER u. L. HELMHOLZ, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 19. 1932.

³ M. BORN, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 13, 679. 1919.

⁴ F. HABER, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 750. 1919; vgl. auch K. FAJANS, ebenda S. 539, 549, 709, 714. 1919.

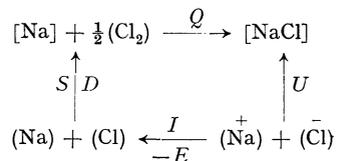


Abb. 13. BORNscher Kreisprozeß.

Von den auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Größen sind für viele Stoffe Q , I und D bekannt¹, S und E sind häufig abschätzbar². Die mit Gleichung (10) berechneten Gitterenergien stimmen im Absolutwert und im Gang mit den „theoretisch“ nach Gleichung (8) oder nach MAYER und HELMHOLZ berechneten gut überein. Umgekehrt kann man mit MAYER und HELMHOLZ aus den „theoretischen“ Gitterenergien Werte für die nicht genau bekannten Sublimationswärmen von Li, Rb, Cs sowie für die Elektronenaffinitäten von F, Cl, Br, J berechnen. Direkt an experimentellen Daten ließen sich die Gitterenergien von KJ und CsJ prüfen; sie führten zu guter Übereinstimmung. Über weitere Prüfungsmöglichkeiten an experimentellen Daten vgl. Kap. 4, Ziff. 44.

Über den Zusammenhang der Gitterenergien mit den Ioneneigenschaften vgl. Ziff. 72, über den Einfluß der Deformation der Elektronenhüllen auf die Gitterenergien Ziff. 61.

21. Die Wertigkeit der Kationen bildenden Elemente als Energiefrage³ (Ziff. 18, Regel 1 und 3). Für den Fall der Kationen bildenden Elemente hatte sich in Ziff. 19 ergeben, daß im allgemeinen die Valenzzahl gleich ist der Zahl derjenigen Elektronen, die sich als sog. Valenzelektronen mit höchster Quantenzahl n_{\max} außerhalb der nächsten stabilen Schale befinden, und die bei chemischen Reaktionen unter Bildung von Ionen vom Atom „leicht“ abgetrennt werden. Nach dieser von KOSSEL und BOHR vertretenen Auffassung sind also die Valenzelektronen durch ihre geometrische Lage — höchstes n — ausgezeichnet und leicht ablösbar; z. B. hat das einwertige Li ein zweiquantiges Elektron über der stabilen He-Schale, das dreiwertige Al drei dreiquantige Elektronen außerhalb der Ne-Schale (vgl. Tab. 1). In einer Anzahl von Fällen dagegen sind die bei chemischen Reaktionen abgelösten Valenzelektronen *nicht* durch höheres n ausgezeichnet. Das ist z. B. bei Sc der Fall, das nur dreiwertig reagiert, dessen drei Valenzelektronen jedoch nach BOHR zum Teil dieselbe Hauptquantenzahl 3 haben wie die acht Elektronen der Ar-Schale, die im Sc^{3+} die Außenschale bildet. Das ist ferner beim Cu^{++} -Ion der Fall, bei dem das zweite „Valenzelektron“ der stabilen 18-Schale des Cu^+ -Ions entrisen werden muß, und beim Ce^{4+} -Ion, bei dem ein Elektron aus dem N -Niveau ($n = 4$), eines aus dem O -Niveau ($n = 5$) und nur zwei aus dem P -Niveau ($n = 6$) entnommen werden, auf dem sich bei dem vorangehenden Ba bereits zwei Elektronen befanden (vgl. Tab. 1). In anderen Fällen, z. B. in der Reihe Ti^{++} , V^{++} , Cr^{++} , Mn^{++} , ferner z. B. bei Sn^{++} , Pb^{++} , werden nicht alle außerhalb der stabilen 8- bzw. 18-Schale liegenden Elektronen abgelöst. Man sieht hieraus, daß die leichte Ablösbarkeit geometrisch ausgezeichneter Elektronen bei chemischen Reaktionen nicht eindeutig durch die Zugehörigkeit oder Nichtzugehörigkeit zu einer „stabilen“ Schale bedingt ist.

Das Maß für die Ablösbarkeit eines Elektrons ist die Arbeit I_1 , I_2 usw., die man einem Atom zuführen muß, um ihm der Reihe nach das erste, zweite usw. Elektron zu entreißen. Vergleicht man diese Ionisierungsarbeiten bei den Elementen am Anfang der 3. Periode,

	Ne	Na	Mg	Al	
kcal/g-Atom	496	118	174	137	I_1
			344	432	I_2
				653	I_3

dann sieht man, daß man zur Ionisierung von Ne weniger Energie braucht als zur Bildung von Mg^{++} und Al^{+++} , ja selbst weniger, als man allein zur Ent-

¹ Siehe Tab. 2 u. 32. Ferner Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL.

² Siehe Tab. 15 u. 66.

³ H. G. GRIMM u. K. F. HERZFELD, ZS. f. Phys. Bd. 19, S. 141. 1923; ZS. f. angew. Chem. Bd. 37, S. 249. 1924.

fernung des 3. Elektrons vom Al braucht. Trotz dieser Verhältnisse hat man niemals NeF, leicht dagegen AlF₃ darstellen können, und es erhebt sich die Frage, wodurch das „Valenzelektron“ allgemein zu kennzeichnen ist, wenn ausgezeichnete geometrische Lage und leichte Ablösbarkeit zur Charakterisierung nicht immer ausreichen.

Im einzelnen sind etwa folgende Fragen zu stellen: Warum leisten die chemischen Kräfte, welche die Metalle zur Elektronenabgabe und damit zur „Valenz“betätigung zwingen, bei Aluminium, was sie bei Neon nicht zu leisten imstande sind? Wie hängt die Ablösbarkeit eines Elektrons durch chemische Reaktionen mit der Festigkeit seiner Bindung zusammen? Warum machen die „chemischen Kräfte“ fast immer vor einer abgeschlossenen Schale halt, d. h. warum kennt man z. B. die Stoffe NeF, NaF₂, MgF₃, AlF₄ nicht?

Zur Beantwortung der gestellten Fragen brauchen wir ein Maß für die „chemischen Kräfte“, ein Maß zur Beurteilung der Frage, ob sich eine denkbare Verbindung bilden kann oder nicht. Dieses Maß ist die *Änderung der freien Energie*, d. h. die maximale Arbeit, die bei der betreffenden Reaktion gewonnen werden kann. Nimmt bei einer Reaktion die freie Energie ab, so verläuft der Vorgang freiwillig. Da wir nur Näherungsrechnungen für einfache, polar aufgebaute feste Körper durchführen können, so benutzen wir statt der Änderung der freien die der Gesamtenergie, also die *Bildungswärme*, denn das NERNSTsche Theorem zeigt, daß wir dabei innerhalb mäßiger Fehlergrenzen bleiben. Wir rechnen also in erster Näherung mit der Gültigkeit des Prinzips von JUL. THOMSEN und D. BERTHELOT und nehmen an, daß Verbindungen, deren Bildungswärmen stärker negativ als etwa 15 kcal pro g-Äquivalent sind, nicht existieren, daß dagegen Stoffe, deren Bildungswärme größer als 15 kcal ist, sich aus den Elementen bilden können; für Werte, die zwischen +15 und -15 kcal liegen, kann ohne genauere Rechnung nichts ausgesagt werden.

Um die Bildungswärme hypothetischer Verbindungen wie NeF, NaF₂, MgF, MgF₃ usw. zu berechnen und daraus auf ihre Existenzmöglichkeit zu schließen, benutzen GRIMM und HERZFELD den in Abb. 13 dargestellten BORNschen Kreisprozeß. Ersetzt man dort z. B. [Na] durch [Ne] und 1/2 (Cl₂) durch 1/2 (F₂), dann ergibt sich

$$Q_{\text{NeF}} = -S_{\text{Ne}} - I_{\text{Ne}} + E_{\text{F}} - D_{\text{F}} + U_{\text{NeF}}. \quad (11)$$

Subtrahiert man von dieser Gleichung eine der Gleichung (10) entsprechende für NaF, so folgt

$$Q_{\text{NeF}} = Q_{\text{NaF}} + S_{\text{Na}} - S_{\text{Ne}} + I_{\text{Na}} - I_{\text{Ne}} + \underbrace{U_{\text{NeF}} - U_{\text{NaF}}}_{< 0} \quad (12)$$

$$136,6 + 30 - 0 + 118 - 496 \quad < 0 \quad = < -211 \text{ kcal.}$$

Die in Gleichung (12) vorkommenden Größen sind mit Ausnahme von U_{NeF} bekannt. Man kann nun annehmen, daß ein aus Ionen Ne⁺ und F⁻ aufgebautes Salz eine etwas kleinere Gitterenergie als NaF hätte, da Ne⁺ und Na⁺ sich nur dadurch unterscheiden, daß in Ne⁺ eine der vier 2p-Bahnen unbesetzt ist, die im Na⁺-Ion besetzt ist, ferner dadurch, daß Ne⁺ wegen der kleineren Kernladung etwas größer als das Na⁺-Ion sein muß. Aus dem so berechneten stark negativen Wert der Bildungswärmen ist zu schließen, daß [NeF] eine außerordentlich instabile Verbindung sein muß, die man nur unter großer Energiezufuhr, etwa durch vorherige Ionisierung von Ne, vorübergehend erhalten könnte.

Es wäre jedoch noch mit FAJANS denkbar, daß das aus starren Ionen aufgebaut gedachte Salz [Ne⁺F⁻] unter Energieabgabe in ein Salz mit stark deformierten Ionen oder gar in eine nichtpolare Verbindung (Ne-F) übergehen könnte,

die etwa dem (JCl) analog gebaut sein könnte. An anderer Stelle (Ziff. 48) mitgeteilte Rechnungen zeigen, daß es sich bei derartigen Übergängen von Ionen zu Atombindung tatsächlich um beträchtliche Energiemengen handelt, die zwar wahrscheinlich nicht ausreichen, das Vorzeichen der Bildungswärmen umzukehren, ihren Absolutwert jedoch stark verringern könnten, so daß die Existenz bestimmter Edalgashalogenide, wie XeCl, in den Bereich der Möglichkeit rückt. Für derartige nichtpolare hypothetische Verbindungen dürfte jedoch die energetische Betrachtungsweise allein nicht ausreichen, da es sich im (NeF) um ein Gebilde handeln würde, in dem das Ne mit mehr als 8 Valenzelektronen in Beziehung stände. Ein solches Gebilde dürfte ebenso unwahrscheinlich sein wie das Ion Ne^- .

Durch entsprechende Rechnungen, wie die für NeF, ergab sich allgemeiner, daß viele denkbare chemische Verbindungen deshalb nie gefunden wurden, weil sie stark negative Bildungswärmen haben. Einige

Tabelle 13a. Bildungswärmen in kcal/Mol.

NeF < -223	NaF 137	MgF <60	AlF <80
	NaF ₂ < -420	MgF ₂ 264	AlF ₂ 195
		MgF ₃ < -820	AlF ₃ 331
			AlF ₄ < (-1200)

Tabelle 13b. Ionisierungsarbeiten in kcal/g-Atom.

Ne ⁺ 496	Na ⁺ 118	Mg ⁺ 174	Al ⁺ 137
	Na ⁺⁺ 1100	Mg ⁺⁺ 344	Al ⁺⁺ 432
		Mg ⁺⁺⁺ (1900)	Al ⁺⁺⁺ 653
			Al ⁺⁺⁺⁺ (2800)

Rechnungsergebnisse über Fluoride sind in Tabelle 13a enthalten, aus der man sieht, daß die Bildungswärmen derjenigen Verbindungen negativ sind, bei denen ein Elektron aus der stabilen Ne-Schale herausgeholt werden mußte; sie sind durch eine Zickzacklinie von den übrigen Verbindungen abgetrennt. In Tabelle 13b sind zum Vergleich für die entsprechenden Elemente die Arbeiten zur Erzeugung der einzelnen Ionisierungsstufen verzeichnet, und man sieht, daß diese Arbeit besonders stark wächst, wenn nach Abtrennung der Valenzelektronen die Ne-Schale angegriffen werden soll. Da in

beiden Tabellen die Zickzacklinie an der gleichen Stelle liegt, kann man schließen, daß man NeF, NaF₂, MgF₃, AlF₄ deshalb nicht kennt, weil die chemischen Kräfte, im wesentlichen die Gitterenergien, nicht ausreichen, um die hohe Ablösearbeit für ein Elektron aus der stabilen Schale zu leisten, wohl aber, um alle außerhalb dieser Schale liegenden Elektronen abzulösen. Bei Al wird diese hohe Ablösearbeit leicht geleistet, weil hier an ein *dreifach* geladenes Kation drei Anionen angelagert werden, bei Ne reicht die Gitterenergie des [NeF], in dem nur *einfach* geladene Ionen vorliegen, jedoch bei weitem nicht zur Ionisierung des Neons aus. Um den Zusammenhang der Valenzstufe mit den energetischen Verhältnissen zu zeigen, sind sodann in Abb. 14 die Bildungswärmen einiger Chloride in Abhängigkeit von der Valenzzahl des gleichen Metallatoms aufgetragen. Man sieht z. B. die Werte für AlCl, AlCl₂, AlCl₃ mit der Valenzzahl des Al steigen, dann aber zum AlCl₄ stark absinken. Abb. 14 zeigt somit deutlich, weshalb die auf die Edelgase folgenden Metalle so entschieden ein-, zwei- und dreiwertig sind (Ziff. 18, Regel 3), daß man kaum andere Wertigkeitsstufen kennt. Es stellt sich nämlich diejenige Valenzstufe ein, bei der ein Maximum an Energie

Rechnungsergebnisse über Fluoride sind in Tabelle 13a enthalten, aus der man sieht, daß die Bildungswärmen derjenigen Verbindungen negativ sind, bei denen ein Elektron aus der stabilen Ne-Schale herausgeholt werden mußte; sie sind durch eine Zickzacklinie von den übrigen Verbindungen abgetrennt. In Tabelle 13b sind zum Vergleich für die entsprechenden Elemente die Arbeiten zur Erzeugung der einzelnen Ionisierungsstufen verzeichnet, und man sieht, daß diese Arbeit besonders stark wächst, wenn nach Abtrennung der Valenzelektronen die Ne-Schale angegriffen werden soll. Da in

frei wird. In dem gewählten Beispiel ist das gerade dort der Fall, wo sämtliche außerhalb einer stabilen Schale befindlichen Elektronen abgelöst sind, nicht mehr und nicht weniger; dies ist aber nicht ausnahmslos der Fall (vgl. unten Satz β).

Bei den Erdalkalihalogeniden ergeben die Rechnungen, wie die in Tabelle 14 zusammengestellten Bildungswärmen zeigen, für die Verbindungen mit einem Halogenatom deutlich positive Werte. Damit steht gut im Einklang, daß man CaCl, SrCl und BaCl tatsächlich als stark gefärbte Stoffe kennt¹, deren Farbe vermutlich mit dem noch vorhandenen leicht beweglichen Valenzelektron des Kations in Verbindung steht. Die berechneten Bildungswärmen lassen erwarten, daß auch andere Erdalkali-1-halogenide sowie Zn-1- und Cd-1-halogenide², ferner Dihalogenide des Al unter geeigneten Bedingungen existenzfähig sein könnten. Die von GUNTZ³ gemessenen Bildungswärmen der Erdalkalisubhalogenide, SrCl 106 kcal, BaCl 110 kcal, sind beträchtlich höher als die berechneten Werte der Tabelle 14. Diese Diskrepanz ist außer durch den Näherungscharakter der Rechnung wohl dadurch bedingt, daß bei diesen Verbindungen starke Deformationseffekte auftreten, so daß zu den für starre Ionenverbindungen berechneten Bildungswärmen noch die bereits erwähnten Deformationsenergien zu addieren sind.

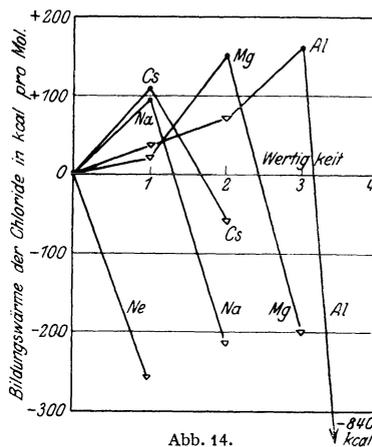


Abb. 14. Bildungswärmen von existierenden und hypothetischen Chloriden nach GRIMM und HERZFELD.

Tabelle 14. Bildungswärmen existierender und hypothetischer Verbindungen in kcal pro Mol.

Berechnete Daten sind in Kursivschrift gedruckt.

	F	F ₂	Cl	Cl ₂	Br	Br ₂	J	J ₂
Mg	55	264,3	18	151,0	10	129,2	-5	99,8
Ca	82	289,4	52	190,4	45	169,2	33	141
Sr	85	289,3	57	195,7	51	176,5	39	147,5
Ba	87	278,9	61	197,1	56	179,8	46	149,9
Zn	—	193	42	97,2	38	83,4	33	64,2
Cd	48	173,7 (aq)	30	93,2	27	82,6	20	63,8

Die obigen Ergebnisse wurden neuerdings von RABINOWITSCH und THILO⁴ bestätigt und erweitert. Die Rechenmethode dieser Autoren ist prinzipiell die gleiche wie die von GRIMM und HERZFELD; nur werden die Gitterenergien auf andere Weise geschätzt. Als neues Ergebnis dieser Arbeit folgt u. a. die Instabilität einwertiger Verbindungen der Übergangselemente im Gegensatz zu den zwei- und dreiwertigen Verbindungen dieser Elemente. Weitere Ergebnisse dieser Autoren werden bei dem Abschnitt über Übergänge und Grenzen zwischen verschiedenen Bindungsarten besprochen (Ziff. 48).

¹ F. HABER u. ST. TOLLOZKO, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 41, S. 407. 1904; L. WÖHLER u. G. RODEWALD, ebenda Bd. 61, S. 54. 1909; A. GUNTZ u. F. BENOIT, Bull. Soc. Chim. (4) Bd. 35, S. 709. 1924.

² Über die Möglichkeit der Existenz von Zn- und Cd-1-Halogeniden im Schmelzfluß vgl. G. v. HEVESY u. E. LÖWENSTEIN, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 187, S. 266. 1930.

³ A. GUNTZ u. F. BENOIT, l. c.

⁴ E. RABINOWITSCH u. E. THILO, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 6. S. 283. 1930.

Auf Grund eines größeren Zahlenmaterials über Bildungswärmen existierender und hypothetischer Verbindungen läßt sich zusammenfassend etwa folgendes sagen:

α) Im Einklang mit der Erfahrung berechnen sich für zahlreiche bisher vergeblich gesuchte Verbindungen mit unbekanntem Valenzstufen, wie Edelgas-halogenide, Erdalkalihalogenide usw., negative Bildungswärmen oder so kleine positive Bildungswärmen, daß Zerfall in bekannte Verbindungen stattfinden muß.

β) Bei Ionenverbindungen ist die Valenzzahl der Metalle dadurch bestimmt, wie viele Elektronen durch die „treibenden chemischen Kräfte“, das sind hauptsächlich die Gitterenergien, daneben auch die Elektronenaffinitäten, soweit sie positiv sind, abgetrennt werden können. Diese Zahl ist an den Periodenanfängen im allgemeinen deshalb identisch mit der Zahl geometrisch ausgezeichnete „Valenzelektronen“, weil die „chemischen Kräfte“ zum Angriff der Edelgas-schale nicht mehr ausreichen. Bei der 18-Schale des Cu^+ -Ions reichen jedoch diese Kräfte ausnahmsweise aus, auch eine „stabile“ Schale anzugreifen und Cu^{++} zu bilden.

γ) Wenn man eine Reihe von Verbindungen verschiedener Valenzstufen desselben Kations vergleicht, z. B. Mg^+ , Mg^{++} , Mg^{+++} . . . , dann zeigt die Rechnung, daß sich ein scharfes Maximum für die Bildungswärme derjenigen Verbindung ergibt, deren Kation gerade alle außerhalb einer stabilen Schale liegenden Elektronen abgegeben hat, in dem gewählten Beispiel also bei Mg^{++} . Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Erfahrung und läßt die Tatsache der Entschiedenheit der Wertigkeit der meisten an den Anfängen von Haupt- und Nebenreihen des periodischen Systems stehenden Elemente nun auch zahlenmäßig verstehen.

δ) In einer Reihe von Fällen sind Verbindungen mit „anomaler Wertigkeit“ zu erwarten, z. B. MgX , CaX , SrX , BaX , ZnX , CdX ($\text{X} = \text{F}$, Cl , Br , J), AlCl_2 , was in einigen Fällen durch die Erfahrung bestätigt wird.

ϵ) Die Periodizität der chemischen Eigenschaften, d. h. die mehrfache Wiederkehr ähnlicher Valenzverhältnisse im periodischen System der Elemente, hat ihren Grund nicht nur in der Wiederkehr außen ähnlicher Elektronen-anordnungen, sondern vornehmlich darin, daß die Ionisierungsarbeiten homologer Elemente mit steigender Größe der Atomrümpfe in ähnlicher Weise abnehmen wie die Gitterenergien, und daß dadurch die Bildungswärmen von gleicher Größenordnung bleiben.

ζ) Die Tatsache, daß die Mehrzahl aller Elemente Kationen liefert (Ziff. 18, Regel 1), beruht darauf, daß es nach Satz β nicht grundsätzlich auf die Erreichung von im BOHRschen Sinne abgeschlossenen Schalen mit ganz bestimmten Elektronenzahlen ankommt. Die Elemente geben vielmehr so viele Elektronen ab, als ihnen durch die „chemischen Kräfte“, das sind die Gitterenergien und in einigen Fällen auch die Elektronenaffinitäten der Anionen, entrissen werden können.

22. Die energetischen Verhältnisse bei den Anionen bildenden Elementen.

Anionen und Kationen zeigen (abgesehen vom entgegengesetzten Ladungssinn) eine Reihe von charakteristischen, in den folgenden Sätzen zusammengestellten Unterschieden:

η) Im Vergleich mit der Anzahl bekannter positiver Ionen ist die Zahl der negativ geladenen Atomionen sehr klein (Ziff. 18, Regel 2, vgl. auch Abb. 2). In Lösungen bzw. Kristallen kennt man nur H^- , F^- , Cl^- , Br^- , J^- ; O^{--} , S^{--} , Se^{--} , Te^{--} .

θ) Man kennt negative Atomionen nur mit Edelgaskonfiguration, also mit 2 und 8 A.El., nicht auch solche mit 18, $(18 + 2)$ oder einer anderen

A.El.-Zahl¹. Infolgedessen kennt man bei negativen Atomionen auch nicht mehrere Valenzstufen.

i) Bei gleichgebauten Anionen steigen Größe und Deformierbarkeit mit der Überschußladung, bei den entsprechenden Kationen fallen diese Größen.

κ) Die Bildung von Kationen aus Metallatomen erfordert stets Zufuhr von Energie, der Ionisierungsarbeit I. Die Bildung von Anionen dagegen erfolgt in *einigen* Fällen unter Abgabe von Energie, der Elektronenaffinität *E*.

In den Sätzen ϑ und κ kommt eine Besonderheit des Atombaues zum Ausdruck, die darin besteht, daß die eine (auch zwei?) Stelle vor einem Edelgas stehenden Atome die Edelgasschale wahrhaft „anstreben“, denn nur bei ihnen ist die Elektronenaffinität positiv. Für Cl, Br und J zeigten dies zuerst BORN², HABER³ und FAJANS⁴ mit Hilfe des BORNschen Kreisprozesses (Ziff. 20) und unter Einsetzung theoretischer Gitterenergiewerte; aus den neuesten Werten für die Gitterenergien (Tab. 12) berechneten J. E. MAYER und L. HELMHOLZ⁵ die folgenden Werte für die Elektronenaffinitäten (vgl. Artikel BORN und MAYER-GÖPPERT, Ziff. 44):

F	Cl	Br	J	
95,3	86,5	81,5	74,2	kcal/Mol (Fehlergrenze ± 3 kcal)

Ähnliche Werte leiteten von ANGERER und MÜLLER⁶ aus Messungen der Absorptionsspektren der Alkalihalogeniddämpfe ab; es stellte sich aber heraus, daß diese Spektren den *Molekülen* und nicht den Atomen zuzuschreiben seien⁷. Aus den direkt gemessenen Gitterenergien von KJ und CsJ (Kap. 4, Ziff. 44) berechnen sich für E_J die Werte 70,2 bzw. 71,7 kcal in befriedigender Übereinstimmung mit dem obigen Wert. PICCARDI⁸ fand jedoch nach einer direkten experimentellen Methode die Elektronenaffinitäten von Br und J beträchtlich höher, nämlich gleich 87 bzw. 82 kcal/Mol. Der *E*-Wert des Wasserstoffatoms, den man mit KASARNOWSKY⁹ sowie JOOS und HÜTTIG¹⁰ aus der auf verschiedene Weise geschätzten Gitterenergie von salzartigen Hydriden, wie LiH, NaH, CaH₂ usw., entnehmen kann, scheint erheblich kleiner zu sein als der der Halogenatome. KASARNOWSKY findet 0 ± 15 kcal. PAULING¹¹ berechnete modellmäßig $-1,85$ kcal. Rechnungen von HYLLERAAS¹² und von BETHE¹³ mit Hilfe der Wellenmechanik führten zu nahezu übereinstimmenden Ergebnissen, $+16$ bzw. $+17$ kcal.

Bei zwei- und mehrfach negativen Anionen müssen die *E*-Werte allgemein auf Grund folgender Betrachtungen¹⁴ kleiner sein als bei einwertigen und vielfach negativ werden. Ein neutrales F-Atom vermag seine unbesetzte *2p*-Bahn unter

¹ Vgl. jedoch H. G. GRIMM u. A. SOMMERFELD, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 49. 1926 Anm. über CuH und NiH₂.

² M. BORN, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 13, 679. 1919.

³ F. HABER, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 750. 1919.

⁴ K. FAJANS, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 539, 549, 709, 714. 1919.

⁵ J. E. MAYER u. L. HELMHOLZ, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 19. 1932.

⁶ E. v. ANGERER u. A. MÜLLER, Phys. ZS. Bd. 26, S. 643. 1925.

⁷ L. A. MÜLLER, Ann. d. Phys. (4) Bd. 82, S. 55. 1926.

⁸ G. PICCARDI, ZS. f. Phys. Bd. 42, S. 899. 1927.

⁹ J. KASARNOWSKY, ZS. f. Phys. Bd. 38, S. 12. 1926; Bd. 43, S. 512. 1927; ZS. f. anorg. Chem. Bd. 170, S. 311. 1928.

¹⁰ G. JOOS u. G. F. HÜTTIG, ZS. f. Elektrochem. Bd. 32, S. 201, 295. 1926.

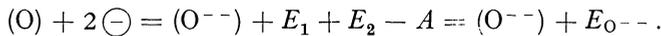
¹¹ L. PAULING, Phys. Rev. (2) Bd. 29, S. 285. 1927.

¹² E. A. HYLLERAAS, ZS. f. Phys. Bd. 54, S. 347. 1929; Bd. 60, S. 624. 1930; Bd. 63, S. 291. 1930.

¹³ H. BETHE, ZS. f. Phys. Bd. 57, S. 815. 1929. Vgl. auch P. STARODUBROWSKY, ebenda Bd. 65, S. 806. 1930.

¹⁴ H. G. GRIMM, ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 478. 1925; Diskussion S. 480.

Abgabe einer Elektronenaffinität E von rund 10^2 kcal zu besetzen. Ein O-Atom wird eine seiner zwei unbesetzten $2p$ -Bahnen ebenfalls unter Abgabe einer Energiemenge derselben Größenordnung wie E besetzen; bei dem Vorgang $O^- + \ominus = O^{--}$ dagegen hat man zunächst die Arbeit A für die Heranführung des Elektrons an das negative O^- -Ion zu leisten und gewinnt dann erst die bei Besetzung der freien $2p$ -Bahnen freiwerdende Energie E_2 . Vollständig muß man also schreiben

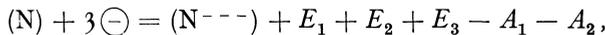


Überschlagsrechnungen lassen es als plausibel erscheinen, daß A und $(E_1 + E_2)$ einander so weit ausgleichen, daß die Elektronenaffinität $E_{O^{--}}$ des O-Atoms erheblich kleiner als die des F-Atoms und sogar negativ wird. Dementsprechend findet man für die Elektronenaffinität von O-Atomen aus Angaben von BORN und GERLACH¹ über $(E_{O^{--}} - D_O)$ und von verschiedenen Forschern über die Dissoziationswärme des O_2 -Moleküls $2D_O$ (vgl. Ziff. 33) den Wert -50 ± 40 .

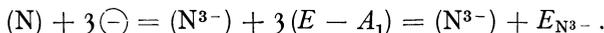
Später hat SENFTLEBEN² ähnliche Überlegungen angestellt; er macht auf Grund von mit REHREN ausgeführten Messungen wahrscheinlich, daß der Vorgang der Abtrennung eines H-Atoms aus der H_2O -Molekel eine Arbeit von höchstens 112 kcal erfordert³. Mit dieser Zahl sowie der auf Grund des Hydridverschiebungssatzes (Ziff. 27) gemachten Annahme $E_{OH} \approx E_{Cl}$, findet er dann unter Anwendung von Kreisprozessen (Ziff. 20) für unsere Gleichung folgende Zahlen: $E_1 = 76 + D_O$, $E_2 - A = -204$, woraus sich mit $D_O = 59$ die Elektronenaffinität $E_{O^{--}}$ zu -69 kcal ergibt.

Aus den mit der BORNschen Formel berechenbaren Gitterenergiewerten der Oxyde lassen sich mit Hilfe des BORNschen Kreisprozesses Werte für $E_{O^{--}}$ berechnen, die noch stärker negativ ausfallen; sie schwanken nämlich zwischen -150 und -210 kcal⁴. Aus den Gitterenergiewerten von Sulfiden berechnen sich Werte für $E_{S^{--}}$ von etwa -80 bis -100 kcal⁵.

Eine der obigen entsprechende Überlegung für das N-Atom ergibt



worin E_n die abgegebene Energie bei Aufnahme des n ten Elektrons, A_1 die Arbeit zur Heranführung des Elektrons gegen das einfach, A_2 die zur Heranführung gegen das zweifach geladene Ion bedeutet. In roher Annäherung darf man setzen: $E_1 \approx E_2 \approx E_3$, $A_2 \approx 2A_1$ und erhält



Da $A_1 \gg E$, wird $3(E - A_1)$, die Elektronenaffinität $E_{N^{3-}}$ stark negativ.

Eine Anzahl der bisher angegebenen Daten für Elektronenaffinitäten ist in Tabelle 15 verzeichnet und einigen Ionisierungsarbeiten von Metallen gegen-

Tabelle 15. Arbeit zur Erzeugung von Ionen aus Atomen in kcal pro Mol. (Zugeführte Arbeit wird hier negativ gerechnet.)

$C^{4-} \ll 0$	$N^{3-} \ll 0$	O^{2-} ca. -180	F^- $+95$	Na^+ -118	Mg^{2+} -520	Al^{3+} -1222
		S^{2-} ca. $-90?$	Cl^- $+86,5$	K^+ $-99,5$	Ca^{2+} -413	
← Arbeit zur Bildung negativer Ionen			Br^- $+81,5$	Rb^+ $-96,0$	Sr^{2+} -384	↑ Ionisierungsarbeit
			J^- $+74$	Cs^+ $-89,5$	Ba^{2+} -350	

¹ M. BORN u. W. GERLACH, ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 433. 1921.

² H. SENFTLEBEN u. I. REHREN, ZS. f. Phys. Bd. 37, S. 529. 1926; H. SENFTLEBEN, ebenda S. 539.

³ S. auch Fußnote 7 auf S. 1003.

⁴ Vgl. A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, S. 64. Leipzig 1931; J. E. MAYER u. M. McC. MALTBY, ZS. f. Phys. Bd. 75, S. 748. 1932; J. SHERMAN, Chem. Rev. Bd. 11, S. 145. 1932.

⁵ Da in den Sulfiden bereits starke Deformationseffekte vorliegen, sind diese E -Werte nur obere Grenzwerte, von welchen noch die Deformationsenergien abzuziehen wären (vgl. Ziff. 61).

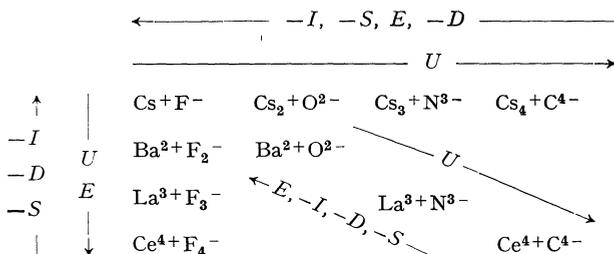
übergestellt, um die ganz verschiedenartigen energetischen Verhältnisse bei Anionen und Kationen hervortreten zu lassen. Die Tabelle erlaubt uns, die obigen Sätze α bis κ folgendermaßen zu ergänzen:

λ) Um aus Metallatomen Kationen zu erzeugen, ist stets mehr Energie erforderlich als zur Erzeugung von ebenso hoch geladenen Anionen aus Nichtmetallatomen.

μ) Bei Anionen wie bei Kationen nimmt die zur Erzeugung von Ionen aus Atomen zu leistende Arbeit mit der Höhe der Aufladung zu.

Das Auftreten *negativer* E -Werte ist natürlich dem Auftreten negativer I -Werte durchaus an die Seite zu stellen, so daß man von vornherein die Existenz z. B. von N^{3-} oder Pb^{4-} ebensogut erwarten könnte wie die der ebenso hoch geladenen, gleichgebauten und wohlbekannteren positiven Ionen, hier Al^{3+} oder Th^{4+} ; die bei der Verbindungsbildung auftretende Gitterenergie könnte ja die Arbeit zum Aufbau von N^{3-} aus N ebensogut liefern, wie sie die zum Abbau des Al zu Al^{3+} tatsächlich liefert. Man könnte sogar zunächst erwarten, daß hochgeladene Anionen im Gegensatz zur Erfahrung zahlreicher auftreten und leichter entstehen als die entsprechenden Kationen mit Edulgasschale, da ja nach Regel ζ die Arbeit zur Erzeugung der Anionen *kleiner* ist als die zur Herstellung der Kationen. Eine nähere Überlegung zeigt jedoch, daß es wahrscheinlich gerade die energetische „Bevorzugung“ der Anionen ist, welche die Existenz hochgeladener Kationen ermöglicht. Die energetischen Verhältnisse sind zwar mangels ausreichender Daten im einzelnen noch nicht zu erfassen, das folgende Schema (Tab. 16) zeigt jedoch deutlich den wesentlichen Unterschied zwischen Anionen und Kationen.

Tabelle 16. Schematischer Vergleich der energetischen Verhältnisse bei Anionen und Kationen.



Es bedeuten: U Gitterenergie, S Sublimationswärme des Metalls, I Ionisierungsenergie des Metalls, E Elektronenaffinität des Nichtmetallatoms, D Dissoziationsarbeit des Nichtmetallmoleküls. Die in dem Schema eingezeichneten Verbindungen denken wir uns zunächst aus starren Ionen aufgebaut, wie man sie in NaF und MgF_2 wirklich annehmen kann; durch die Pfeilrichtung wird angedeutet, in welcher Richtung bei der Verbindungsbildung die freiwerdenden Energien zunehmen. Die Pfeile zeigen dann, daß bei den „Salzreihen“ CsF bis CeF_4 die aufzuwendenden Arbeiten I , D und S nicht nur von den Gitterenergien, sondern auch von der Elektronenaffinität des Halogenatoms geliefert werden, daß dagegen in den beiden anderen Reihen Cs_2O bzw. BaO ab *negativ* werden, so daß die Gitterenergien nunmehr *allein* als Energielieferanten auftreten. Die positiven E_F -Werte ermöglichen also die Bildung hochgeladener Kationen wie Ce^{4+} oder Th^{4+} ; die Bildung entsprechender Anionen wie C^{4-} oder Pb^{4-} ist jedoch wahrscheinlich nicht möglich, da der die Gitterenergie unterstützende Energielieferant fehlt. Dem CeF_4 würde Cs_4C entsprechen; in letzterem er-

fordert aber die Bildung *beider* Ionen Arbeit, so daß die Bildungswärme einer solchen Verbindung negativ werden dürfte, solange man sie sich ideal polar aufgebaut denkt. Die obenerwähnte energetische „Bevorzugung“ der Anionen ist somit nur eine scheinbare, da sich bei der Bilanz über alle bei der Verbindungsbildung auftretenden Energiegrößen in Wahrheit eine „Bevorzugung“ der Kationen ergibt.

Zu diesem Grunde für die geringe Anionenanzahl (Regel α) tritt nun noch ein zweiter, der ihren Existenzbereich weiter verkleinert; er liegt in der großen Deformierbarkeit der Anionen (Regel γ). Wenn sich in der Reihe CsF bis CeF_4 unseres Schemas oder in analogen Reihen die Ionen deformieren, dann wird der Ionenzustand in vielen Fällen nicht aufgehoben, da man drei- und vierfach geladene Kationen nachweisen kann. In den anderen beiden Verbindungsreihen des Schemas dagegen deuten viele Tatsachen darauf, daß die hohe Deformierbarkeit des N^{3-} - und C^{4-} -Ions sowie der entsprechenden Homologen zur völligen Aufgabe der Ionenbindung und zum Übergang in einen homöopolaren Bindungstypus führt. Man wird deshalb etwa zwischen Cs_2O und Cs_3N sowie zwischen BaO und LaN (oder zwischen LaN und CeC) eine Grenze zwischen hetero- und homöopolar gebauten Verbindungen zu ziehen haben (vgl. Ziff. 32 u. 41 ff.).

Zusammenfassend läßt sich feststellen: Die Zahl der Kationen vom Edelgas-typus ist größer als die Zahl der entsprechenden Anionen, erstens, weil die energetischen Verhältnisse im ganzen genommen für die Kationenbildung günstiger liegen und zweitens, weil die mit wachsender Ladung immer größer werdende Deformierbarkeit der Anionen diese stärker zum Verlassen des Ionenzustandes zwingt.

d) Das Wesen von Bindung und Wertigkeit bei Stoffen mit Atombindung (homöopolarer Bindung).

23. Allgemeines. Die Verbindungen, bei denen man kein Anzeichen dafür hat, daß sie aus Ionen aufgebaut sind, werden — mit Ausnahme der Metalle (Ziff. 34 ff.) — im folgenden im Gegensatz zu den *Ionenverbindungen* mit J. FRANCK¹ als *Atomverbindungen*, die in ihnen vorliegende Bindungsart als *Atombindung* oder auch als *homöopolare* Bindung bezeichnet². Die letztgenannte Bezeichnungswiese, die neuerdings auch von LONDON und anderen angewandt wird, stammt von ABEGG und KOSSEL. DUMAS und NERNST bezeichneten diese Bindungsart als *unitarisch*; daneben sind ferner noch die Bezeichnungen *Valenzbindung* und *echte chemische Bindung* im Gebrauch.

Wie in Ziff. 16 gezeigt wurde, treten unter den festen Stoffen zwei Arten von Atomverbindungen auf, und zwar:

α) *Die in sich abgeschlossenen Atommoleküle*³, das sind die Verbindungen, welche die Atome der eine bis etwa vier (beim Bor fünf) Stellen vor einem Edelgas stehenden Elemente miteinander eingehen können, z. B. H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , CO , NO , SiCl_4 , JCl , $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ und fast alle organischen Verbindungen. Bei diesen Verbindungen sind innermolekulare und zwischenmolekulare Kräfte erheblich verschieden, sie bilden Molekülgitter, sind relativ flüchtig und leiten den elektrischen Strom im allgemeinen nicht.

¹ J. FRANCK, H. KUHN u. G. ROLLEFSON, ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 155. 1927.

² Die in der 1. Aufl. ds. Handb. und auch sonst vielfach in der Literatur gebrauchte Bezeichnung dieser Bindung als *unpolar* oder *nichtpolar* wurde verlassen, weil sie zu Mißverständnissen führt. In der physikalischen und neuerdings auch häufig in der chemischen Literatur werden nämlich Stoffe wie HCl , H_2O usw. wegen ihres permanenten Dipolmomentes als „polar“ bezeichnet, obgleich die Bindungsart innerhalb der Molekel „homöopolar“ ist.

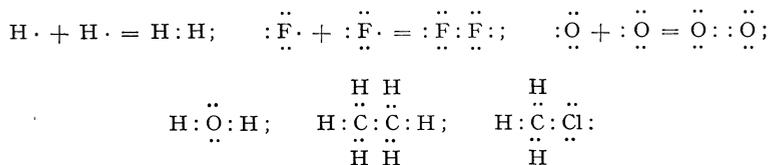
³ In der 1. Aufl. „Nichtmetallmoleküle“ genannt.

β) Die *diamantartigen Stoffe*, das sind Verbindungen der Atome, die vier Stellen vor einem Edelgas stehen, z. B. [C], [Si], [CSi], [Ge], [Sn], ferner bestimmte Verbindungen der Nachbarn dieser Elemente, z. B. [AlN], [ZnS], [AgJ], wahrscheinlich auch [SiO₂], [Al₂O₃], [Si₃N₄], [P₃N₅] u. a. Diese Verbindungen bilden Atomgitter, sind meistens schwer flüchtig, vielfach hart; ein Teil leitet den elektrischen Strom nicht.

Wir werden in den folgenden Ziffern zunächst kurz auf die quantenmechanische Erklärung der Valenzzahlen von Atomverbindungen eingehen, um dann die schon früher von LEWIS, LANGMUIR u. a. entwickelten Vorstellungen, die für kompliziertere Moleküle heute noch von Wert sind, zu besprechen. Es folgt dann die speziellere Besprechung der Atommoleküle und der diamantartigen Stoffe. Bei den Atommolekülen beschränken wir uns in diesem Abschnitt auf die innermolekulare Bindung; die den Zusammenhalt des Kristalls bei diesen Stoffen bewirkenden zwischenmolekularen Kräfte sind einem späteren Abschnitt vorbehalten (Ziff. 38, 39).

24. Das Wesen der Atombindung. Angeregt durch die Erfolge der BOHRschen Theorie bei der Aufklärung der physikalischen Eigenschaften der Atome und des Mechanismus der Ionenbindung, versuchten in erster Linie G. N. LEWIS¹, weiterhin auch LANGMUIR, KNORR u. a., die Vorstellungen dieser Theorie auch zur Aufklärung der homöopolaren Bindung heranzuziehen.

LEWIS ging aus von der Feststellung, daß fast sämtliche Atomverbindungen eine geradzahlige Summe der äußeren Elektronen haben, z. B. CO₂ = 4 + 6 + 6 = 16; N₂O = 5 + 5 + 6 = 16; CH₄ = 4 + 4 = 8 usw., und daß die wenigen Ausnahmen von dieser Regel, z. B. NO mit 11, NO₂ mit 17, ClO₂ mit 19, (C₄H₄)₃C mit 91 Elektronen, Verbindungen von besonders ungesättigtem Charakter sind, die Paramagnetismus und, mit Ausnahme von NO, auch Farbe zeigen. Er schloß daraus, daß die Bildung von *Elektronenpaaren* von großer Bedeutung sei, und daß jede Strichvalenz des Chemikers, also jede Atombindung, durch ein beiden Atomen gemeinsames Elektronenpaar bewirkt wird. Unter Kennzeichnung jedes Elektrons durch einen Punkt kam er so zu den Formeln:



Die Bedeutung der Zweiergruppen wurde später durch die Arbeiten von W. PAULI, von LONDON und HEITLER u. a. bestätigt. Wir brauchen uns daher nicht mit den Deutungsversuchen auf Grund des BOHRschen Atommodells zu beschäftigen, sondern können gleich auf die erfolgreichere wellenmechanische Deutung eingehen und uns dabei sehr kurz fassen, da diese Theorie ja in Kap. 4 des 1. Halbbandes von F. HUND behandelt wird.

Durch die mathematische Analyse mit Hilfe der SCHRÖDINGERSchen Wellengleichung konnten HEITLER und LONDON² die Wechselwirkungsenergie zweier neutraler Atome in zwei Komponenten zerlegen, nämlich 1. die COULOMBSche Energie, die stets Anziehung bewirkt, und 2. die weit stärkere „Austauschenergie“, die zu Anziehung oder Abstoßung führen kann, und die daher für

¹ G. N. LEWIS, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle, 1923. Deutsche Übersetzung Braunschweig 1928.

² W. HEITLER u. F. LONDON, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 455. 1927.

das Eingehen der Bindung maßgebend ist. LONDON¹ übertrug nun das PAULISCHE Eindeutigkeitsprinzip² vom Atom auf das Molekül und postulierte, daß Anziehung infolge der Austauschenergie stattfindet, wenn 1. je ein freies nichtgepaartes Elektron in beiden Atomsystemen vorhanden ist, 2. diese beiden Elektronen entgegengesetzten Drall (Spin) besitzen. Die beiden Elektronen des so entstehenden, die Bindung bewirkenden Elektronenpaares besitzen — bezogen auf das Termschema des Moleküls — drei gleiche Quantenzahlen; die vierte Quantenzahl ist jedoch gemäß dem Eindeutigkeitsprinzip verschieden, da die Drallrichtung entgegengesetzt ist. Es ist bemerkenswert, daß LEWIS schon 1923 eine ähnliche Vorstellung über das Bindungselektronenpaar vorschlug, indem er annahm, daß die Bildung von Elektronenpaaren unter Aufhebung der magnetischen Momente der Elektronen vor sich gehe. Damit hat er die Bedeutung des Elektronendralls vorausgeahnt, auf dem nach LONDON „die homöopolare Chemie beruht“.

Die homöopolare Valenzzahl ist nach der obigen Definition gleich der Anzahl „freier“, d. h. nichtgepaarter Elektronen. Tabelle 17 zeigt nun für die Elemente der ersten drei Perioden³ alle die Zustände aufgeführt, die sich durch „Aufspaltung“ der Elektronenpaare mit höchstem n ergeben⁴. Die Zahl der Einsen in der Elektronenbesetzung eines Zustands, die um 1 kleiner ist als die Multiplizität des betreffenden Atomzustandes, gibt nun nach LONDON die homöopolare Valenzzahl an. Mit Hilfe der Tabelle 17 läßt sich nach LONDON ein großer Teil der Erfahrungstatsachen über die homöopolare Wertigkeit im Zusammenhang mit dem spektroskopischen Verhalten der Elemente verstehen, wie im folgenden gezeigt werden soll.

8. Gruppe: Edelgase. Dem Grundzustand entspricht die Nullwertigkeit dieser Stoffe. Das Eingehen homöopolarer Valenzen bei Ar würde offenbar die Aufwendung sehr hoher Anregungsenergien erfordern⁵.

7. Gruppe. Dem Grundzustand entspricht die Einwertigkeit dieser Elemente. Bei F ist dies der einzig mögliche Zustand; tatsächlich tritt F nur einwertig auf. Bei Cl, Br, J besteht die Möglichkeit, durch Aufspaltung zu drei-, fünf- und siebenwertigen Zuständen zu gelangen; man kennt alle diese Zustände, z. B. im HClO₂, HClO₃, HClO₄ bzw. deren Salzen; nur vom siebenwertigen Br ist kein Beispiel bekannt. Zwei-, Vier- und Sechswertigkeit erscheint nach der Tabelle ausgeschlossen; man kennt zwar ClO₂, aber diese Verbindung ist paramagnetisch und äußerst labil; es steht daher im Einklang mit ihren Eigenschaften, wenn man ihr ein freies, nichtgepaartes Elektron zuschreibt.

¹ F. LONDON, ZS. f. Phys. Bd. 46, S. 455. 1928; Naturwissensch. Bd. 17, S. 516. 1929.

² Vgl. ds. Handb. Bd. IV, Kap. 5, Ziff. 16; Bd. XXI, Kap. 5, Ziff. 26; Bd. XXIII, Kap. 1, Ziff. 47.

³ Bei den Elementen der höheren Perioden sind die Verhältnisse ähnlich wie bei der 2. Periode.

⁴ Aufspaltungen, die so weit gehen, daß die Elektronen zum Teil auf ein höheres n „gehoben“ werden müßten, also etwa bei O die Aufspaltungen

n	1	2			3									
l	0	0	1		0	1			2					
m	0	0	-1	0	1	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2
	2	2	1	1	1	1								
	2	1	1	1	1	1	1							

können im allgemeinen wegen der hohen Anregungsenergien unberücksichtigt bleiben. Vgl. aber die Bemerkung bei N₂O₅!

⁵ Über die mögliche Existenz von Edalgashalogeniden vgl. Ziff. 21.

6. Gruppe. Der Grundzustand ist *nicht* der aus Tabelle 17 ableitbare nullwertige, dem spektroskopisch ein Singulett entsprechen würde, sondern ein

Tabelle 17. Quantenmechanische Erklärung der homöopolaren Valenzzahlen.

Element	Homöopolare Wertigkeit	Quantenzahlen ¹																			
		<i>n</i>	1	2			3														
		<i>l</i>	0	0	1	0	1	2													
		<i>m</i>	0	0	-1 0 1	0	-1 0 1	-2 -1 0 1 2													
Optischer Term	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>p</i>			<i>s</i>	<i>p</i>			<i>d</i>											
H	1		1																		
He	0		2																		
Li	1		2	1																	
Be	0		2	2																	
	2		2	1	1																
B	1		2	2	1																
	3		2	1	1	1															
C	0		2	2	2																
	2		2	2	1	1															
	4		2	1	1	1	1														
N	1		2	2	2	1															
	3		2	2	1	1	1														
O	0		2	2	2	2															
	2		2	2	2	1	1														
F	1		2	2	2	2	1														
Ne	0		2	2	2	2	2														
Na	1		2	2	2	2	2	1													
Mg	0		2	2	2	2	2	2													
	2		2	2	2	2	2	1	1												
Al	1		2	2	2	2	2	2	1												
	3		2	2	2	2	2	1	1	1											
Si	0		2	2	2	2	2	2	2												
	2		2	2	2	2	2	2	1	1											
	4		2	2	2	2	2	1	1	1	1										
P	1		2	2	2	2	2	2	2	1											
	3		2	2	2	2	2	2	1	1	1										
	5		2	2	2	2	2	1	1	1	1	1									
S	0		2	2	2	2	2	2	2	2											
	2		2	2	2	2	2	2	2	1	1										
	4		2	2	2	2	2	2	1	1	1	1									
	6		2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1								
Cl	1		2	2	2	2	2	2	2	2	1										
	3		2	2	2	2	2	2	2	1	1	1									
	5		2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1								
	7		2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1							
Ar	0		2	2	2	2	2	2	2	2	2										
	2		2	2	2	2	2	2	2	2	1										
	4		2	2	2	2	2	2	2	1	1	1									
	6		2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1								
	8		2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1							

¹ *n* = Hauptquantenzahl, *l* = Nebenquantenzahl = (*k* - 1), *m* = Magnetische Quantenzahl.

Tripletterm, dem die Zweiwertigkeit von O, S, Se, Te zuzuordnen ist. Bei O ergibt Tabelle 17 keine weitere Möglichkeit, während bei S und Homologen auch noch Vier- und Sechswertigkeit zu erwarten ist, was völlig mit der Erfahrung übereinstimmt; Beispiele sind $\overset{\text{IV}}{\text{SO}}_2$, $\overset{\text{VI}}{\text{SO}}_3$, $\overset{\text{IV}}{\text{SCL}}_4$, $\overset{\text{VI}}{\text{SF}}_6$ usw.

5. *Gruppe.* Theoretische Berechnungen lassen auch hier nicht den einwertigen, sondern den dreiwertigen Zustand (Quartett) als Grundzustand erwarten. Tatsächlich sind auch einwertige Verbindungen dieser Elemente nicht bekannt, dagegen kennt man in Übereinstimmung mit der Tabelle dreiwertigen Stickstoff sowie drei- und fünfwertiges As, Sb, Bi. — NO und — NO₂ sind wie — ClO₂ als paramagnetische Radikale mit je einem ungepaarten Elektron aufzufassen. Die Fünfwertigkeit des N im N₂O₅ ist aus der Tabelle nicht abzuleiten; möglicherweise ist hier ausnahmsweise eine weitere Spaltung unter Besetzung einer 3s-Bahn energetisch möglich. Die Ammoniumverbindungen dagegen sind nicht als fünfwertig zu bezeichnen, da hier zwischen dem Kation (NH₄)⁺ bzw. (NR₄)⁺ und dem Anion Ionenbindung herrscht¹.

4. *Gruppe.* Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Fällen nimmt hier das leichteste Element C keine Sonderstellung ein. Als Grundzustand ist der zweiwertige anzusehen, der im Falle des C vielleicht bei CO*, bei den anderen Elementen dieser Gruppe bei SiS**, GeO**, SnO**, SnCl₂** usw. realisiert ist. Das Vorherrschen der Vierwertigkeit ist der äußerst symmetrischen „edelgasähnlichen“ Anordnung dieses Zustands zuzuschreiben, die ja auch von N unter Bildung von (NH₄)⁺ angestrebt wird.

3. *Gruppe.* Die zu erwartende Einwertigkeit ist nicht bekannt (Grundzustand Quartett?). Die homöopolare Valenzzahl 3 liegt im BCl₃, AlCl₃ u. a. Verbindungen vor.

2. und 1. *Gruppe.* Die nach der Tabelle 17 zu erwartenden homöopolaren Valenzzahlen 2 bzw. 1 liegen in den Azetylazetonaten Be(C₅H₇O₂)₂, Na(C₅H₇O₂) usw. vor. Die meisten anderen Verbindungen dieser Elemente sind Ionenverbindungen.

Wie diese kurze Übersicht zeigt, vermögen wir mit Hilfe der neuen Anschauungen eine große Anzahl von Eigentümlichkeiten der nichtpolaren Bindungszahlen wenigstens qualitativ zu verstehen. Die früheren Anschauungen konnten dies nicht leisten; Versuche, mit Hilfe der MAIN SMITH-STONERSchen Untergruppeneinteilung den Valenzwechsel zu erklären, führten nur teilweise zum Erfolg². Prinzipiell ist jetzt auch der Weg zum quantitativen Verständnis der Atombindung gegeben; doch sind bis jetzt nur die einfachsten Fälle berechenbar. Viele Fragen der Valenzlehre bleiben daher vorläufig noch ungeklärt. So gibt z. B. die LONDON-HEITLERSche Theorie keine Antwort auf die Frage, warum die höheren Wertigkeitsstufen nur gegen Sauerstoff und Halogene und nicht auch gegen Wasserstoff betätigt werden; sie vermag also die Regel von ABEGG und BODLÄNDER (Ziff. 18) noch nicht zu erklären.

Außer der LONDON-HEITLERSchen „Spinvalenz“ treten möglicherweise noch andere homöopolare Valenzen auf. Z. B. nehmen HEITLER³ und E. HÜCKEL⁴ in der O₂-Molekel neben einer gewöhnlichen Spinvalenz eine besondere *l*-Valenz

¹ Über den Energiegewinn bei der Bildung von (NH₄)⁺ aus NH₃ und H⁺ vgl. Ziff. 27.

* Vgl. aber Ziff. 26, wo gezeigt wird, daß CO wahrscheinlich mit 3facher Bindung zu formulieren ist.

** Diese Verbindungen sind vielleicht auch als Ionenverbindungen aufzufassen.

² Vgl. H. G. GRIMM u. A. SOMMERFELD, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 36. 1926, sowie die 1. Aufl. dieses Artikels, Ziff. 21—24.

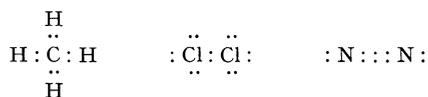
³ W. HEITLER, Naturwissensch. Bd. 17, S. 547. 1929; Phys. ZS. Bd. 30, S. 713. 1929.

⁴ E. HÜCKEL, ZS. f. Phys. Bd. 60, S. 423. 1930.

an, die auf der Absättigung der Bahnimpulsmomente der Elektronen beruht, während der Drallsinn in diesem Fall gleichgerichtet ist (Paramagnetismus der O_2 -Molekel; vgl. Ziff. 93).

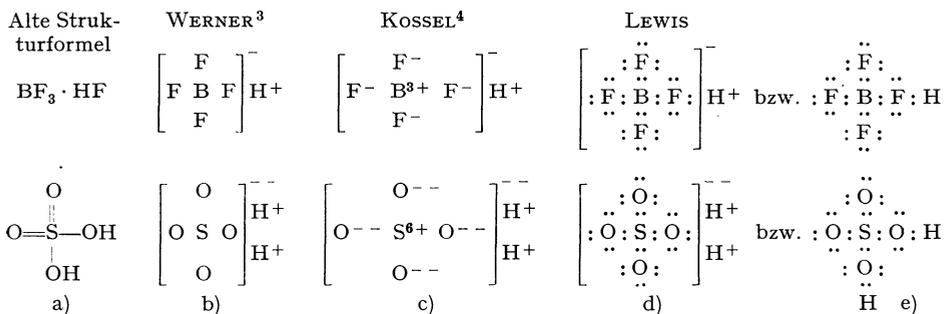
Über weitere Arbeiten zur quantenmechanischen Deutung der Valenz vgl. Kap. 4 des 1. Halbbandes.

25. Die Oktett-Theorie. Wie soeben erwähnt wurde, ermöglicht die Wellenmechanik nur in einfacheren Fällen ein Verständnis von Bindung und Wertigkeit. Es ist daher von Wert, hier auch einige ältere Anschauungen zu besprechen, die mehr qualitativer Art sind, sich jedoch als brauchbare und anschauliche Arbeitshypothesen erwiesen haben. Unter diesen spielt eine besondere Rolle die sog. Oktett-Theorie von LEWIS¹. LEWIS nahm an, daß in den Atommolekülen nicht nur die in der vorhergehenden Ziffer besprochene Tendenz zur Bildung von Elektronenpaaren bestehe, sondern daß auch die Bildung von Achtergruppen von Elektronen angestrebt werde. Die folgenden Elektronenformeln in der LEWISSchen Schreibweise:



zeigen, daß die homöopolar gebundenen Atome tatsächlich vielfach mit acht Elektronen in Beziehung stehen außer H, das natürlich nur mit zwei Elektronen in Beziehung stehen kann².

Die Theorie der „Achtergruppen“ oder „Oktetts“ vermag mit ihren Formeln in einer Reihe von Fällen die Tatsachen befriedigender wiederzugeben, als dies bei der üblichen Schreibweise mit Valenzstrichen geschieht. Von Interesse ist z. B. die Formulierung von Sauerstoff- und Halogenosäuren:



Die Strukturtheorie formuliert HBF_4 und H_2SO_4 nach Formel a), in der HBF_4 als Molekülverbindung, H_2SO_4 als Verbindung des sechswertigen Schwefels mit doppelt gebundenen Sauerstoffatomen erscheint. WERNER³ brachte die Analogie dieser Verbindungen dadurch zum Ausdruck, daß er nach b) formulierte; um ein Zentralatom gruppieren sich in erster „Sphäre“ je vier Halogen- bzw. O-Atome; es entsteht ein Komplex, der in zweiter Sphäre H bindet; an die Stelle der Valenzzahlen drei für Bor und sechs für Schwefel tritt hier die Koordinationszahl (vgl. Ziff. 51) vier für beide Verbindungen. KOSSEL⁴ übernahm die Schreibweise von WERNER, fügte aber die Aussage hinzu, daß es elektrostatische Kräfte

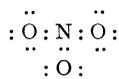
¹ G. N. LEWIS, l. c.

² Richtiger wäre daher die Bezeichnung „Edelgaskonfigurations-Theorie“ statt Oktett-Theorie, da dann auch der Fall des H (He-Konfiguration) mit einbezogen wäre.

³ A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1905.

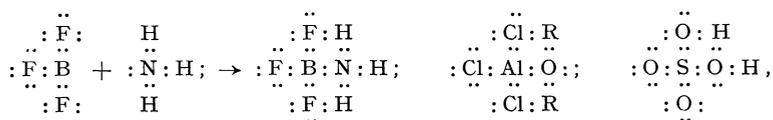
⁴ W. KOSSEL, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 229. 1916.

seien, welche die Teile des Komplexes zusammenhalten und die Aufladung des gesamten Ions bedingen, wie dies Formel c) zeigt. Die KOSSELSche Auffassung ist bis jetzt nicht endgültig widerlegt worden; die Berücksichtigung der Deformationserscheinungen und der energetischen Verhältnisse macht es jedoch unwahrscheinlich, daß in den Komplexen SO_4^{--} und BF_4^- ionogene Bindung vorliegt (vgl. Ziff. 42, 50, 51). LEWIS formuliert nun nach d) bzw. e); bei seiner Schreibweise sind Halogen- und Sauerstoffatome ganz gleichartig mit je einem Elektronenpaar an das Zentralatom geknüpft. Er verbindet somit die WERNERSche Auffassung mit einer genaueren Vorstellung über die Art der innerkomplexen Verbindung. In entsprechender Weise lassen sich alle anderen Sauerstoffsäurereste vom Typus MO_4^{n-} befriedigend mit „einfach“ gebundenem Sauerstoff formulieren¹. Man hat hierbei zu beachten, daß bei dieser Formulierung die durch Elektronenpaare gebundenen O-Atome dadurch eine Art Aufladung erhalten, daß ihr Atomkern von zwei Elektronen „besucht“ wird, die teils vom Wasserstoff-, teils vom Zentralatom stammen². Da diese Bindung also einesteils durch ein Elektronendublett, andernteils durch eine Art Aufladung zustande kommt, wurde sie von SUGDEN³ als „semipolare Doppelbindung“ bezeichnet. Daß in Komplexionen, die wahrscheinlich aus unpolar gebundenen Atomen aufgebaut sind, wie z. B. im $(\text{NO}_3)^-$ -Ion

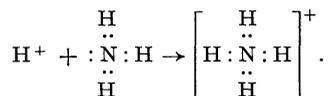


tatsächlich durch verschiedene Aufladung ausgezeichnete Stellen auftreten, konnte SCHEIBE⁴ aus der Beeinflußbarkeit des Absorptionsspektrums durch verschieden geladene Fremdionen schließen.

In den besprochenen Fällen, außer bei NO_3^- , stehen die Zentralatome mit *acht* Elektronen in Beziehung. In anderen wichtigen Fällen wird diese Zahl jedoch nicht erreicht oder auch überschritten. So lassen sich Halogenide dreiwertiger und Oxyde sechswertiger Elemente, wie BF_3 , AlCl_3 , SO_3 , nur mit sechs Elektronen am Zentralatom formulieren, wenn man bei ihnen nichtpolare Bindung annimmt; immerhin läßt sich hier aus der Fähigkeit zur Addition bestimmter Moleküle noch ein „Bestreben“ zur Bildung eines „Oktetts“ ableiten. So addiert z. B. BF_3 Ammoniak, AlCl_3 Äther, SO_3 Wasser. Hierbei sind die addierten Molekeln solche



welche „einsame“ Elektronenpaare haben, d. h. Paare, die *nicht* zu anderen Atomkernen in Beziehung stehen. Mit der Betätigung derartiger Elektronenpaare kann man auch z. B. die Aufnahme von H^+ durch NH_3 in Zusammenhang bringen: der H^+ -Kern strebt eine „Zweierschale“, das NH_3 eine Verkettung seines einzigen einsamen Elektronenpaares mit einem anderen Kern an



¹ Vgl. auch H. REMY, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 116, S. 255. 1921.

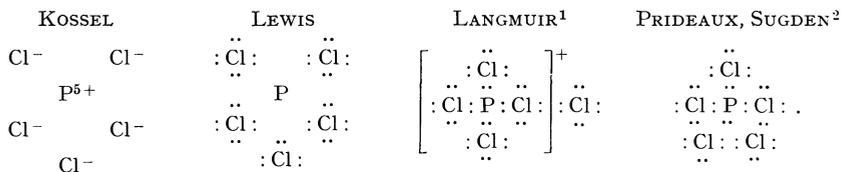
² C. A. KNORR, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 129, S. 109. 1923; T. M. LOWRY, Trans Faraday. Soc. Bd. 18, S. 285. 1923; Journ. chem. soc. Bd. 123, S. 822. 1923.

³ S. SUGDEN, I. B. REED u. H. WILKINS, Journ. chem. soc. Bd. 127, S. 1525. 1925.

⁴ G. SCHEIBE, Chem. Ber. Bd. 59, S. 1321. 1926.

Hier wird also das Bestreben zur „koordinativen Sättigung“, zur Erreichung der Koordinationszahl 4, formal auf das Bestreben zur Erreichung bestimmter Elektronenzahlen zurückgeführt. In einem Teil der soeben besprochenen Verbindungen liegen zwei Arten von chemischer Bindung, Ionen- und Atombindung, vor. Sie werden daher noch ausführlicher bei den Stoffen mit verschiedenen Bindungsarten behandelt werden (Ziff. 50, 51).

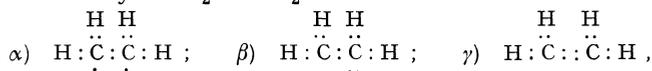
Vom Standpunkt der Oktett-Theorie bereitet besondere Schwierigkeiten die Formulierung von Verbindungen eines Zentralatoms mit mehr als vier Atomen, z. B. von PCl_5 , SF_6 und aller Komplexverbindungen, in denen eine höhere Koordinationszahl als 4 auftritt. Hier kann z. B. formuliert werden



Die KOSSELSche Formulierung führt zu Ionen mit Edelgasschalen, sie ist aber mit den optischen Verhältnissen (Ziff. 14 u. 42) sowie mit den Leitfähigkeitsverhältnissen (Ziff. 42) schwer in Einklang zu bringen; die LEWISSche Formulierung enthält die Schwierigkeit, daß das P-Atom mit 10, in SF_6 das S-Atom sogar mit 12 Elektronen in Beziehung stehen, die sonst ausgezeichnete Zahl 8 also überschritten werden soll; gegen die Formulierung von LANGMUIR sind dieselben Einwände zu erheben wie gegen die von KOSSEL. Die Formulierung von PRIDEAUX und SUGDEN mit zwei Einelektronenbindungen ließe große Reaktionsfähigkeit erwarten, was insbesondere bei dem analogen Fall SF_6 mit den Tatsachen im Widerspruch steht; auch das Fehlen von Paramagnetismus (Ziff. 93) spricht gegen diese Formulierung.

Ähnliche Schwierigkeiten wie bei PCl_5 und ähnlichen Molekülen treten bei den Komplexverbindungen mit höheren Koordinationszahlen als 4 auf. Wie später gezeigt werden soll, ist die plausibelste Annahme, daß die Achterzahl in diesen Stoffen überschritten wird. Übrigens hielt LEWIS³ selbst die Achterregel für weit weniger wichtig als die „Zweierregel“, die Tendenz zur Bildung von Elektronenpaaren.

Auch die in der organischen Chemie auf Grund des KÉKULÉschen Postulates der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs angenommenen doppelten und dreifachen Bindungen können durch die Berücksichtigung der Elektronenzahlen einstweilen nicht mit einer bestimmten physikalischen Bedeutung verknüpft werden. LEWIS schreibt z. B. für Äthylen $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$



Formeln, in denen der „ungesättigte“ Charakter in α) durch zwei nichtgepaarte Einzelelektronen, in β) durch ein C-Atom mit einem fehlenden Elektronenpaar, in γ) ebenso wie in der Strukturformel der Chemiker durch eine Doppelbindung ausgedrückt wird, bei der jeder Valenzstrich durch ein Elektronenpaar ersetzt ist. Eine Entscheidung für eine der Formeln kann noch nicht getroffen werden. E. HÜCKEL⁴ nimmt in der C=C- und C=O-Bindung neben einer gewöhnlichen Spinvalenz noch eine andersartige Valenzbindung an, die auch von der in der O_2 -Molekel angenommenen „Impulsvalenz“ (Ziff. 24) verschieden sein soll.

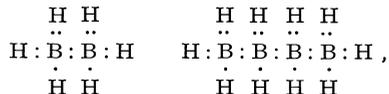
¹ I. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 41, S. 949. 1919.

² E. B. R. PRIDEAUX, Chem. and Ind. Bd. 42, S. 672. 1923; S. SUGDEN, Journ. chem. soc. London 1927, S. 1173.

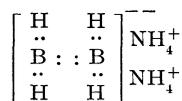
³ G. N. LEWIS, l. c. S. 99.

⁴ E. HÜCKEL, ZS. f. Phys. Bd. 60, S. 423. 1930.

Besondere Schwierigkeiten ergeben sich sodann bei den namentlich von STOCK und Mitarbeitern¹ erforschten interessanten Borwasserstoffen, z. B. B_2H_6 , B_4H_{10} . Von den vielfachen Vorschlägen² zur Formulierung dieser Stoffe können hier nur wenige erwähnt werden. Für eine zuerst von MAIN SMITH³ vorgeschlagene Formulierung mit Einelektronenbindung, z. B.

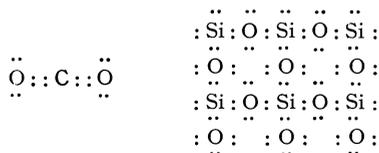


führt PAULING⁴ neuerdings quantenmechanische Argumente an. Zu einer anderen Auffassung auf Grund der Quantenmechanik kommt HERZBERG⁵, nach welchem die B_2H_6 -Molekel in Analogie zur O_2 -Molekel zu setzen ist. Nach WIBERG⁶ sind im B_2H_6 zwei H-Atome durch ein *gemeinsames* Elektronenpaar an die *beiden* B-Atome gebunden; das Additionsprodukt von NH_3 an B_2H_6 soll als *Salz*



zu formulieren sein.

Auf Grund der vorhandenen Tatsachen nimmt LEWIS weiter an, daß im allgemeinen Mehrfachbindungen nur bei Elementen der zweiten Periode, bei C, N, O, auftreten können. Er formuliert dementsprechend CO_2 und SiO_2 in ganz verschiedener Weise und bringt dadurch den großen Eigenschaftssprung zwischen den Gasmolekülen CO_2 und dem harten, hochschmelzenden, Riesenmoleküle bildenden Stoff $[SiO_2]$ klar zum Ausdruck. Bei der üblichen Schreibweise $O=C=O$ und $O=Si=O$ bleibt dieser Unterschied ganz unberücksichtigt.



26. Isostere Moleküle. LANGMUIR⁷ hat die Vorstellungen von LEWIS übernommen und eine Reihe von qualitativen Bildern, bei denen die Moleküle aus „Elektronenkuben“ aufgebaut gedacht sind, entworfen. Als bemerkenswertes Ergebnis dieser Überlegungen von LANGMUIR, das unabhängig davon ist, wie weit sich seine spezielleren Vorstellungen der Wirklichkeit nähern, ist hervorzuheben, daß er die große Ähnlichkeit der physikalischen Konstanten einiger Gase, z. B. von N_2 und CO , von N_2O und CO_2 (Tab. 18) in Zusammenhang damit bringt, daß bei diesen Gasen „Isosterismus“ vorliegt, d. h. daß bei ihnen die Gesamtelektronenzahlen und die Summen der Kernladungen, nebenbei auch

¹ A. STOCK u. Mitarbeiter, Chem. Ber. Bd. 45–59. 1912–1926. Zusammenfassung früherer Arbeiten: Chem. Ber. Bd. 54, Abt. A, S. 142. 1921. Neueste Veröffentlichung, ebenda Bd. 65, S. 1711. 1932.

² Vgl. etwa die Zusammenstellung bei F. EPHRAIM, Chemische Valenz- und Bindungslehre, S. 201 ff. Leipzig 1928.

³ J. D. MAIN SMITH, Chem. News Bd. 135, S. 81. 1927; zitiert nach EPHRAIM.

⁴ L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 3225. 1931.

⁵ G. HERZBERG, Leipziger Vorträge 1931, S. 193.

⁶ E. WIBERG, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 173, S. 199. 1928; Bd. 179, S. 309. 1928. An diesen Anschauungen übten Kritik: E. MÜLLER, ebenda Bd. 176, S. 205. 1928; W. HELLRIEGEL, ebenda Bd. 185, S. 65. 1929; Zur Kritik der Borbindungstheorie. Stuttgart 1930 (Selbstverlag des Verf.).

⁷ I. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 41, S. 868, 1543. 1919; Bd. 42, S. 274. 1920; Science Bd. 54, S. 59. 1921.

die Molekulargewichte, gleich sind. Ähnliche Gedanken hat auch HÜCKEL¹ entwickelt. Die große Ähnlichkeit zahlreicher physikalischer Eigenschaften von CO und NN führte LANGMUIR und HÜCKEL auf die Vermutung, daß der „Isosterismus“ auch eine ähnliche Bindungsweise zur Folge haben könne, und daß die übliche Formulierung C=O falsch und in Analogie zu N=N durch C≡O zu ersetzen sei². Die Bildung der C≡O-Molekel kann man sich so vorstellen, daß zunächst das C-Atom dem O-Atom ein Elektron entreißt, und daß dann die Ionen C⁻ und O⁺, die beide den Bau von N-Atomen haben, sich ebenso unipolar verknüpfen wie zwei N-Atome.

Tabelle 18. Physikalische Eigenschaften „isosterer“ Moleküle nach LANGMUIR (erweitert).

	CO	N ₂	CO ₂	N ₂ O
Schmelzpunkt absolut	66	63	216	171
Siedepunkt „	83	78	195	183
Kritische Temperatur absolut	133	127	305	308
Kritischer Druck atm.	35	33	77	75
Kritisches Volumen in Brucht. des Gasvol.			0,0044	0,0044
Wärmeleitfähigkeit bei 100° C			0,0506	0,0506
Flüssigkeitsdichte	0,793	0,796	1,031	0,996
„ bei +10°			0,858	0,856
Brechungsindex der Flüssigkeit (D-Linie, 16°)			1,190	1,193
Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit bei 0°			1,582	1,598
Magnetische Suszeptibilität (Gas, 40 Atm., 16°)			0,12 · 10 ⁻⁶	0,12 · 10 ⁻⁶
Löslichkeit in Wasser bei 0° in 1 Gas/l	0,035	0,024	1,780	1,305
„ „ Alkohol „ 15°			3,13	3,25
Viskosität η · 10 ⁶ bei 0°	163	166	148	148
Dipolmoment μ · 10 ¹⁸	0,10	0,00	0,00	0,00
Kernabstand · 10 ⁸	1,15	1,10	1,13	1,19
Polarisierbarkeit in den Hauptrichtungen · 10 ²⁵ *	{ 25	23,8	41,3	52
	{ 17	14,5	19,3	19
Spaltungsarbeiten in Atome kcal/Mol	238	208	362	249

Für die Annahme einer anderen als zweifachen Bindung in der CO-Molekel sprechen auch Rechnungen von v. WEINBERG³ und von EUCKEN⁴, aus denen hervorgeht, daß die Arbeit zur Spaltung der =C=O-Bindung in Ketonen und Aldehyden, z. B. in CH₃COCH₃ kleiner ist als in der CO-Molekel. Hypothesenfrei zeigt sodann die folgende Rechnung⁵, daß in der CO-Molekel der Sauerstoff ganz anders gebunden sein muß als in der CO₂-Molekel⁶

$$Q_{CO} = x - S_C - D_O \quad (13)$$

$$Q_{CO_2} = 2x' - S_C - 2D_O \quad (14)$$

$$x - x' = Q_{CO} - \frac{1}{2} Q_{CO_2} + \frac{1}{2} S_C \quad (15)$$

$$26 - 47 + 75 = -21 + \frac{1}{2} S_C .$$

¹ W. HÜCKEL, ZS. f. Elektrochem. Bd. 27, S. 305. 1921.

² Vgl. auch G. HERZBERG, ZS. f. Phys. Bd. 57, S. 630. 1929; F. RASETTI, Nature Bd. 123, S. 205. 1929; N. V. SIDGWICK, Chem. Rev. Bd. 99, S. 77. 1931; R. MECKE, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 16, S. 426. 1932; L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 54, S. 1001. 1932.

* G. BRIEGLEB u. H. L. WOLF, Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem. Bd. 21. 1931; H. A. STUART, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. Bd. X, S. 193. 1921.

³ A. v. WEINBERG, Chem. Ber. Bd. 53, S. 1347, 1519. 1920.

⁴ A. EUCKEN, Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 440, S. 111. 1924.

⁵ Unveröffentlicht.

⁶ J. THOMSEN nahm willkürlich die Gleichheit der beiden Bindungen an und berechnete damit für S_C den viel zu kleinen Wert 38 kcal; siehe J. P. WIBAUT, Rec. trav. chim. Pays Bas Bd. 41, S. 443. 1922.

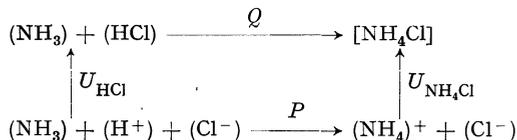
Hierin bedeuten: $Q_{\text{CO}} = 26$ kcal und $Q_{\text{CO}_2} = 94$ kcal die Bildungswärmen aus festem Kohlenstoff und molekularem Sauerstoff, x die Spaltungsarbeit der C—O-Bindung in der CO-Molekel, x' die Spaltungsarbeit einer C—O-Bindung in der CO_2 -Molekel, S_{C} die Sublimationswärme des Diamanten. Da man ganz sicher weiß, daß $1/2 S_{\text{C}} \gg 21$ kcal ist — man nimmt heute für S_{C} mindestens etwa 150 ± 15 kcal an (vgl. Ziff. 33) —, muß auch x erheblich größer als x' sein.

Auch die Kristallstrukturen von CO und N_2 sowie von CO_2 und N_2O sind nahezu gleich¹; bei dem letztgenannten Paar wurde von VEGARD² sogar Mischkristallbildung nachgewiesen.

Mit CO und NN sind nach LANGMUIR auch (CN^-) und $(\text{C}\equiv\text{C}^{--})$ „isoster“, infolge der verschiedenen Ladungen hat man jedoch einstweilen keine Möglichkeit, diese Ähnlichkeit des Baues an den Tatsachen zu prüfen.

Der Vergleich isosterer Stoffe hat sich auch in vielen anderen Fällen als fruchtbringend erwiesen; zweckmäßigerweise unterscheidet man Isosterismus im engeren Sinne, wo, wie bei den Paaren N_2 und CO, CO_2 und N_2O , die Gesamtelektronenzahl und die Summe der Valenzelektronen gleich ist, und Isosterismus im weiteren Sinne, wo bei gleichem chemischem Bautypus die Summe der Valenzelektronen gleich, die der Kernladungen aber verschieden ist. Wir werden von dem Vergleich der Eigenschaften isosterer Stoffe noch an verschiedenen Stellen Gebrauch machen (vgl. Ziff. 32, 36, 80).

27. Die Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle. Der Hydridverschiebungssatz. Während die Metallhydride in der Chemie keine besondere Rolle spielen, nehmen die Nichtmetallhydride als Säuren und Basen (Ziff. 56) sowie in den organischen Verbindungen eine so hervorragende Stellung ein und zeigen so viele Eigentümlichkeiten, daß es notwendig ist, sie gesondert zu besprechen. Unzweifelhaft stehen die Eigentümlichkeiten mit dem besonderen Bau des positiven Wasserstoffions, des Protons, im Zusammenhang, denn dieses ist, abgesehen von Neutronen und α -Teilchen, das einzige elektronenlose Gebilde, das wir kennen. Der praktisch als punktförmige Ladung zu behandelnde H-Atomkern mit einem Durchmesser von höchstens 10^{-13} cm vermag sich anderen Atomen oder Ionen auf viel geringere Entfernungen zu nähern, als dies gewöhnliche Ionen mit Elektronenhüllen zu tun vermögen, und wirkt besonders stark deformierend auf die Elektronenhüllen anderer Ionen ein. Mit dieser Vorstellung steht im Einklang, daß bei der Anlagerung von H^+ -Kernen an die *neutralen* Moleküle H_2O und H_3N Energie frei wird, daß diese Moleküle also „Protonenaffinität“ P besitzen³. Aus dem folgenden Kreisprozeß⁴:



entnimmt man

$$P = U_{(\text{HCl})} + Q_{\text{NH}_4\text{Cl}} - U_{\text{NH}_4\text{Cl}},$$

worin nur die Gitterenergie von $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ unbekannt ist. Auf Grund der besonderen Ähnlichkeit der Ionenabstände aller Rb^+ - und NH_4^+ -Salze und der Ähnlichkeit ihrer Lösungswärmen (vgl. Ziff. 55, Abb. 46a) darf man annehmen, daß die Gitter-

¹ L. VEGARD, ZS. f. Phys. Bd. 58, S. 497. 1929; J. DE SMEDT u. W. H. KEESOM, Comm. Leiden Suppl. Nr. 53. 1924.

² L. VEGARD, Naturwissensch. Bd. 19, S. 443. 1931; ZS. f. Phys. Bd. 71, S. 465. 1931.

³ H. G. GRIMM, ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 474. 1925.

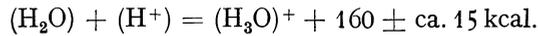
⁴ H. G. GRIMM, 1. Aufl. ds. Handb., vgl. auch J. SHERMAN, Chem. Rev. Bd. 11, S. 150, 164. 1932. ($P_{\text{NH}_3} = 207$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 182$.)

energie von $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ annähernd gleich der von $[\text{RbCl}]$ ist. Man erhält dann für den Vorgang



$$P_{\text{NH}_3} = 311 + 42 - 161 = 192 \pm \text{ca. } 25 \text{ kcal.}$$

Eine ähnliche Überlegung ergibt für den Vorgang



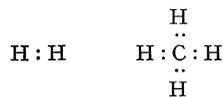
HUND¹ leitete aus Rechnungen an Molekülmodellen die Werte ab:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 180; \quad P_{\text{H}_2\text{S}} = 310; \quad P_{\text{HCl}} = 180.$$

Ähnlich berechneten VAN ARKEL und DE BOER²

$$P_{\text{NH}_3} = 208; \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = 165.$$

Die H_2 -Molekel haben unabhängig voneinander NOYES³, SIDGWICK⁴, CAMPBELL⁵, KNORR⁶ sich so vorgestellt, daß die zwei Kerne der H_2 -Molekel durch zwei Elektronen verbunden sein könnten, deren Bahnen beide H-Kerne so umlaufen, daß sich die Kerne etwa in den „Bahnebenen“ der Elektronen befinden. In Fortführung dieses Gedankens nahm KNORR an, daß im Methan jedes der vier Elektronenpaare den C-Kern und je einen H-Kern umlaufen. Die aufgeführten Modelle sind durch die Schreibweise



zu symbolisieren. Infolge des Eindringens der H^+ -Kerne in die Elektronenhülle⁷ entsteht ein Molekül, das wie ein Edelgas außen acht Elektronen hat, welche die Ladung der H^+ -Kerne in ihrer Wirkung nach außen weitgehend abschirmen. Durch diese Auffassung werden viele Tatsachen, so z. B. die relative Flüchtigkeit der Hydride, die chemische Widerstandsfähigkeit der Paraffine, die Ähnlichkeit der Ammoniumverbindungen mit den Alkaliverbindungen, verständlicher, als sie es bei der früher herrschenden Vorstellung waren, nach der sich die H^+ -Kerne außerhalb der Elektronenhülle befinden sollten.

Mit der soeben erwähnten Annahme, daß der H^+ -Kern in die Elektronenhülle anderer Atome eindringt und in bezug auf die Wirkung nach außen gewissermaßen verschwindet, steht nun eine Reihe von Tatsachen im Einklang, an deren Zusammentragung GROTH⁸, TUTTON⁹, KOSSEL¹⁰, LEWIS¹⁰, LANGMUIR¹¹, PANETH¹², HÜCKEL¹³, RANKINE¹⁴, FAJANS und JOOS¹⁵, KNORR¹⁶ u. a. beteiligt

¹ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 1. 1925.

² A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Physica Bd. 7, S. 23, 363. 1927; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas Bd. 47, S. 600. 1928.

³ W. A. NOYES, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 39, S. 879. 1917.

⁴ V. N. SIDGWICK, Journ. chem. soc. Bd. 123, S. 727. 1923.

⁵ N. R. CAMPBELL, Nature Bd. 111, S. 569. 1923.

⁶ C. A. KNORR, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 129, S. 109. 1923.

⁷ Vgl. auch M. BORN u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 408. 1924.

⁸ P. GROTH, Elemente der phys. u. chem. Kristallographie, S. 283. München 1921.

⁹ TUTTON, Proc. Roy. Soc. London Bd. 79, S. 370. 1907.

¹⁰ Zitate s. Ziff. 1.

¹¹ I. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 41, S. 868 u. 1543. 1919; Bd. 42, S. 274. 1920; Science Bd. 54, S. 59. 1921.

¹² F. PANETH, Chem. Ber. Bd. 53, S. 1710. 1920.

¹³ W. HÜCKEL, ZS. f. Elektrochem. Bd. 27, S. 305. 1921.

¹⁴ A. O. RANKINE, Nature Bd. 108, S. 590. 1921; Trans. Faraday Soc. Bd. 17, S. 719. 1922; A. O. RANKINE u. C. J. SMITH, Phil. Mag. (6) Bd. 42, S. 601. 1921.

¹⁵ K. FAJANS u. G. JOOS, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 1. 1924.

¹⁶ C. A. KNORR, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 129, S. 109. 1923.

sind. Alle diese Erfahrungstatsachen über die Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle, genauer der ein bis vier Stellen vor einem Edelgas stehenden Elemente, lassen sich nach GRIMM in einen Satz zusammenfassen, der dem einen der radioaktiven Verschiebungssätze von FAJANS und SODDY¹ verwandt ist. Nach diesem Satz erhöht sich bekanntlich die Kernladung eines Atoms um 1, wenn ein β -Teilchen abgegeben wird. Die gleiche Erhöhung der Kernladung kann man sich auch durch Aufnahme eines H^+ -Kernes in den Atomkern hervorgerufen denken, einen Vorgang, bei dem z. B. aus O^{--} ein Isotop von F^- entstehen würde:

	O^{--}	+	H^+	=	F^-
Kernladung . . .	8		1		9
Elektronenzahl . .	10		0		10
Masse	16		1		17

Diesen Vorgang kennt man nicht, sondern nur den der chemischen Bindung eines H^+ -Kernes: $O^{--} + H^+ = OH^-$, bei dem nicht ein dem F^- gleiches, sondern ein isosteres Gebilde, das F^- -ähnliche Gebilde OH^- , entsteht. Entsprechendes gilt für andere Nichtmetallatome, so daß sich der folgende allgemeine Satz aussprechen läßt²:

„Die bis zu vier Stellen vor einem Edelgase stehenden Atome verändern ihre chemischen Eigenschaften durch Aufnahme von a Wasserstoffatomen ($a = 1, 2, 3, 4$) derartig, daß die entstehenden Komplexe sich wie Pseudoatome verhalten, die den Atomen der im periodischen System um a Gruppen rechts von ihnen stehenden Elemente ähnlich sind.“

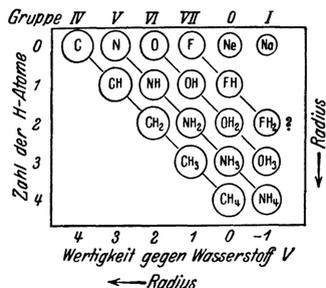


Abb. 15. Hydrid-Verschiebungssatz.

Dieser Satz gilt zunächst ganz unabhängig von der Auffassung über den Bau der Hydride. Um den Satz in einer Periode zu veranschaulichen, sind in Abb. 15 von links nach rechts die Valenzahlen der Elemente C, N, O, F, Ne, Na, von oben nach unten die Zahlen der angelagerten H-Atome aufgetragen. Man sieht dann z. B., daß aus dem O der Oxyde durch H-Anlagerung das halogenähnliche OH, durch Aufnahme eines zweiten H-Atoms das neutrale, relativ flüchtige H_2O , durch Aufnahme eines dritten H-Atoms der Komplex H_3O (siehe Ziff. 56) gebildet wird, daß ferner aus dem N die Komplexe NH , NH_2 , NH_3 , NH_4 mit den Valenzahlen -2 , -1 , 0 und $+1$ hervorgehen. Nach dem obigen Satz müssen nun die übereinanderstehenden, gleichwertigen „Pseudoatome“ den Elementatomen der betreffenden Gruppen „ähnlich“ sein, d. h. es müssen sich z. B. OH , NH_2 , CH_3 den Halogenen, HF , OH_2 , NH_3 , CH_4 den Edelgasen, OH_3^+ , NH_4^+ den Alkaliionen in bestimmter Weise zuordnen lassen³.

Als „ähnlich“ werden hierbei solche Atome und Pseudoatome definiert, die auf andere in die Nähe gebrachte Atome eine ähnliche Feldwirkung ausüben; die Feldwirkung aber hängt im wesentlichen von der Zahl der A.El. und der Größe ab. Da bei den hier verglichenen Atomen und Pseudoatomen die Zahl der A.El. gleich ist und die Wirkung der H^+ -Kerne nach außen als weitgehend abgeschirmt angenommen wird, handelt es sich also im wesentlichen um eine Ähnlichkeit in der absoluten Größe, z. B. von OH_2 , NH_3 , CH_4 usw. Als Kenn-

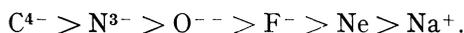
¹ Siehe z. B. K. FAJANS, Radioaktivität usw., 4. Aufl., Braunschweig 1922.

² H. G. GRIMM, Chem.-Kal. Bd. 1, S. 63. 1925; ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 474. 1925.

³ Das noch unbekannte Ion $(BH_4)^-$ gehört in die 7. Gruppe unter CH_3 ; die BH_3 -Gruppe, die im B_2H_6 vorkommt, hat ihren Platz in der 6. Gruppe unter CH_2 ; vgl. die in Ziff. 25 erwähnte Ansicht von HERZBERG über die Struktur von B_2H_6 . Vgl. ferner M. VON STACKELBERG, ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 443. 1928; E. WIBERG, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 179, S. 311. 1929.

zeichen ähnlicher Feldwirkung bzw. ähnlicher Größe sind jedoch nur solche physikalische Eigenschaften heranzuziehen, bei denen sich der Einfluß einer durch den Einbau von H-Kernen erzeugten asymmetrischen Ladungsverteilung, also der Einfluß von Dipolmomenten, nicht bemerkbar macht. Derartige Größen sind die Volumkorrektur b der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung, der namentlich von RANKINE¹ aus der Zähigkeit der Gase berechnete Durchmesser σ , der Gitterabstand in Ionenverbindungen und die Befähigung zu Mischkristallbildung (vgl. Ziff. 80 bis 83) sowie die Ionisierungsspannung. Bei dipolfreien Gebilden wie bei den Edelgasen und den symmetrisch gebauten Hydriden mit vier H-Atomen kann man auch aus den Verdampfungswärmen, den diesen proportionalen Siedepunkten sowie der Druckkorrektur a der VAN DER WAALSschen Gleichung Schlüsse ziehen.

Es ist nun festzustellen, ob der Gang der genannten physikalischen Eigenschaften in allen Fällen ein solcher ist, daß er mit der Annahme von in die Elektronenhülle einbezogenen H⁺-Kernen und mit den allgemeinen Modellvorstellungen in Einklang zu bringen ist. Nach letzteren muß in bezug auf die Radien von Ionen zunächst gelten (Ziff. 8)



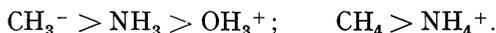
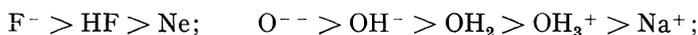
Nach dem Gang der Ionisierungsarbeiten (vgl. Ziff. 3)

N	O	F	Ne
14,5	13,6	17,4	21,5 Volt

ist ferner wahrscheinlich



die Stellung des Sauerstoffs ist noch ungewiß. Durch Einbau von H⁺-Kernen hat man sodann eine kontrahierende Wirkung auf die Elektronenhülle der Ionen bzw. Atome zu erwarten (vgl. Ziff. 14); diese ist jedoch nicht so groß, wie wenn der H⁺-Kern mit dem Nichtmetallatomkern völlig vereinigt würde. Es ist daher weiter zu erwarten



Diese Schlüsse werden durch die von FAJANS und JOOS² behandelten Refraktionsverhältnisse (Abb. 10) gestützt; die Refraktionsdaten erlauben ferner den modellmäßig nicht selbstverständlichen Schluß:



In Abb. 15 ist der Gang der Größen der Elektronenhüllen durch die mit „Radius“ bezeichneten Pfeile und durch die Radien der Kreise angedeutet; dieser Gang läßt verstehen bzw. voraussehen, daß in einer Reihe von Fällen eine besondere Ähnlichkeit der Größe von Atomen mit bestimmten Pseudoatomen auftreten muß. Denn wenn z. B. das Pseudoatomion NH₄⁺ größer als das Na⁺-Ion sein muß, kann es natürlich einem der anderen Alkaliionen besonders ähnlich an Größe sein, ebenso hat man z. B. für CH₄, NH₃, OH₂ besondere Ähnlichkeit mit einem *Homologen* des Neons, für CH₃ Ähnlichkeit mit einem Halogen zu erwarten usw. Die empirischen Tatsachen entsprechen nun durchaus der Erwartung und bestätigen so die Brauchbarkeit der benutzten Vorstellungen.

So sieht man z. B. in Tabelle 19, daß die Molekularrefraktion R , die Konstante b der VAN DER WAALSSchen Gleichung, der Moleküldurchmesser σ ent-

¹ A. O. RANKINE, Nature Bd. 108, S. 590. 1921; Trans. Faraday Soc. Bd. 17, S. 719. 1922; A. O. RANKINE u. C. J. SMITH, Phil. Mag. (6) Bd. 42, S. 601. 1921.

² K. FAJANS u. G. JOOS, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 32. 1924.

sprechend Abb. 15 vom Ne zum Kr, von HF zu CH₄ wachsen. Man sieht ferner, daß CH₄ und Kr einander in den meisten Daten, auch im Siedepunkt K.P. besonders nahestehen, eine Tatsache, die schon LANGMUIR¹ und RANKINE² mit der bekannten Ähnlichkeit von Rb⁺- und NH₄⁺-Salzen in Parallele setzten: NH₄⁺ und CH₄ sind in Abb. 15 Nachbarn, Rb⁺ und Kr sind es im periodischen System.

Tabelle 19. Eigenschaften von Edelgasen und Hydridmolekülen.

	Ne	Ar	Kr	FH	OH ₂	NH ₃	CH ₄
<i>R</i>	1,00	4,20	6,37	(1,9)	3,76	5,61	6,55
10 ⁸ · <i>b</i>	763	1437	1776		1362	1655	1910
10 ⁸ · <i>σ</i>	2,30	2,87	3,10		2,50	2,65	3,14
K.P. abs.	27	87	121	293	373	240	112

Die in Tabelle 19 mit aufgeführten Siedepunkte von HF, OH₂ und NH₃ zeigen ein ganz anomales Verhalten, weil diese Moleküle Dipolmomente haben (vgl. Ziff. 39). Tabelle 20a läßt sodann erkennen, daß die Arbeit zur Ablösung eines Elektrons bei den Edelgasatomen und bei den Pseudoatomen im allgemeinen erwartungsgemäß mit steigender Größe abnimmt, bei NH₃ und CH₄ sowie bei X und HJ liegt jedoch eine Unstimmigkeit vor, die noch ungeklärt ist.

Tabelle 20a. Ionisierungsspannung in Volt³.

Ne 21,5	HF (16)	H ₂ O 13,2	H ₃ N 11,1	H ₄ C 14,4
Ar 15,7	HCl 13,8	H ₂ S 10,4	↓ Radius →	
Kr 13,9	HBr 13,2			
X 12,1	HJ 12,8			

Tabelle 20b. Molekülabstände in Å.⁴

Ne 3,20	HF —	H ₂ O ∞ 3,4	H ₃ N 3,68	H ₄ C 4,16
Ar 3,84	HCl 3,84	H ₂ S 4,10	H ₃ P 4,46	↓ Radius →
Kr 3,96	HBr 4,08	H ₂ Se 4,28	H ₃ As 4,58	
X 4,36	HJ ∞ 4,48			

Tabelle 20b zeigt die Molekülabstände im Kristallgitter. Der ausgezeichnete Parallelismus im Gang der Radien und der Molekülabstände ist besonders bemerkenswert, da sich auch hier die Dipolmomente bemerkbar machen müßten; deren Einfluß ist aber offenbar nicht stark genug, um den Gang der Molekülradien (Ziff. 28) zu stören.

Für die „Ähnlichkeit“ von Atomen und Pseudoatomen der 1. Gruppe sprechen die verschiedenen, in Tabelle 21 aufgeführten Eigenschaften; man sieht, daß die Ionen OH₃⁺ und NH₄⁺ den Ionen K⁺ und Rb⁺ nahestehen.

Tabelle 21. Vergleich von Alkaliionen und Hydridionen.

	Na+	K+	Rb+	Cs+	OH ₃ ⁺	NH ₄ ⁺
Ionenabstand <i>r</i> _{MCl} in 10 ⁻⁸ cm	2,816	3,14	3,27	3,57	3,40 ⁵	3,34 ⁶
Molvolumen von MClO ₄ . . .		55,0	64,3		3,12	3,22 ⁷
Molrefraktion	0,50	2,23	3,68	6,24	3,0	63,0 ⁸
					4,1	

¹ I. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 41, S. 1543. 1919. LANGMUIR vergleicht CH₄ und Ar, NH₄⁺ und K⁺.

² A. O. RANKINE, Nature Bd. 108, S. 590. 1921; Phys. Ber. Bd. 3, S. 516. 1922. Ref.

³ LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, 2. Ergänzungsband 1931.

⁴ Nach V. M. GOLDSCHMIDT, Beitrag zu K. FREUDENBERG, Stereochemie, S. 49. Leipzig 1932.

⁵ Das Gitter von [OH₃⁺Cl⁻] ist nicht bekannt; die obere Zahl wurde unter Annahme des NaCl-Gitters, die untere unter Annahme des CsCl-Gitters berechnet.

⁶ CsCl-Gitter. ⁷ NaCl-Gitter.

⁸ M. VOLMER, Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 440, S. 200. 1924.

Tabelle 22 unterrichtet über die Refraktionsverhältnisse in der 7. Gruppe. In diese Tabelle wurden jedoch nicht die sog. „Atomrefraktionen“ aufgenommen, die man durch eine physikalisch undurchsichtige Zerlegung der Molekularrefraktion organischer Verbindungen erhält, sondern es wurden die „Oktettrefraktionen“ von FAJANS und KNORR¹, die etwas später auch SMYTH² berechnete, benutzt. Diese erhält man dadurch, daß man angibt, welcher Anteil der Refraktion auf ein Elektronenoktett (Ziff. 25) entfällt; dieser ist z. B. für F in CF₄ gleich 1/4 der Molekularrefraktion, bezieht sich aber natürlich nicht auf das freie, sondern auf das an C gebundene F-Atom. Die Anzahl der jeweiligen anderweitigen Bindungen ist in der Tabelle durch Valenzstriche angedeutet. Die Oktettrefraktionen, die sich von den Atomrefraktionen übrigens nur durch eine für jede Spalte der Tabelle 22 gleiche Konstante unterscheiden, lassen nun den zu erwartenden Gang von F zu CH₃ erkennen sowie daß CH₃ besonders nahe bei Cl steht. Zu der Reihe stimmt gut, daß die Nachbarn F⁻ und OH⁻ in Abb. 15 sich isomorph vertreten, z. B. in Topas, daß CH₃ und Cl in organischen Verbindungen nach GROTH³ „morphotropische“ Ähnlichkeit zeigen (vgl. Ziff. 78, 83), und daß [LiCl] und [LiNH₂] ähnliche Molekularvolumina haben. Es läßt sich erwarten, daß die Gruppen CH₃⁻, NH₂⁻ sich in Salzen wie NaCH₃, NaNH₂ isomorph mit Cl⁻ vertreten. Daß einfache organische „Radikale“ wie CH₃, C₂H₅ usw. tatsächlich als Ionen auftreten können, geht aus den Untersuchungen von F. HEIN⁴ hervor.

Tabelle 22. Oktettrefraktionen nach FAJANS und KNORR⁸.

≡N	4,93	=O	3,42	-F	1,69
=CH	7,73	=NH	—	-OH	3,23
		=CH ₂	7,56	-NH ₂	5,13
				-CH ₂	6,32
				-Cl	6,57

← Radius ↓

In der 6. und 5. Gruppe der Abb. 15 entspricht der Gang der in Tabelle 22 aufgeführten Oktettrefraktionen ebenfalls der Erwartung.

Der in Abb. 15 veranschaulichte Hydridverschiebungssatz gilt für alle Perioden, besonders auch für die kurze 1. Periode (Abb. 16).

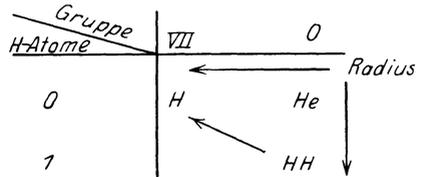


Abb. 16. Hydridverschiebungssatz in der ersten Periode.

Als Beweis hierfür ist anzusehen, daß die in Tabelle 23 zusammengestellten Daten einen bestimmten Gang erkennen lassen, der dafür spricht, daß in bezug auf die Größe der verglichenen Gebilde gilt: H > HH > He. Diese Reihenfolge

Tabelle 23. Physikalische Eigenschaften von Wasserstoff und Helium⁵.

	H	HH	He
Ionisierungsspannung	13,5	15,2	24,5
Siedepunkt absolut		20,4	4,4
Molekularrefraktion		2,08	0,52
Scheinbarer Durchmesser der Moleküle σ			
nach SUTHERLAND		22	19
„ CHAPMAN		23	23
„ RAMSAUER		39	26
„ VAN LAAR		32	32
VAN DER WAALSSche Konstanten			
a · 10 ⁵		48,7	6,8
b · 10 ⁶		1188	1058

¹ K. FAJANS u. C. A. KNORR, Chem.-Ztg. Bd. 48, S. 403. 1924; Chem. Ber. Bd. 59, S. 249. 1926.

² C. P. SMYTH, Phil. Mag. Bd. 50, S. 361, 715. 1925.

³ P. GROTH, Elemente der phys. und chem. Kristallographie, S. 283. München 1921.

⁴ F. HEIN, ZS. f. Elektrochem. Bd. 28, S. 469. 1922; mit R. PETZSCHNER, K. WAGLER u. FR. A. SEGITZ, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 141, S. 161. 1924.

⁵ Die Zahlen sind den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL entnommen.

entspricht aber durchaus der in den anderen Perioden, z. B. $F > HF > Ne$ und deutet darauf, daß man die H_2 -Molekel als Pseudoedelgasatom mit He-ähnlichem Bau auffassen kann.

Zusammenfassend läßt sich über die flüchtigen Hydride sagen, daß das vorhandene Tatsachenmaterial am besten mit der Vorstellung zu vereinigen ist, daß die H^+ -Kerne derartig mit der Elektronenhülle des Zentralatoms verknüpft sind, daß ihre Ladung nach außen praktisch keine Wirkung ausübt bzw. sich nur als Erzeuger relativ schwacher elektrischer Momente (vgl. Ziff. 46) bemerkbar macht.

Neben der besprochenen „Ähnlichkeit“ von bestimmten Atomen und wasserstoffhaltigen Pseudoatomen, z. B. von F und OH, kennt man vereinzelte Fälle chemischer Ähnlichkeit, bei denen das Pseudoatom keinen Wasserstoff enthält. Das ist z. B. bei der Zyangruppe CN der Fall, die sich bekanntlich in bezug auf die Eigenschaften vieler Ionen- und Atomverbindungen sehr ähnlich wie ein Halogenatom verhält. Jedenfalls hat man sich bei Ähnlichkeitsfällen, wie sie bei (CN) mit Br und Cl vorliegen, vorzustellen, daß beim Komplex die Elektronen beider Atome derartig zu einem neuen Elektronensystem verschmelzen, daß dieses der Elektronenhülle der betreffenden Einzelatome in bezug auf Größe und Bau durchaus ähnlich wird. In diesem Sinne hat man auch die Moleküle Cl_2 , O_2 , N_2 insofern als edelgasähnlich anzusehen, als sie in sich geschlossene Elektronensysteme darstellen, die genau wie Edelgasatome nur infolge ihrer Deformierbarkeit kondensierbar sind (Ziff. 38). Hierzu stimmt gut die Ähnlichkeit der Eigenschaften von N_2 und Ar, auf die LANGMUIR¹ schon früher hinwies; er setzte diese Ähnlichkeit in Parallele mit der von CN^- und Cl^- , und zwar weil CN^- und NN sowie Cl^- und Ar untereinander „isoster“ sind. BIRCKENBACH und Mitarbeiter² haben versucht, die Halogenähnlichkeit der Komplexe CNO, CNS, CNSe, CNTe, N_3 , $C(CN)_3$, $N(CN)_2$ mit bestimmten Elektronenzahlen und -konfigurationen in Zusammenhang zu bringen.

28. Die Größe einiger Hydride. Über die relative Größe der Pseudoatome der Hydride läßt sich auf folgendem Wege eine Vorstellung gewinnen. Man geht von der Feststellung aus, daß bei den Edelgasen verschiedene physikalische Eigenschaften in linearer Abhängigkeit von der Größe der Atome stehen, wenn man solche Funktionen dieser Eigenschaften wählt, welche die Dimensionen einer Länge haben, z. B. die dritte Wurzel der Molrefraktion, die dritte Wurzel der Volumkorrektur b (VAN DER WAALS), der Durchmesser σ , der sich aus der Zähigkeit der Gase berechnen läßt. Sodann fragt man, welche wahre Größe ein echtes Edelgasatom hätte, das die gleichen physikalischen Eigenschaften hat wie ein wasserstoffhaltiges Pseudoatom, z. B. H_2O , und findet, daß die mit Hilfe ganz verschiedener Eigenschaften berechneten Radien bis auf einige Prozente untereinander übereinstimmen³. Es erscheint daher gerechtfertigt, wenn man annimmt, daß die genannten Eigenschaften (Molrefr., b , σ) bei den Pseudoatomen in gleicher Weise von ihrer wahren Größe abhängen wie bei den echten Atomen der Edelgase. Die Größen der Ionen $(OH_3)^+$, $(NH_4)^+$, $(OH)^-$ wurden von GOLDSCHMIDT⁴ aus Atomabständen ermittelt bzw. geschätzt.

¹ I. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 41, S. 1543. 1919. VEGARD glaubt neuerdings (Comm. Leiden Bd. 200, S. 65. 1929) aus Beobachtungen über die Lumineszenz verfestigter N_2 -Ar-Gemische auf Mischkristallbildung zwischen diesen beiden Stoffen schließen zu können.

² L. BIRCKENBACH u. Mitarbeiter, Chem. Ber. Bd. 58, S. 786 u. 2377. 1925; Bd. 62, S. 154, 2065 u. 2261. 1929; Bd. 63, S. 2528 u. 2545. 1930; ZS. f. anorg. Chem. Bd. 190, S. 1, 27 u. 38. 1930.

³ H. G. GRIMM, ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 474. 1925.

⁴ V. M. GOLDSCHMIDT, Beitrag zu K. FREUDENBERG, Stereochemie, S. 49. Leipzig 1932.

Die erhaltenen Daten ermöglichen eine ungefähre Einordnung der Hydride in die entsprechenden Gruppen des periodischen Systems, die in Abb. 17 durch-

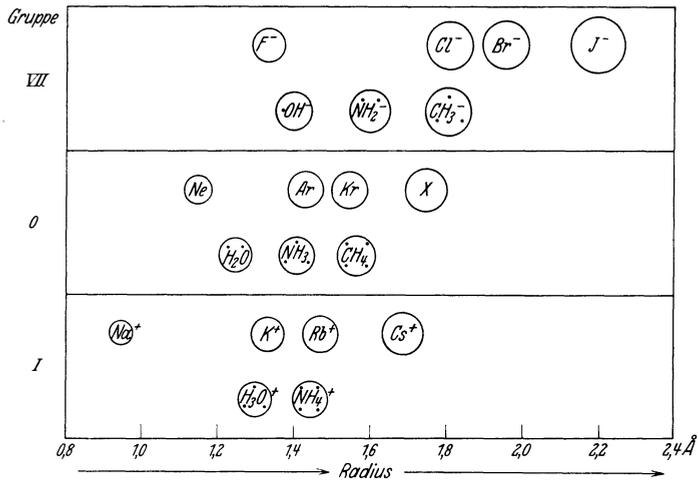


Abb. 17. Einordnung von Pseudoatomionen in die entsprechenden Gruppen des periodischen Systems.

geführt wurde. In dieser Abbildung sind die Größen der Ionen bzw. Moleküle sowohl durch die Radien der Kreise wie auch durch die Entfernung vom linken Rand veranschaulicht. Als Radien der Edelgase wurden die gaskinetischen Wirkungsradien gewählt (vgl. Ziff. 7).

29. Form und Größe einfacher organischer Moleküle¹. Die in der vorhergehenden Ziffer gewonnenen Radien von Hydriden ermöglichen es zusammen mit dem aus Bandenspektren sowie aus Röntgenstrahlen- und Elektronenbeugung gewonnenen Material über Atomabstände (Artikel HERZFELD, Ziff. 9, 49) schematische Molekülbilder einfacher organischer Verbindungen zu entwerfen, die über die üblichen Tetraedermodelle hinausgehen. In den Abb. 18a bis d sieht man z. B. das Auseinanderrücken der Atomrümpfe von $\text{CH}_3 \cdot \text{F}$ zu $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$ und das gleichzeitige Anwachsen der Molekülgrößen in der Reihe CH_3F , CH_3OH , CH_3NH_2 , CH_3CH_3 . Die H^+ -Kerne sind stets in die Elektronenhülle einbezogen. In Abb. 18e und 18f sind Molekülbilder von $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, zwei chemisch recht verschiedenen Stoffen, entworfen, die Rechenschaft von der Ähnlichkeit der zwischenmolekularen Kräfte dieser Verbindungen geben sollen, deren Siedepunkte tatsächlich annähernd gleich sind (vgl. Abb. 39d, Tab. 42d).

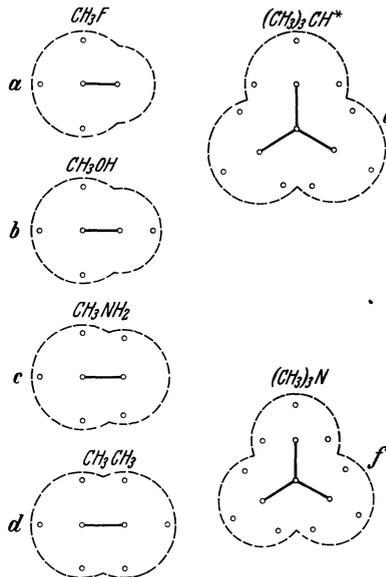


Abb. 18a bis f. Bilder zur Veranschaulichung der Größenverhältnisse einfacher organischer Moleküle.

* Der H^+ -Kern der CH -Gruppe ist über dem zentralen Atomrumpf zu denken.

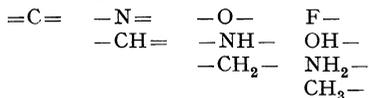
30. Systematik der Atommoleküle. Auf den Hydridverschiebungssatz läßt sich nach GRIMM² eine rationelle Systematik der Atommoleküle, d. h. im wesent-

¹ Ausführliche Angaben über die wichtigsten Daten des Molekülbaus und die Methoden zu ihrer Bestimmung finden sich bei K. F. HERZFELD, Kap. 1 ds. Halbbds.

² H. G. GRIMM, Naturwissensch. Bd. 17, S. 535. 1929.

lichen der organischen Verbindungen auf physikalischer Grundlage, in folgender Weise aufbauen:

Durch Kombination je zweier der folgenden zehn Atome bzw. Pseudoatome oder Radikale des Verschiebungssatzes



kommt man zu Kombinationen vom Typus AB, die zum Teil aus abgesättigten Molekülen, zum Teil aus neuen Radikalen verschiedener Wertigkeit bestehen.

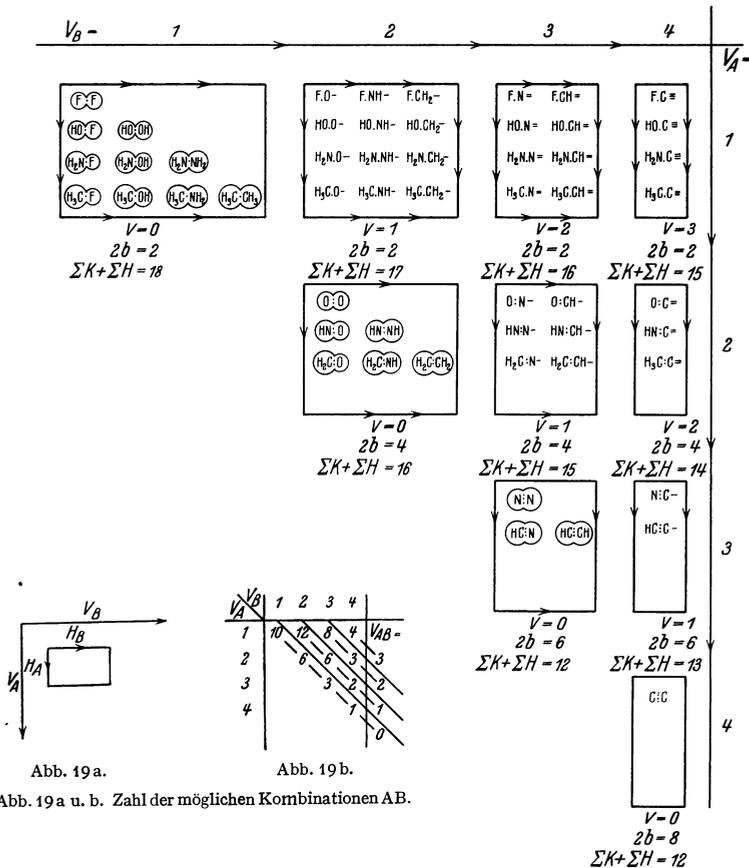


Abb. 19 a u. b. Zahl der möglichen Kombinationen AB.

Abb. 19. Tabelle der Verbindungen „AB“.

$$\Sigma K + \Sigma H + V + 2b = \Sigma Z = 20.$$

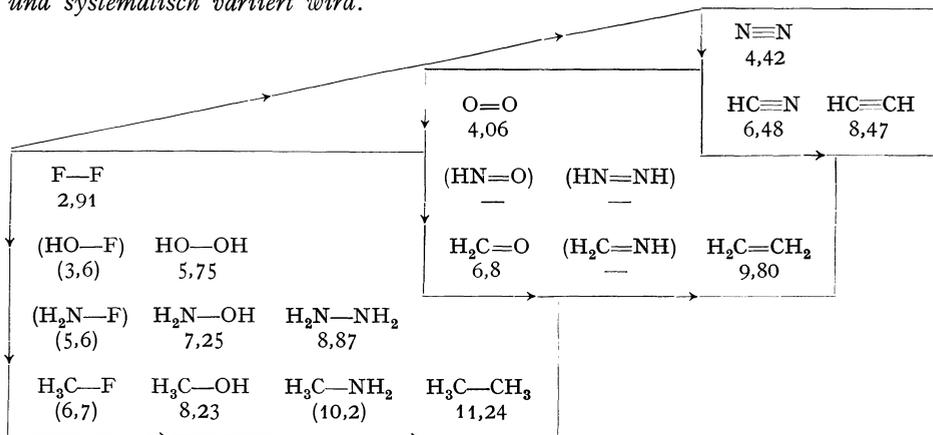
K = Kernladung der Nichtmetallatome; H = Zahl der H-Atome; V = Valenzzahl der Verbindungen AB gegen Wasserstoff; Z = Kernladungszahl des nächsten Edelgases (des Ne = 10); b = Zahl der Bindungen zwischen A und B.

Die letzteren können wieder mit den Atomen des Hydridverschiebungssatzes kombiniert werden und ergeben dann ein neues System von Verbindungen bzw. Radikalen ABC. Z. B. entsteht durch Kombination der einwertigen Atome¹ OH- und CH₃- das Molekül CH₃OH, durch Kombination von -O- und CH₃- das neue Radikal CH₃-O-, das wieder mit CH₃- kombiniert, die Molekel CH₃-O-CH₃, mit CH₂- kombiniert das Radikal CH₃-O-CH₂- ergibt usw. In Abb. 19 sind die aus den Atomen des Hydridverschiebungssatzes für die

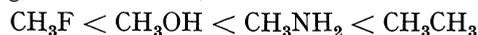
¹ In dieser Ziffer werden im Sinne des Verschiebungssatzes unter „Atomen“ auch die Radikale mitverstanden.

zweite Periode des Systems der Elemente ableitbaren Kombinationen AB insgesamt enthalten. Man ersieht leicht daraus, wie man durch weitere systematische Kombination die höheren Systeme vom Bautypus ABC, ABCD usw. ableiten kann, die natürlich eine sehr rasch anwachsende Zahl von Gliedern enthalten. Zur Vervollständigung der Systematik müßten noch die höheren Homologen von C, N, O, F, also Si, P, S, Cl; Ge, As, Se, Br usw. in gleicher Weise unter sich und mit den Atomen der zweiten Periode kombiniert werden; die so entstehenden Gruppen sind jedoch im allgemeinen von weit geringerer Bedeutung als die der Atome der zweiten Periode und werden hier nicht weiter besprochen.

Die sich so ergebende Systematik ist grundsätzlich andersartiger Natur als die bisherige Systematik der organischen Chemie. Diese faßte die *chemisch* ähnlichen Verbindungen zu homologen Reihen zusammen, die aufgefaßt werden können als Reihen von Verbindungen, deren einer Bestandteil konstant gehalten, während der andere in gesetzmäßiger Weise variiert wird. Die neue Systematik nimmt grundsätzlich keine Rücksicht auf chemische Gesichtspunkte, sondern faßt die Verbindungen nach Bau und Größe der Moleküle zusammen; sie enthält neben den organischen Verbindungen auch die anorganischen Atommoleküle, und zwar naturgemäß ohne Rücksicht darauf, ob die in ihr enthaltenen Kombinationen bekannt sind oder nicht. Der Wert dieser neuartigen Systematik besteht darin, daß *alle Atommoleküle vom gleichen chemischen Bautypus, z. B. AB, ABC oder ABCD usw. ein in sich geschlossenes, vollkommen übersichtliches System von Molekülen bilden, bei denen der Bau und damit die Größe schrittweise und systematisch variiert wird.*

Abb. 20. Molrefraktionen der Verbindungen AB¹.

Als Beispiel für die quantitativen Beziehungen sind in Abb. 20 die Molarrefraktionen der abgesättigten Verbindungen AB zusammengestellt. Man sieht ohne weiteres den durch die Pfeile angegebenen eindeutigen Gang der Molrefraktion, die ja ein Maß für die Raumerfüllung ist, innerhalb der dreidimensionalen Tabelle der Verbindungen AB. Der entsprechende Gang kann für alle physikalischen Eigenschaften, soweit sie im wesentlichen durch die Molekülgröße bestimmt und unabhängig von der Molekülsymmetrie sind, angenommen werden. Die rein chemischen Eigenschaften müssen beim Vergleich solcher Reihen außer acht gelassen werden; z. B. sind die Reihen



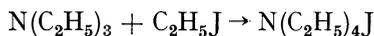
¹ Eingeklammerte Werte sind aus Atomrefraktionen berechnet.

in denen die Molekülgrößen einen eindeutigen Gang zeigen, nach ihrem Bau physikalisch nahe verwandt, chemisch jedoch denkbar verschieden.

Zu den Eigenschaften, die außer von der Molekülgröße auch von den Symmetrieeigenschaften der Moleküle abhängen, gehören vor allem die mit den zwischenmolekularen Kräften zusammenhängenden Daten, wie Siedepunkte, Verdampfungswärmen, VAN DER WAALSSche a -Werte usw. Da die Asymmetrie der Moleküle, gemessen etwa durch die Dipolmomente, in den Reihen des Hydridverschiebungssatzes bzw. der neuen Systematik, durchaus keinen stetigen Gang, sondern häufig ausgeprägte Maxima zeigt, ist es von großem Interesse, Material über die Lage derartiger Maxima zu sammeln, um wenigstens zu empirischen Regeln über die symmetrieabhängigen Eigenschaften in diesen Reihen zu kommen. Über die in dieser Richtung vorhandenen Ansätze vgl. Ziff. 39.

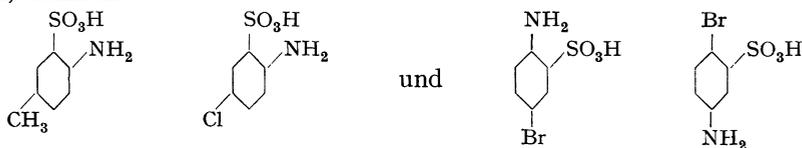
Von den aus der vorstehend geschilderten Systematik sich ergebenden Fragestellungen¹ seien einige, die bereits experimentell bearbeitet wurden, hier angeführt:

1. Mischkristallbildung bei Atommolekülen (vgl. Ziff. 83).
2. Zusammenhang zwischen Wirkungsquerschnittskurven gegen langsame Elektronen und Molekülbau (vgl. Ziff. 34).
3. Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Molekülbau des Lösungsmittels². Es wurde die Geschwindigkeit der Reaktion

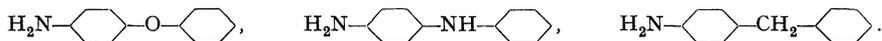


in systematisch ausgewählten Lösungsmitteln untersucht. Unter anderem wurde gefunden, daß in der Reihe $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt, während die Aktivierungswärme praktisch konstant bleibt. In der Reihe $\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$ verhalten sich die Reaktionsgeschwindigkeiten ähnlich wie die Schmelz- und Siedepunkte (vgl. Ziff. 39): starkes Maximum bei der NH-Verbindung; die O- und CH_2 -Verbindung zeigen nahezu gleiche Werte. Die Symmetrieverhältnisse des Moleküls spielen hier und in anderen untersuchten Fällen eine große Rolle.

4. Biologische Reaktionen. ERLÉNMEYER und BERGER³ haben kürzlich darauf hingewiesen, daß LANDSTEINER unter einer großen Anzahl untersuchter Stoffe nur zwei Paare fand, die sich durch die „Antikörperreaktion“ nicht unterscheiden ließen, nämlich



Da diese beiden Stoffpaare nach der obigen Systematik zusammengehören, wurden von den genannten Autoren drei weitere Stoffe der gleichen biologischen Prüfung unterworfen, nämlich



Auch diese Stoffe wirkten biologisch fast identisch, während der ähnlich gebaute Stoff $\text{H}_2\text{N—C(=O)—}$ (benzene ring), der nach der Systematik *nicht* zu den oben auf-

geführten Stoffen gehört, auch in der biologischen Reaktion sich stark von diesen unterschied.

¹ H. G. GRIMM, I. c. S. 563.

² H. G. GRIMM, H. RUF u. H. WOLFF, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 13, S. 22. 1932.

³ H. ERLÉNMEYER u. E. BERGER, Biochem. ZS. Bd. 252, S. 22. 1932; vgl. auch H. ERLÉNMEYER u. M. LEO, Helv. Chim. Acta Bd. 15, S. 1174. 1932.

31. Wirkungsquerschnitte gegen langsame Elektronen und Molekülbau.

Die Anwendung relativ langsamer Elektronen wurde von RAMSAUER zu einer brauchbaren Methode zur Untersuchung von Feinheiten des Molekülbaus entwickelt. Diese Methode wurde insbesondere von BRÜCHE¹, dann auch von SCHMIEDER² mit der Zielsetzung angewandt, Verwandtschaftsbeziehungen des Molekülbaus aufzusuchen und zu klären. Zunächst handelte es sich dabei nur um die empirische Feststellung von Analogien und Beziehungen; für das theoretische Verständnis sind bis jetzt nur geringe Ansätze vorhanden. Die theoretischen und experimentellen Einzelheiten werden an anderen Stellen ds. Handb. behandelt (Bd. XXII/2, Kap. 4 von RAMSAUER und KOLLATH, s. auch ds. Bd., Kap. 1 von HERZFELD, Ziff. 102).

Das Prinzip der Methode besteht in der Untersuchung der Intensitätsschwächung eines Elektronenstrahls innerhalb eines Geschwindigkeitsbereiches von etwa 1 bis 50 Volt bei Gasdrücken von einigen tausendstel mm Quecksilber. Die Resultate werden im allgemeinen umgerechnet auf die Querschnittssumme Q der in 1 cm³ bei 1 mm Druck befindlichen Gasmolekeln. Es zeigt sich, daß Q , und damit der Wirkungsradius $r = 0,30 \cdot 10^{-8} \sqrt{Q}$, in charakteristischer Weise von der Elektronengeschwindigkeit v abhängt. Im folgenden vergleichen wir die Wirkungsquerschnittskurven, in welchen Q in Abhängigkeit von v dargestellt wird. v wird im allgemeinen in $\sqrt{\text{Volt}}$ gemessen; es gilt $1 \sqrt{\text{Volt}} = 0,60 \cdot 10^{-8}$ cm/sec.

Edelgase und Pseudoedelgase. Die Kurven der Edelgase³ (Abb. 21), insbesondere der drei schwereren Edelgase Ar, Kr, X, zeigen die große Ähnlichkeit im Aufbau dieser Stoffe an. Die maximalen Wirkungsradien sind für diese Gase bedeutend größer als die gaskinetisch bestimmten, wie Tabelle 24 zeigt; während für Ne beide Werte annähernd gleich sind. Die Abstufung der Radien ist jedoch sehr ähnlich, auch für die Elektronen-Wirkungsradien gilt die Ungleichung (1) (Ziff. 8) wie für die gaskinetischen Radien.

Die „Pseudoedelgase“ H₂O, NH₃, CH₄ wurden von BRÜCHE³ untersucht, um zu prüfen, ob die nach dem Hydridverschiebungssatz geforderte physikalische Ähnlichkeit dieser Stoffe in den Wirkungsquerschnittskurven zum Ausdruck käme (Abb. 22). Tatsächlich hat die Kurve des CH₄ durchaus Edelgascharakter, sie liegt in Analogie zu anderen physikalischen Eigenschaften in der Nähe der Ar- und Kr-Kurve. Die anderen Kurven zeigen bei Elektronengeschwindigkeiten bis zu etwa 3 $\sqrt{\text{Volt}}$ ebenfalls Ähnlichkeit mit den Edelgaskurven, sie ordnen

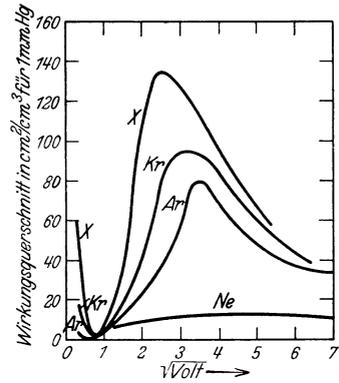


Abb. 21. Wirkungsquerschnitte der Edelgase.

Tabelle 24.
Gaskinetische und Elektronen-Wirkungsradien der Edelgase.

	Gaskinetischer Radius Å.	Maximaler Wirkungsradius Å.
Ne	1,17	1,1
Ar	1,43	2,7
Kr	1,59	2,95
X	1,75	3,5

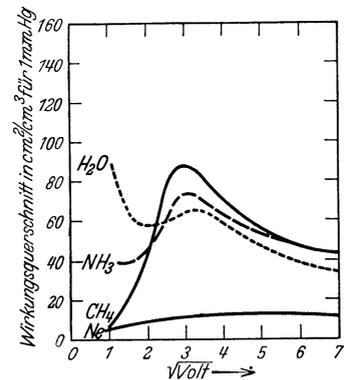


Abb. 22. Wirkungsquerschnitte der Pseudoedelgase Ne, (HF), H₂O, NH₃, CH₄.

¹ Zusammenfassende Darstellung: E. BRÜCHE, *Ergebn. d. exakt. Naturwissensch.* Bd. 8, S. 185. 1929. Dort weitere Literatur.

² F. SCHMIEDER, *ZS. f. Elektrochem.* Bd. 36, S. 700. 1930.

³ E. BRÜCHE, *Ann. d. Phys.* (5) Bd. 1, S. 93. 1929.

sich in diesem Gebiet ferner in der durch den Verschiebungssatz gegebenen Reihe: Ne, H₂O, NH₃, CH₄ an. Bei geringeren Geschwindigkeiten zeigen H₂O und NH₃ starke Anomalien gegenüber den Edelgasen, die zweifellos durch die Dipolmomente dieser Stoffe bedingt sind. Bekanntlich ist die durch den Hydridverschiebungssatz gegebene Reihenfolge bei allen den Eigenschaften gestört, die dipolabhängig sind (Ziff. 27).

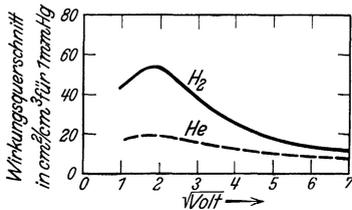


Abb. 23. Wirkungsquerschnitte von He und H₂.

Auch der „kleine Hydridverschiebungssatz“ wird durch die Wirkungsquerschnittsuntersuchungen bestätigt: die Kurven von H₂ und He zeigen nach Abb. 23 durchaus ähnlichen Verlauf, außerdem liegt die H₂-Kurve höher als die He-Kurve, wie dies nach dem erwähnten Satz zu erwarten ist.

Nach der Systematik verwandte Molekeln. Die Erweiterung des Verschiebungssatzes zur Systematik der nichtpolaren Verbindungen ergab eine große Anzahl von Verwandtschaftsforderungen, von denen die folgenden durch Wirkungsquerschnittsuntersuchungen geprüft wurden:

2-atomige Moleküle:	O=O (HN=NH) CH ₂ =CH ₂	BRÜCHE ¹	Abb. 24
	N≡N HC≡N HC≡CH	BRÜCHE ¹ , SCHMIEDER ²	„ 25
	CH ₃ -F CH ₃ -OH CH ₃ -NH ₂ CH ₃ -CH ₃	„	2 „ 26
3-atomige Moleküle:	CH ₃ -O-CH ₃ CH ₃ -NH-CH ₃ CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	„	2 „ 27
	O=C=O (O=C=NH) (HN=C=NH) CH ₂ =C=CH ₂	„	3 „ 28
4-atomige Moleküle:	(CH ₃) ₃ N (CH ₃) ₃ NH	„	2 „ 29

Die Ähnlichkeit der Kurven in allen Reihen ist augenfällig; wenig ausgeprägt ist sie nur zwischen O=O und CH₂=CH₂, die sich ja auch z. B. magnetisch verschieden verhalten. Besonders auffallend ist die Ähnlichkeit in der Reihe N≡N, HC≡N, HC≡CH, wo scharf ausgeprägte Maxima bei gleichen Elektronengeschwindigkeiten auftreten.

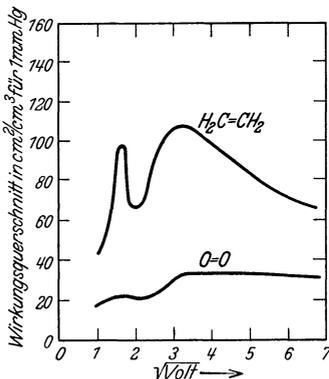


Abb. 24. Wirkungsquerschnitte von O₂ und C₂H₂.

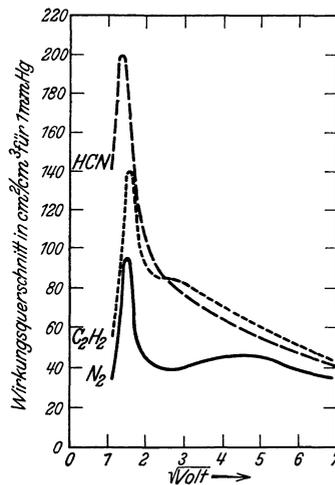


Abb. 25. Wirkungsquerschnitte von (CH)₂, HCN, N₂.

In allen untersuchten Fällen zeigen die erhaltenen Kurven bis herab zu Elektronengeschwindigkeiten von etwa $3\sqrt{V}$ untereinander große Ähnlichkeit und Reihenfolgen, wie sie durch den Hydridverschiebungssatz bzw. die Systeme-

¹ E. BRÜCHE, Ann. d. Phys. (5) Bd. 2, S. 909. 1929.

² F. SCHMIEDER, ZS. f. Elektrochem. Bd. 36, S. 700. 1930.

³ F. SCHMIEDER, Unveröffentlicht.

matik gefordert werden. Bei kleineren Elektronengeschwindigkeiten machen sich wie bei der obenerwähnten Pseudoedelgasreihe Ne, (HF), H₂O, NH₃, CH₄ die Dipolmomente bemerkbar, indem die Kurven sich dann vielfach über-

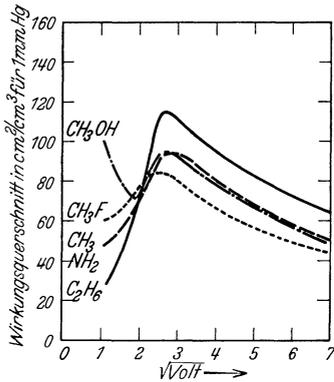


Abb. 26. Wirkungsquerschnitte von CH₃F, CH₃OH, CH₃NH₂, CH₃CH₃.

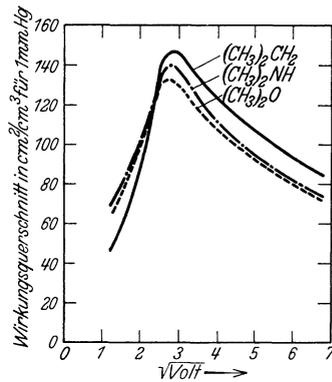


Abb. 27. Wirkungsquerschnitte von (CH₃)₂O, (CH₃)₂NH, (CH₃)₂CH₂.

schnitten. In den meisten untersuchten Fällen bleibt jedoch die Ähnlichkeit der Kurvenform auch bei geringen Elektronengeschwindigkeiten erhalten, nur in der Reihe CH₃—F, CH₃—OH, CH₃—NH₂, CH₃—CH₃ treten bei kleinen Geschwindigkeiten auch bezüglich der Kurvenform beträchtliche Änderungen auf.

Die Verwandtschaft der durch den Hydridverschiebungssatz bzw. die obige

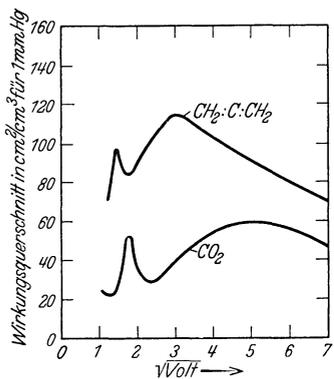


Abb. 28. Wirkungsquerschnitte von CO₂ und C(CH₃)₂.

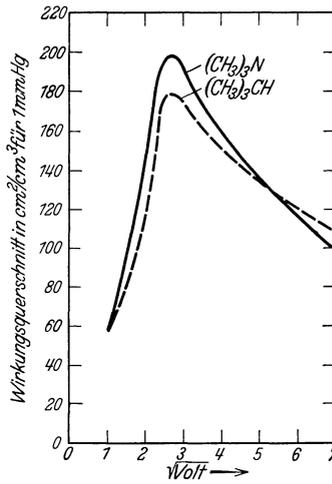


Abb. 29. Wirkungsquerschnitte von (CH₃)₃CH und (CH₃)₃N.

Systematik zusammengefaßten Verbindungen ist ein Spezialfall des Isosterismus. Auch andere *isostere Moleküle* zeigen große Ähnlichkeit in ihren Wirkungsquerschnittskurven, insbesondere die Paare N₂ und CO, N₂O und CO₂¹, deren große physikalische Verwandtschaft in Ziff. 26 besprochen wurde (Abb. 30, 31).

Auch in *homologen Reihen* findet man große Regelmäßigkeiten, insbesondere bei den von BRÜCHE² und von SCHMIEDER³ untersuchten normalen Paraffinkohlenwasserstoffen. Diese geben nahezu identische Kurven, die lediglich in

¹ E. BRÜCHE, Ann. d. Phys. (4) Bd. 83, S. 1065. 1927.

² E. BRÜCHE, Ann. d. Phys. (5) Bd. 4, S. 387. 1930; Phys. ZS. Bd. 30, S. 815. 1929.

³ F. SCHMIEDER, l. c.

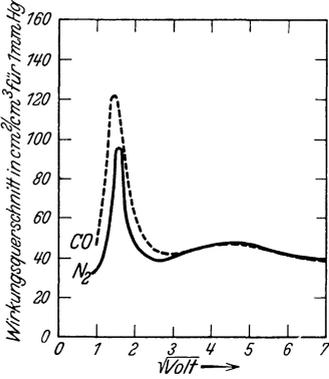


Abb. 30. Wirkungsquerschnitte von N_2 und CO .

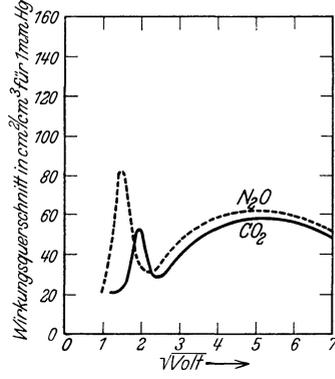


Abb. 31. Wirkungsquerschnitte von CO_2 und N_2O .

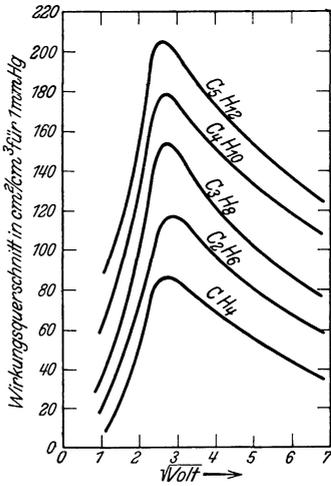


Abb. 32. Wirkungsquerschnitte der Paraffinkohlenwasserstoffe.

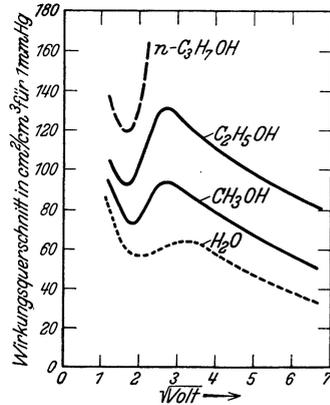


Abb. 33. Wirkungsquerschnitte der Alkohole.

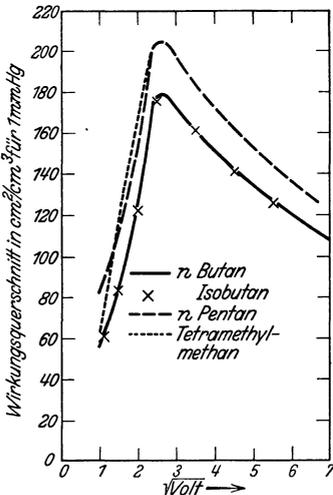


Abb. 34. Wirkungsquerschnitte isomerer Kohlenwasserstoffe.

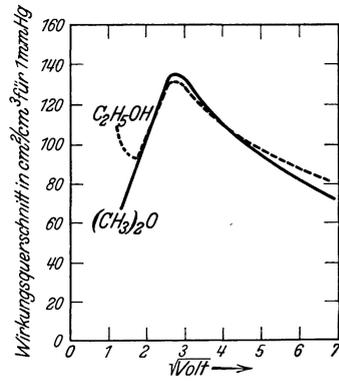


Abb. 35. Wirkungsquerschnitte von C_2H_5OH und $(CH_3)_2O$.

senkrechter Richtung parallel gegeneinander verschoben sind (Abb. 32). Auch die Reihe der Alkohole¹ einschließlich des H₂O zeigt außerordentlich ähnliche Kurven (Abb. 33).

Isomere Kohlenwasserstoffe. BRÜCHE² und später auch SCHMIEDER¹ untersuchten Butan und Isobutan, bei denen fast völlige Identität festgestellt wurde, n-Pentan und Tetramethylmethan, die nur kleine, aber reelle Abweichungen zeigten (Abb. 34). Bei den Isomeren (CH₃)₂O und C₂H₅OH treten besonders bei kleinen Geschwindigkeiten stärkere Abweichungen auf, die auf Dipoleinflüsse zurückgeführt werden können (Abb. 35).

Die häufig verglichenen Reihen O=O und N≡N sowie CH₃—CH₃, CH₂=CH₂, CH≡CH zeigen dagegen sehr verschiedene Kurventypen.

32. Die diamantartigen Stoffe. Als diamantartige Stoffe bezeichnen wir solche, bei denen der Zusammenhalt des Kristalls in allen drei Richtungen des Raumes durch „echte chemische Bindung“, also Atombindung, erfolgt. Diese Stoffe sind gegen die Ionenverbindungen nicht immer leicht abgrenzbar; für binäre Verbindungen vom Typus AB gelingt die Abgrenzung jedoch mit Hilfe der von GRIMM und SOMMERFELD³ sowie unabhängig von ihnen von HUGGINS⁴ gemachten Annahme, daß alle Stoffe, die im Diamant- (D-) bzw. dem sehr ähnlichen Wurtzit- (W-) Gitter kristallisieren, nicht nur in bezug auf die tetraedrische Anordnung der Atome, sondern auch in bezug auf den Bindungscharakter dem Diamanten verwandt sind. Bei letzterem muß man annehmen, daß die Verkettung der Atome zum „Riesenmolekül“ des Kristalls von den vier Außenelektronen mit $n = 2$ besorgt wird. Jedes derselben wird, wie dies LEWIS angenommen hat (Ziff. 25), mit je einem Elektron eines Nachbaratoms in Beziehung treten und eine Bindung betätigen, die wir uns als Spinvalenz im LONDON-HEITLERSchen Sinne vorzustellen haben. Entsprechendes gilt für Si, Ge, Sn, SiC usw. Wie in Ziff. 33 gezeigt wird, ist die C—C-Bindung im Diamanten von nahezu gleicher Festigkeit wie die in den aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Für die Richtigkeit der Annahmen von GRIMM und SOMMERFELD und von HUGGINS sprechen folgende Tatsachen (vgl. Tab. 25):

α) Das Diamantgitter, in dem jedes Atom von vier anderen Atomen in tetraedrischer Anordnung umgeben ist, wurde bisher nur bei solchen Elementen beobachtet, die vier Stellen vor einem Edelgas stehen und gerade vier Elektronen mit höchster Hauptquantenzahl n_{\max} haben, nämlich bei C, Si, Ge, Sn. Diese Stoffe sind wahrscheinlich nicht als Metalle aufzufassen, da die Leitfähigkeit von Si, Ge, grauem Zinn nach KAPITZA⁵ keine normale ist und möglicherweise auf Verunreinigungen beruht. Auch der hohe Diamagnetismus von Ge und grauem Zinn sprechen für den homöopolaren Charakter der Bindung⁶.

β) Diejenigen Elemente der 4. Gruppe, die nicht vier Stellen vor einem Edelgas stehen und nach Tabelle 1 weniger als vier Elektronen mit n_{\max} besitzen, wie z. B. Ti (2, 8, 10, 2), Zr (2, 8, 18, 10, 2), Ce (2, 8, 18, 19, 9, 2), Hf (2, 8, 18, 32, 10, 2), Th (2, 8, 18, 32, 18, 10, 2), kristallisieren wie viele andere Elemente in einer dichtesten Kugelpackung und sind echt metallischer Natur (vgl. Ziff. 35).

γ) Bei binären Verbindungen vom Typus MX wurden das Diamant- und das Wurtzitgitter (abgekürzt D- und W-Gitter) bisher nur dann beobachtet, wenn der eine der Partner 0 bis 3 Stellen vor, der andere 0 bis 3 Stellen nach

¹ F. SCHMIEDER, l. c.

² E. BRÜCHE, Ann. d. Phys. (5) Bd. 5, S. 281. 1930.

³ H. G. GRIMM u. A. SOMMERFELD, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 36. 1926.

⁴ M. L. HUGGINS, Phys. Rev. Bd. 27, S. 286. 1926.

⁵ P. KAPITZA, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 123, S. 292. 1929.

⁶ J. D. BERNAL, Fortschr. d. techn. Röntgenkunde II, S. 208. Leipzig 1931. Vgl. auch Ziff. 35.

Tabelle 25. Kristallgittertypen von AB-Verbindungen¹.

Wertigkeit	A.El.		F	Cl	Br	J
1	2 oder 8	Li bis Cs	NaCl und CsCl			
1	18	Cu Ag	— NaCl	D NaCl	D NaCl	D D, W
1	20	Tl	—	CsCl	CsCl	CsCl ²

Wertigkeit	A.El.		N	P	As	Sb	Bi
3	2	B	Graphit-ähnlich	—	—	—	—
3	8	Al	W	D	D	D	—
3	8	Sc	NaCl	—	—	—	—
3	18	Ga	—	D	D	D	—
3	18	In	—	—	—	D	—
3	18	Tl	—	—	—	CsCl	CsCl

Wertigkeit	A.El.		O	S	Se	Te
2	2	Be	W	D	D	D
2	8	Mg	NaCl	NaCl	NaCl	W
2	8	Ca Sr Ba	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
2	18	Zn Cd Hg	W NaCl rhomb.	D, W W, D D ³	D W, D D	D D D
2	20	Pb Sn	tetr. „	NaCl	NaCl	NaCl NaCl

Wertigkeit	A.El.		C	Si	Ge	Sn
4	2	C	D	—	—	—
4	8	Si	D ⁴	D	—	—
4	8	Ti Zr	NaCl	—	—	—

D = Diamantgitter = Zinkblende-
W = Wurtzitgitter [gitter]
NaCl = Steinsalzgitter
CsCl = CsCl-Gitter
— bedeutet: nicht bekannt
A.El. bedeutet Zahl der Außenelektronen im Atomrumpf des Partners der 1. bis 4. Gruppe.

einem der Elemente C, Si, Ge, Sn, Pb steht⁵. Diese Elemente sind in Tabelle 26 aufgeführt; die fettgedruckten wurden als Partner von im Diamant- bzw. Wurtzitgitter kristallisierenden Verbindungen bereits beobachtet.

Die einzige bis jetzt bekannte Ausnahme von dieser Regel ist MnS, das außer im NaCl- auch im D- und W-Typus auftritt⁶.

Tabelle 26. Die Reihen der vor den Edelgasen stehenden Elemente mit 1 bis 7 Außenelektronen.

Die fettgedruckten Elemente sind als Partner im Diamant- und Wurtzitgitter nachgewiesen⁵.

I	II	III	IV	V	VI	VII
Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	(Po)	—

¹ Das Material zu dieser und den folgenden Tabellen entstammt größtenteils den systematischen Untersuchungen von V. M. GOLDSCHMIDT und Mitarbeitern. Vgl. Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente VIII, Anhang. Det Norske Vid. Akad. i Oslo Skr., Mat.-Nat. Kl. 1926, Nr. 8. Weitere Angaben im Strukturbericht 1913—1928 von P. P. EWALD u. C. HERMANN, ZS. f. Krist. Erg.-Bd. Leipzig 1931 sowie in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, 2. Erg.-Bd. 1931.

² Oberhalb 170 bis 180°.

³ Außerdem noch eine Modifikation (Zinnober) mit eigenem Gitter.

⁴ Außer D noch drei andere tetraedrisch aufgebaute Gitter.

⁵ Interessant ist auch das Auftreten des W-Typus bei NH₄F (V. M. GOLDSCHMIDT u. Mitarbeiter, Det Norske Vid. Akad. i Oslo Skr., Mat.-Nat. Kl. 1926, Nr. 1, 2). Vgl. auch Ziff. 50.

⁶ H. SCHNAASE, Naturwissensch. Bd. 20, S. 640. 1932; ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 20, S. 89. 1933.

δ) Bei denjenigen binären Verbindungen, deren „metallischer“ Teil 0 bis 3 Stellen vor den Elementen Ti, Zr, Ce, Th steht, wurde bisher niemals das Diamant- oder Wurtzitgitter, sondern das NaCl- bzw. CsCl-Gitter festgestellt, auch wenn es sich, wie bei ScN, TiC, ZrC, um Atomgitter handelt¹.

ε) Bei binären Verbindungen der Elemente Tl, Sn, Pb, in denen diese ein- bzw. zweiwertig auftreten, z. B. bei TlCl, TlBr, TlJ, SnO, SnTe, PbO, PbS, PbSe, PbTe, wurde das D- oder W-Gitter ebenfalls nicht gefunden.

ζ) Die Neigung binärer Verbindungen, im D- bzw. W-Gitter zu kristallisieren, wächst mit steigender Ladung, abnehmendem Radius und wahrscheinlich mit steigender A.El.-Zahl des Kations², ferner mit steigendem Radius und steigender Ladung des Anions². Die Neigung, im NaCl- oder CsCl-Gitter zu kristallisieren und aus in sich abgeschlossenen Ionen aufgebaute Kristalle zu liefern, wächst mit sinkender Ladung, steigendem Radius und wahrscheinlich mit abnehmender A.El.-Zahl des Kations und mit abnehmendem Radius und abnehmender Ladung des Anions.

Die Bedingungen für das Zustandekommen des D- oder W-Gitters sind dieselben, die FAJANS und JOOS³ für das Zustandekommen der Deformationserscheinungen an Elektronenhüllen aufgestellt haben (vgl. Ziff. 14). Es existiert somit in diesem Falle ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Kristallgittertypus und dem Bau der verbundenen Atome (vgl. Ziff. 77, 78).

So kristallisieren z. B. die Natriumhalogenide mit einfach geladenen Ionen vom Edelgasbau im NaCl-Typus. Bei den Halogeniden CuCl bis CuJ des Cu⁺-Ions mit 18 A.El. dagegen haben wir den Diamanttypus; bei dem größeren Ag⁺-Ion tritt der D-Typus erst beim Jodid auf, während AgF bis AgBr noch NaCl-Typus haben. MgO hat noch Ionen Mg⁺⁺ und O⁻⁻⁴ und kristallisiert im NaCl-Typus; MgTe mit dem großen Te⁻⁻ und BeO mit dem kleinen Be⁺⁺ dagegen kristallisieren im W-Typus. Bei starker Deformation des Anions treten jedoch nur bei den Stoffen, die die Bedingung γ) erfüllen, das D- und W-Gitter auf; in anderen Fällen treten metallische Gitter oder der NiAs-Typus auf. Das zeigt u. a. Tabelle 27 an Verbindungen der „isomorphen“ Ionen Mg⁺⁺, Zn⁺⁺, Mn⁺⁺, Fe⁺⁺, Co⁺⁺, Ni⁺⁺⁵.

Tabelle 27. Kristallgitter von AB-Verbindungen.

	O	S	Se	Te
Mn	NaCl	NaCl, D, W	NaCl	—
Fe	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs
Co	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs
Ni	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs
Zn	W	D, W	D	D
Mg	NaCl	NaCl	NaCl	W

η) Nichtionogene Verbindungen aus zwei gleichen oder verschiedenen Atomen der zweiten Periode sind feste, diamantartige Stoffe, wenn die Summe der A.El. 8 beträgt; sie bilden zweiatomige Gasmoleküle, wenn die Zahl 8 überschritten wird, Metalle, wenn die Zahl 8 für zwei Atome nicht erreicht ist.

Der durch Tabelle 28 belegte Satz gilt zum Teil auch für Atome höherer Perioden, z. B. für AlN, AlP, SiC einerseits, P₂, S₂ (bei höherer Temperatur)

¹ K. BECKER u. F. EBERT, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 268. 1925; A. E. VAN ARKEL, Physica Bd. 4, S. 286. 1924. Näheres über die Natur dieser Stoffe s. in Ziff. 37.

² Obgleich in den Stoffen vom D- und W-Typus keine Ionen vorliegen, gebrauchen wir die Begriffe „Ionen“, „Anion“, „Kation“ usw. wegen der Kürze des Ausdrucks.

³ K. FAJANS u. G. JOOS, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 1. 1924.

⁴ W. GERLACH u. O. PAULI, ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 116. 1921.

⁵ Vgl. aber die Bemerkung über MnS auf der vorigen Seite.

andererseits. Über As, Sb, Bi, Se, Te vgl. die Regel von HUME-ROTHERY, Ziff. 35.

Tabelle 28. Zusammenhang der Eigenschaften und der Bindungsart mit der Zahl der Valenzelektronen.

Metalle	Zahl der Außenelektronen	Feste diamantartige Stoffe	Zahl der Außenelektronen	Gasförmige Stoffe	Zahl der Außenelektronen
LiLi	1 1	CC	4, 4	CN ¹	4 5
BeBe	2 2	SiC	4 4	CO	4 6
BB	3 3	SiSi	4 4	NN	5 5
		BN	3 5	NO	5 6
		AlN	3 5	OO	6 6
		BeO	2 6	FF	7 7

ϑ) Wie V. M. GOLDSCHMIDT² fand, haben die im D- und W-Gitter kristallisierenden isosteren Verbindungen AB mit gleicher Kernladungssumme fast genau gleiche Atomabstände.

Zum Beweis sind in Tabelle 29 die großenteils von GOLDSCHMIDT und Mitarbeitern festgestellten Atomabstände der durch Satz ϑ) charakterisierten Ver-

Tabelle 29.

Atomabstände isosterer diamantartiger Verbindungen nach V. M. GOLDSCHMIDT.

MX	Gesamt-Elektronenzahlen der Atome	Zahl der Außenelektronen	Atomabstand in 10 ⁻⁸ cm	MX	Gesamt-Elektronenzahlen der Atome	Zahl der Außenelektronen	Atomabstand in 10 ⁻⁸ cm
BeO	4 8	2 6	1,65	MgTe	12 52	2 6	2,76
(BN)	5 7	3 5	(1,45)	AlSb	13 51	3 5	2,64
CC	6 6	4 4	1,55	SCd	16 48	6 2	2,52
BeS	4 16	2 6	2,10	CuBr	29 35	1 7	2,46
CSi	6 14	4 4	1,90	ZnSe	30 34	2 6	2,45
NaI	7 13	5 3	1,90	GaAs	31 33	3 5	2,44
				GeGe	32 32	4 4	2,44
BeSe	4 34	2 6	2,22	CuJ	29 53	1 7	2,62
OZn	8 30	6 2	1,97	ZnTe	30 52	2 6	2,64
AlP	13 15	3 5	2,36	GaSb	31 51	3 5	2,64
SiSi	14 14	4 4	2,36	SeCd	34 48	6 2	2,62
AlAs	13 33	3 5	2,44	AgJ	47 53	1 7	2,81
PGa	15 31	5 3	2,35	CdTe	48 52	2 6	2,80
SZn	16 30	6 2	2,35	InSb	49 51	3 5	2,79
CICu	17 29	7 1	2,34	SnSn	50 50	4 4	2,79

bindungen aufgeführt. Vergleicht man mit diesen Zahlen die Atomabstände einer Reihe von MX-Verbindungen, die aus Ionen aufgebaut und in Tabelle 30 zusammengestellt sind, dann sieht man eindeutig die Wirkung der Aufladung

Tabelle 30. Ionenabstände isosterer Ionenverbindungen nach GOLDSCHMIDT.

Atomabstand in 10 ⁻⁸ cm		Δ	Atomabstand in 10 ⁻⁸ cm		Δ
M ⁺ X ⁻	M ⁺⁺ X ⁻⁻		M ⁺ X ⁻	M ⁺⁺ X ⁻⁻	
KF 2,66	CaO 2,38	12%	CsCl 3,57	BaS 3,17	13%
RbF 2,82	SrO 2,59	9%	NaBr 2,97	MgSe 2,72	9%
CsF 3,01	BaO 2,75	9%	KBr 3,29	CaSe 2,96	11%
NaCl 2,81	MgS 2,54	11%	CsBr 3,71	BaSe 3,31	12%
RbCl 3,27	SrS 2,93	11%	RbJ 3,66	SrTe 3,24	13%

¹ Daß CN sich zu flüchtigem (CN)₂ polymerisiert, spielt hier keine Rolle.

² V. M. GOLDSCHMIDT, Det Norske Vid. Akad. i Oslo Skr. Mat.-Nat. Kl. 1926, Nr. 2, S. 48; Chem. Ber. Bd. 60, S. 1288. 1927.

der Ionen daran, daß der Ionenabstand sich mit zunehmender Aufladung verringert, eine Tatsache, die bereits formelmäßig erfaßt wurde¹. In Abb. 36 ist der Gang der Atomabstände isosterer Ionen- und Atomverbindungen vom Typus AB graphisch dargestellt. Der Verlauf dieser Abstände spricht überzeugend gegen das Vorliegen von Ionen bei Stoffen vom D- und W-Typus.

ι) AlN und BeO sind ähnlich wie Diamant, Si und SiC sehr harte, hochschmelzende Körper. Einige von ihnen zeigen einen ähnlichen Verlauf der spezifischen Wärmen, worauf OTT hinwies.

κ) Während die bekannten Halogenide fast sämtlicher Stoffe einen eindeutigen Gang in den physikalischen Eigenschaften aufweisen, fällt das Silberjodid, wie aus Tabelle 31 hervorgeht, in bezug auf den Atomabstand aus der Reihe der anderen Silberhalogenide heraus. Diese Anomalie verschwindet, wenn man den von BARTH und LUNDE² aus Mischkristallen Ag(Br, J) berechneten Atomabstand des AgJ im NaCl-Gitter, 2,99 Å, einsetzt. Im übrigen liegen bei AgJ wegen des häufigen Nebeneinanderauftretens verschiedener Modifikationen besonders komplizierte Verhältnisse vor.

λ) HETTICH und STEINMETZ³ konnten unter zahlreichen untersuchten Verbindungen Piezoelektrizität nur bei solchen feststellen, die irgendwelche homöopolaren Bindungen besaßen; ZnS, CuCl, AgJ, SiO₂ erwiesen sich nun ebenfalls als piezoelektrisch.

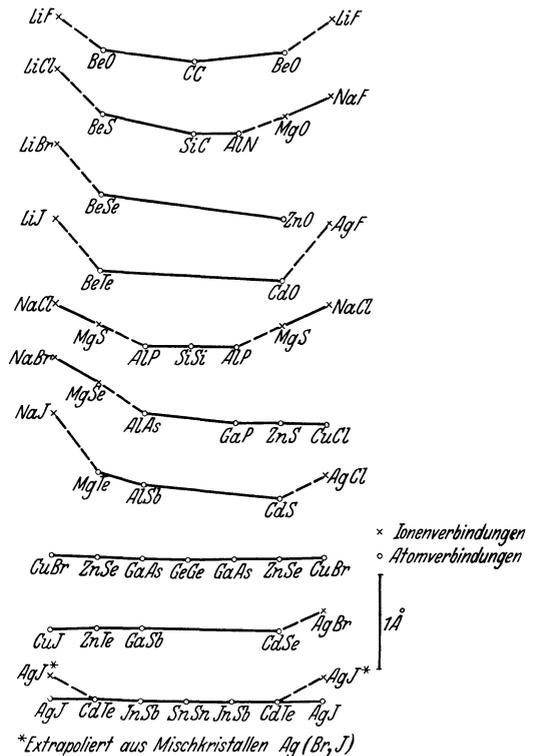
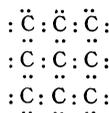


Abb. 36. Atomabstände isosterer Verbindungen AB⁴.

Tabelle 31. Eigenschaften der Silberhalogenide.

	AgF	Δ	AgCl	Δ	AgBr	Δ	AgJ
Gittertypus	NaCl		NaCl		NaCl		W, D
Atomabstand in 10 ⁻⁸ cm . . .	2,46	0,31	2,77	0,10	2,87	-0,6	2,81

Die über die diamantartigen Stoffe gemachte Annahme tritt am deutlichsten hervor, wenn man die von LEWIS⁵ für Diamant benutzte Schreibweise



¹ Vgl. H. G. GRIMM u. H. WASSERMANN, zit. bei H. G. GRIMM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 98, S. 370. 1921; H. G. GRIMM u. H. WOLFF, ebenda Bd. 119, S. 254. 1926.

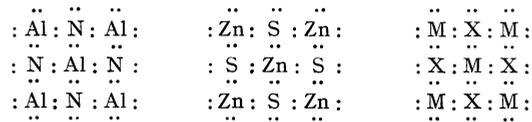
² T. BARTH u. G. LUNDE, ZS. f. phys. Chem. Bd. 122, S. 293. 1926.

³ A. HETTICH u. H. STEINMETZ, ZS. f. Phys. Bd. 76, S. 688. 1932.

⁴ Naturgemäß treten in den vier Reihen, in welchen beide Atome der gleichen Periode angehören, rechts und links vor der mittleren Verbindung zweimal je die gleichen Stoffe auf.

⁵ C. N. LEWIS, Zitat s. Ziff. 1.

auf alle Substanzen mit diamantartiger Bindung überträgt und z. B. schreibt:



In diesen Stoffen ist also die Oktett-Theorie von LEWIS erfüllt, da jedes Atom mit acht Elektronen in Beziehung steht. Man muß jedoch erwarten, daß sich die Unterschiede in der Ladungsverteilung, z. B. beim Diamanten einerseits, bei BeO, BN andererseits, dadurch bemerkbar machen werden, daß die mittleren Verweilzeiten der Bindungselektronen bei den einzelnen Atomen Unterschiede aufweisen. Wenn man z. B. beim Diamanten, bei Si, Ge, Sn annehmen darf, daß die Verweilzeiten der Elektronen infolge der Gleichartigkeit aller Bausteine des Gitters gleich sind, und daß jedem C- (bzw. Si-, Ge-, Sn-) Atom im Mittel vier Elektronen zugehörig sind, so wird man das bei BeO, ZnS, AlN, selbst bei SiC, nicht mehr annehmen dürfen, da diese Stoffe zwei Atomarten mit verschiedenen Kernladungen enthalten. Die zeitlich unsymmetrische Elektronenverteilung wird daher bei „diamantartig gebundenen“ Verbindungen wie BeO, AlN, ZnS, SiC usw., eine Art Aufladung der Bausteine des Gitters zur Folge haben müssen, die jedoch ganz wesensverschieden ist von der bekannten Ionenladung, vielleicht aber für das Auftreten von Reststrahlen z. B. bei SiC verantwortlich zu machen ist¹.

Es kann als sicher angesehen werden, daß die diamantartige Bindung auch bei anderen als den bisher betrachteten Stoffen, die sämtliche den Typus AB aufweisen, auftritt. Insbesondere wird dies für die verschiedenen Formen des SiO₂ gelten, das von LEWIS bereits in entsprechender Weise wie Diamant formuliert wurde (vgl. Ziff. 25). Tatsächlich zeigen alle SiO₂-Modifikationen tetraedrischen Aufbau; jedes Si-Atom ist tetraedrisch von vier O-Atomen, jedes O-Atom ist von zwei Si-Atomen umgeben; das gleiche gilt für die Si—O-Anordnung in den Silikaten (vgl. Ziff. 53). Auch in Al₂O₃, B₂O₃ und anderen Stoffen liegt vermutlich in den drei Richtungen des Raumes Atombindung vor (vgl. Ziff. 43).

33. Die Arbeit zur Spaltung von Atombindungen. Eine der wichtigsten Größen zur Charakterisierung der Atombindung ist die Arbeit, die zu ihrer Spaltung erforderlich ist. Für zweiatomige Atommoleküle läßt sich diese Arbeit, falls sie nicht direkt aus thermochemischen Messungen oder aus Bandenspektren bekannt ist, mit Hilfe einfacher Kreisprozesse aus den meist gut bekannten Bildungswärmen berechnen. Für mehratomige Moleküle ist diese Berechnung auch durchführbar, wenn gewisse Annahmen gemacht werden wie etwa die energetische Gleichwertigkeit aller gleichartigen Bindungen. Derartige Berechnungen haben PADOA², v. WEINBERG³, FAJANS⁴, EUCKEN⁵ u. a. ausgeführt. Zu der Berechnung braucht man außer den Bildungswärmen die „Atombildungsarbeiten“ der chemischen Elemente, d. h. die Arbeit, um die Elemente aus dem

¹ K. F. NIESSEN hatte geglaubt (Phys. ZS. Bd. 27, S. 299. 1926), eine derartige Ladungsverteilung aus einem einfachen Modell dieser Verbindungen errechnen zu können; auf Grund einer neueren Arbeit (ebenda Bd. 31, S. 310. 1930) kommt er aber mit Hilfe der Quantenmechanik, die die „Verschmierung“ der Ladungswolke fordert, zum Ergebnis, daß im Zeitmittel annähernd neutrale Atome vorliegen.

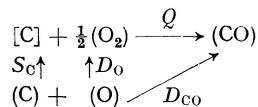
² M. PADOA, Lincei Rend. Bd. 27, S. 327. 1918.

³ A. v. WEINBERG, Chem. Ber. Bd. 52, S. 1501. 1919; Bd. 53, S. 1347. 1519. 1920; Bd. 56, S. 463. 1923.

⁴ K. FAJANS, Chem. Ber. Bd. 53, S. 643. 1920; Bd. 55, S. 2826. 1922; ZS. f. phys. Chem. Bd. 99, S. 395. 1921.

⁵ A. EUCKEN, Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 440, S. 711. 1924.

gegebenen Aggregatzustand unter Normalbedingungen (bzw. unter den Bedingungen, unter welchen die Messung der Bildungswärme ausgeführt wurde) in den Zustand einatomiger Gase überzuführen (vgl. Ziff. 68). Für die diamantartigen Stoffe (ebenso für die Metalle) ist diese Arbeit gleich der Sublimationswärme, unter der Voraussetzung, daß der Dampf dieser Stoffe einatomig sei¹. Z. B. wurde unter dieser Voraussetzung die Atombildungsarbeit des Kohlenstoffs bei Zimmertemperatur aus der von KOHN und GUCKEL² gemessenen Verdampfungswärme (133 kcal³ bei 4380°) von FAJANS⁴ zu ungefähr 150 kcal berechnet. Dieser Wert wurde gut bestätigt durch die spektroskopische Bestimmung der Spaltungsarbeit der CO-Molekel in normale C- und O-Atome durch KAPLAN⁵ und BIRGE⁶, die unabhängig voneinander 238 kcal⁷ fanden. Aus dem Kreisprozeß



folgt

$$S_C = D_{\text{CO}} - D_O - Q \quad (13a)$$

(Q = Bildungswärme des CO = 26 kcal; D_{CO} = Spaltungsarbeit der CO-Molekel = 238 kcal; $D_O = 1/2 \cdot$ Spaltungsarbeit der O_2 -Molekel = 59 kcal [s. unten], S_C = Sublimationswärme des [C]), daraus

$$S_C = 153 \text{ kcal.}$$

(s. auch Bd. XXI, Kap. 11, Ziff. 50 ds. Handb.; die dort angegebenen Trennungsarbeiten von CO und O_2 sind heute überholt).

Für die Nichtmetallmoleküle ist die Atombildungsarbeit gleich der Dissoziationsarbeit, zu der für flüssige bzw. feste Elemente die Verdampfungs- bzw. Sublimationswärmen zu addieren sind. Die Dissoziationsarbeiten lassen sich zum Teil aus thermochemischen Daten, zum größeren Teil aber aus Bandenspektren ableiten, und zwar entweder aus Bandenkonvergenzstellen, langwelliger Grenzen kontinuierlicher Spektren oder aus der sog. Prädissoziationsgrenze⁸. Die Sicherheit und Genauigkeit derart ermittelter Daten ist nicht in allen Fällen gleich gut; sehr genau sind die von KUHN⁹ bestimmten Dissoziationswärmen der Halogene

¹ *Anmerkung bei der Korrektur:* Nach neuen Berechnungen von W. E. VAUGHAN und G. B. KISTIAKOWSKY (Phys. Rev. Bd. 40, S. 457. 1932) sollen aber im gesättigten Kohlenstoffdampf C_2 -Moleküle in beträchtlichem Ausmaße vorliegen; danach würde sich die Atombildungsarbeit des Kohlenstoffs stark erhöhen, da die Spaltungsarbeit von C_2 60 bis 80 kcal/Mol beträgt. Ferner würden sich auch die Spaltungsarbeiten der Tabelle 32, soweit sie sich auf C-Bindungen beziehen, erhöhen; die Gleichungen (16) bis (20c) sind jedoch vom S_C -Wert unabhängig.

² H. KOHN u. M. GUCKEL, ZS. f. Phys. Bd. 27, S. 305. 1924.

³ WERTENSTEIN und JEDRZEJEWSKI (C. R. Bd. 177, S. 316. 1923) fanden für die Verdampfungswärme des Kohlenstoffs 216 kcal; zur Kritik ihrer Methode vgl. K. FAJANS, ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 63. 1925.

⁴ K. FAJANS, l. c.; ferner ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 63. 1925.

⁵ J. KAPLAN, Phys. Rev. Bd. 35, S. 957. 1930.

⁶ R. T. BIRGE, Trans. Faraday Soc. Bd. 25, S. 707. 1929.

⁷ *Anmerkung bei der Korrektur:* Neuere Bestimmung durch J. T. TATE und W. W. LOZIER [Phys. Rev. (2) Bd. 39, S. 254. 1932 (Elektronenstoßmethode)] ergab 215 kcal, damit $S_C = 130$ kcal.

⁸ Vgl. ds. Handb. Bd. XXI, Kap. 11; Bd. XXIII/1, Kap. 2. Ferner den vorliegenden Band, Kap. HERZFELD, Ziff. 49.

⁹ H. KUHN, Naturwissensch. Bd. 14, S. 600. 1926. Die dort angegebenen Werte wurden noch etwas korrigiert durch A. ELLIOT, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 127, S. 638. 1930; G. E. GIBSON u. W. HEITLER, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 471. 1928.

bekannt; ziemlich genau auch die lange Zeit umstrittene Dissoziationswärme des Wasserstoffs, die spektroskopisch nach den Arbeiten von WITMER¹ und von DIEKE und HOPFIELD² zu 100 bis 101 kcal, thermochemisch von BICHOVSKY³ zu 104,4, von RICHARDSON⁴ zu 103,0 kcal bestimmt wurde. Die Werte für Sauerstoff und Stickstoff sind dagegen noch etwas unsicher, die neueren Werte schwanken für Sauerstoff zwischen 114 und 140 kcal, für Stickstoff zwischen 190 und 220 kcal; der in Tabelle 32 und 66 eingesetzte Wert 118 für O₂ stammt von FRERICHS⁵, der Wert 208⁶ für N₂ von BIRGE⁷ bzw. KAPLAN⁸.

Bevor wir auf die Spaltungsarbeiten der einzelnen Bindungen eingehen, wollen wir etwas ausführlicher die Verhältnisse bei der C—C-Bindung besprechen, da die hier gefundenen Beziehungen für das Verständnis des Folgenden wichtig und für die Chemie von besonderer Bedeutung sind. v. WEINBERG⁹ und FAJANS¹⁰ haben den Nachweis geführt, daß die C—C-Bindung im Diamanten energetisch fast gleichwertig ist der C—C-Bindung in organischen Verbindungen mit offenen Kohlenstoffketten, den aliphatischen Verbindungen. Aus dem Diamantgitter (vgl. Bd. XXIII/2 ds. Handb., Artikel EWALD) ergibt sich bekanntlich, daß sich jedes C-Atom im Zentrum eines regulären Tetraeders befindet, dessen Ecken ebenfalls mit C-Atomen besetzt sind. Macht man nun die Annahme, daß im Diamanten jedes C-Atom mit seinen vier Nachbarn durch eine „chemische Bindung“ verknüpft ist, die man durch einen Valenzstrich symbolisieren und der man zwei Bindungselektronen zuordnen kann, dann muß man zur Herauslösung von einem C-Atom je vier chemische „Bindungen“ spalten, an deren jeder jedoch zwei C-Atome sitzen. Um daher ein Gramm-Atom gasförmiger C-Atome zu erzeugen, hat man die Arbeit zur Spaltung von 4/2, also von 2C—C-Bindungen aufzuwenden, eine Arbeit $2\gamma_D$, wobei γ_D der Energiewert einer C—C-Bindung im Diamanten ist. Diese Arbeit entspricht der Auflösung des Diamanten in C-Atome des vierwertigen Zustands, also des angeregten ⁵S-Zustands. Um zu normalen C-Atomen des ³P-Zustands zu gelangen, ist die Größe $2\gamma_D$ noch um die Anregungsenergie des ⁵S-Zustands, $A = 1,6 \text{ Volt} = 37 \text{ kcal}$ zu verkleinern¹¹. Da die Spaltungsarbeit des Diamanten in normale C-Atome andererseits gleich S_C sein soll, so gilt:

$$2\gamma_D - A = S_C^*.$$

Die folgenden Zerlegungen sollen sich alle auf die Bildung normaler C-Atome beziehen; um bei diesen Rechnungen die Größe A entbehren zu können, führen wir noch die Größe γ_D ein, die die Spaltungsarbeit der Diamantbindung in normale C-Atome angibt:

$$2\gamma_D = 2\gamma_D' - A = S_C.$$

¹ E. E. WITMER, Phys. Rev. Bd. 28, S. 1223. 1926.

² G. H. DIEKE u. J. J. HOPFIELD, ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 299. 1926.

³ F. R. BICHOVSKY u. L. C. COPELAND, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 1315. 1928.

⁴ O. W. RICHARDSON u. P. M. DAVIDSOHN, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 123, S. 466. 1929.

⁵ R. FRERICHS, Phys. Rev. Bd. 36, S. 398. 1930. Vgl. auch G. HERZBERG, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 10, S. 189. 1930.

⁶ Anmerkung bei der Korrektur: Neuere Bestimmungen: J. T. TATE u. W. W. LOZIER, Phys. Rev. (2) Bd. 39, S. 254. 1932 (Elektronenstoßmethode) 194 kcal; A. K. DUTTA, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 138, S. 84. 1932 (Prädissoziation von N₂O) 201 kcal; T. C. SUTTON, Nature Bd. 130, S. 132. 1932 (Korrektur des Wertes von DUTTA) 208 kcal.

⁷ R. T. BIRGE, l. c.

⁸ J. KAPLAN, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 15, S. 226. 1929.

⁹ A. v. WEINBERG, Chem. Ber. Bd. 52, S. 150. 1919; Bd. 53, S. 1347. 1920; Bd. 56, S. 463. 1922.

¹⁰ K. FAJANS, Chem. Ber. Bd. 53, S. 643. 1920; Bd. 55, S. 2826. 1922.

¹¹ L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 1384. 1931.

* Vgl. MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik, 11. Aufl., Bd. IV, Teil 3, S. 615.

Bezeichnet man mit z die Verbrennungswärme von gasförmigem Kohlenstoff in molekularem Sauerstoff O_2 , dann läßt sich die Verbrennungswärme Q_D des Diamanten zerlegen in

$$Q_D = z - 2y_D = 94,4 \text{ kcal.} \quad (16)$$

Bezeichnet man weiter mit x und y die Arbeit, die zur Lösung einer C—H- bzw. einer C—C-Bindung in aliphatischen Kohlenwasserstoffen pro Mol erforderlich ist, mit v die Verbrennungswärme von 1 Gramm-Atom Wasserstoffatomen in O_2 , dann lassen sich die Verbrennungswärmen zweier beliebiger Kohlenwasserstoffe nach J. THOMSENS¹ Vorgang wie folgt zerlegen:

$$\left. \begin{array}{l} C_2H_6: \quad -y - 6x + 2z + 6v = Q_1 = 370 \text{ kcal.} \\ C_3H_8: \quad -2y - 8x + 3z + 8v = Q_2 = 527 \text{ kcal.} \end{array} \right\} \quad (17)$$

Bei dieser Zerlegung ist vorausgesetzt, daß alle C—C-Bindungen, ebenso alle C—H-Bindungen unter sich energetisch gleichwertig sind. Unter Eliminierung von x und v erhält man den Ausdruck

$$z - 2y = 3Q_2 - 4Q_1 = 101 \text{ kcal}$$

und unter Berücksichtigung der Verbrennungswärmen zahlreicher anderer Kohlenwasserstoffe den Mittelwert:

$$z - 2y = 103 \pm 8 \text{ kcal.} \quad (18)$$

Aus (16) und (18) folgt dann

$$y_D - y = 4 \pm 4 \text{ kcal,} \quad (19)$$

d. h. die praktische Identität von y und y_D *. Mit Gleichung (19) ist gewissermaßen die Brücke geschlagen von den diamantartigen Stoffen zu den Atommolekülen. Wie die Röntgenanalyse ergeben hat, sind auch die C—C-Abstände in aliphatischen Kohlenwasserstoffen nahezu gleich denen im Diamanten.

Eine entsprechende Überlegung am Graphitgitter² (vgl. Bd. XXIII/2 ds. Handb., Artikel EWALD) führt zu der Feststellung, daß jedes C-Atom von drei gleichweit entfernten C-Atomen umgeben ist, während das vierte C-Atom relativ so weit liegt, daß man die Arbeit zur Lösung dieser vierten Bindung glaubt vernachlässigen zu können (Gleitvermögen des Graphits). Man kann mit dieser Annahme die Verbrennungswärme Q_G des Graphits zerlegen in

$$Q_G = z - \frac{3}{2}y_G, \quad (20)$$

worin y_G die Arbeit zur Spaltung einer C—C-Bindung im Graphit bedeutet. Der Nachweis, daß diese Arbeit angenähert der Arbeit zur Spaltung der C—C-Bindung in aromatischen Verbindungen, also Verbindungen mit Kohlenstoffringen, gleich ist, wurde in analoger Weise wie oben von v. STEIGER² geführt.

$$\text{Es ist} \quad z - \frac{3}{2}y_G = 94,3. \quad (20a)$$

Aus fünf aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde abgeleitet

$$z - \frac{3}{2}y_{ar} = 100,4, \quad (20b)$$

also

$$y_G - y_{ar} = 4 \text{ kcal.} \quad (20c)$$

Die C—C-Abstände im Graphit und in aromatischen Kohlenwasserstoffen sind genau gleich.

¹ JUL. THOMSEN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 1, S. 369. 1887; Thermochem. Untersuch. IV. 1886; ZS. f. anorg. Chem. Bd. 40, S. 185. 1904. Vgl. auch Anm. 6 auf S. 977.

* Die zweifellos reelle Differenz zwischen der Energie der C—C-Bindung im Diamanten und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wurde von K. FAJANS (ZS. f. phys. Chem. Bd. 99, S. 395. 1921) auf die Kraftwirkungen zwischen entfernteren C-Atomen zurückgeführt.

² A. v. STEIGER, Chem. Ber. Bd. 53, S. 666. 1920.

Die Absolutwerte der C—H- und C—C-Bindung lassen sich nun auf folgendem Wege berechnen:

Der Wert für z ergibt sich nach (16) durch Addition der Sublimationswärme S_C des Diamanten bei Zimmertemperatur zu seiner Verbrennungswärme Q_{CO_2} :

$$z = Q_{CO_2} + S_C = 94,4 + (150 \pm 10) = 244 \pm 10 \text{ kcal pro Gramm-Atom.}$$

Entsprechend gilt:

$$v = \frac{1}{2}Q_{H_2O} + D_H = 34,2 + (50,5 \pm 1) = 84,7 \pm 1 \text{ kcal pro Gramm-Atom.}$$

Zwei der Unbekannten der Gleichungen (17) sind also bestimmt; die beiden anderen, x und y , sind daher aus Gleichungen (17) oder aus entsprechenden Gleichungen für andere Kohlenwasserstoffe zu berechnen. Im Mittel erhält man aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen $x = 93$, $y = 71$ kcal.

In analoger Weise lassen sich aus den Bildungs- bzw. Verbrennungswärmen und den Atombildungsarbeiten (Tab. 66) der Elemente die Spaltungsarbeiten vieler Atombindungen durch Anwendung einfacher thermochemischer Gleichungen berechnen. Voraussetzung dabei ist die Konstanz der Bindungswerte in allen Kombinationen¹, die zwar sicher nicht streng erfüllt ist, deren angenäherte Gültigkeit aber durch die Gleichheit der C—C-Bindung im Diamanten und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen nahegelegt wird.

Eine systematische Neuberechnung ergab die in Tabelle 32 enthaltenen Zahlen². In Spalte 1 sind die betreffenden Bindungen aufgeführt; in Spalte 2 die Bildungswärmen Q bzw. Verbrennungswärmen V ³, aus denen die Spaltungsarbeiten berechnet wurden, in Spalte 3 der Autor, dessen Messung von Q oder V verwendet wurde. Spalte 4 zeigt die Art der Berechnung; die verwendeten Buchstaben sind größtenteils im vorstehenden erklärt; die Dissoziationsarbeiten D_H , D_O usw. beziehen sich auf je 1 Gramm-Atom, mit D_{OH} ist die Spaltungsarbeit einer O—H-Bindung im Wasser bezeichnet usw. λ = Verdampfungswärme, σ = Sublimationswärme, L = Lösungswärme. Im Gegensatz zu der entsprechenden Tabelle der 1. Auflage wurde für jede Bindung nur eine, und zwar die einfachste Verbindung der betreffenden Reihe herangezogen, und zwar aus folgenden Gründen: Für die einfachsten Verbindungen sind fast stets die Verbrennungswärmen im gasförmigen Zustand bekannt; man ist also von den Fehlern der meist unsicher bekannten oder zu schätzenden Schmelz- und Verdampfungswärmen unabhängig. Ferner liegen für fast alle einfachen Verbindungen Werte eines und desselben Autors, nämlich J. THOMSENS, vor, weshalb die Vergleichbarkeit eine wesentlich höhere ist. Zur Berechnung der C—O- und C—N-Bindung in Alkoholen und Aminen wurden für die O—H- und N—H-Bindung die aus H_2O bzw. NH_3 berechneten Werte D_{OH} und D_{NH} eingesetzt.

Für die aromatischen Verbindungen, ferner für die aliphatische C—F-Bindung wurde die Bindungsenergie nicht durch Zerlegung der Verbrennungswärme der betreffenden Verbindung, sondern aus der Differenz dieser Verbrennungswärme und der von Benzol bzw. Heptan berechnet, wie aus der Spalte „Zerlegung“ zu ersehen ist. Durch dieses Verfahren wird die Zahlenrechnung vereinfacht, ferner kann man auf diese Weise die meist unbekanntesten Schmelz- und Verdampfungswärmen eliminieren, indem man die Differenzen der Verbrennungswärmen im gleichen Aggregatzustand wählt und die *Differenzen* der

¹ Über energetische Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Gruppen des gleichen Moleküls vgl. Artikel HERZFELD, Ziff. 34.

² H. G. GRIMM u. H. WOLFF, unveröffentlicht; vgl. 1. Aufl. ds. Handb.-Artikels, Tab. 33.

³ Bei den Verbrennungswärmen wurden die von SWIETOSLAWSKI bestimmten Korrekturfaktoren der Daten älterer Autoren berücksichtigt, vgl. W. SWIETOSLAWSKI, Thermochemie. Leipzig 1928.

Schmelz- und Verdampfungswärmen vernachlässigt, was im allgemeinen nur einen sehr geringen Fehler bedingen wird.

Die etwas abgeänderte Berechnungsweise bringt an sich keine erheblichen Änderungen der Spaltungsarbeiten gegenüber den früher¹ angegebenen Werten; dagegen liegen bei den Bindungen mit O, N und F stärkere Abweichungen vor, da ja für diese Elemente sich die Werte für die Atombildungsarbeiten geändert haben.

Die aus komplizierteren Verbindungen berechneten Werte der Spaltungsarbeiten weichen mitunter merklich von denen der Tabelle 32 ab²; vielfach läßt sich jedoch nicht entscheiden, ob diese Abweichungen reell sind oder auf Meßfehler der Verbrennungswärmen zurückzuführen sind. Bei mehrfach substituierten Verbindungen, z. B. mehrwertigen Alkoholen usw., scheint vielfach eine gegenseitige Beeinflussung der Bindungen stattzufinden, die zu einer Erhöhung der mittleren Spaltungsarbeiten führt.

Tabelle 32. Spaltungsarbeiten von Atombindungen.

Bindung	Berechnet aus	Autor ³	Zerlegung	Spaltungsarbeit in kcal/Mol
<i>Bindungen in anorganischen Stoffen.</i>				
H—H	Spektroskopisch	WITMER, DIEKE u. HOPFIELD		101
H—F	$Q_{(HF)} = 64,0$	v. WARTENBERG	$D_{HF} = Q + D_H + D_F$	148
H—Cl	$Q_{(HCl)} = 22,0$	THOMSEN	$D_{HCl} = Q + D_H + D_{Cl}$	101
H—Br	$Q_{(HBr)} = 8,4$	„	$D_{HBr} = Q + D_H + D_{Br} + \lambda_{Br}$	85
H—J	$Q_{(HJ)} = -6,0$	„	$D_{HJ} = Q + D_H + D_J + \sigma_J$	70
F—F	Spektroskopisch	v. WARTENBERG		66,8 ⁴
Cl—Cl	„	KUHN ⁵		56,8
Br—Br	„	„ ⁶		45,2
J—J	„	„ ⁶		35,6
O=O	„	FRERICHS		118
N≡N	„	BIRGE, KAPLAN		208
O—H	$Q_{(H_2O)} = 57,85$	ROTH	$D_{OH} = \frac{1}{2}(Q + 2D_H + D_O)$	109 ⁷
N—H	$Q_{(NH_3)} = 10,95$	HABER	$D_{NH} = \frac{1}{3}(Q + 3D_H + D_N)$	89 ⁸
C=O	$Q_{(CO_2)}$	ROTH	$\frac{1}{2}(Q + S_C + 2D_O)$	181
C≡O ⁹	Spektroskopisch	BIRGE, KAPLAN		238

¹ 1. Aufl. ds. Handb.-Artikels, Tab. 33.

² Vgl. eine Zusammenstellung von J. A. CLOPATT, Comm. Fenn. Bd. 6, Nr. 23. 1933. Die dort angegebenen *Absolutwerte* sind großenteils überholt; der Vergleich der Werte für gleichartige Bindungen ist jedoch von Interesse.

³ Zitate zum Teil auf S. 999/1000. Die meisten Daten sind den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL entnommen.

⁴ Vgl. E. LEDERLE, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 17, S. 360. 1932.

⁵ Korrigiert von A. ELLIOT.

⁶ Korrigiert von G. E. GIBSON u. W. HEITLER.

⁷ Direkte experimentelle Bestimmung der Dissoziationsarbeit $H_2O \rightarrow HO + H$: R. W. WOOD u. E. GAVIOLA 120 kcal, K. F. BONHOEFFER und H. REICHARDT 115 kcal, H. SENFTLEBEN u. O. RIECHEMEIER, Phys. ZS. Bd. 34, S. 228. 1933 (dort auch die übrige Literatur), 117 kcal. $HO \rightarrow H + O$ nach J. R. BATES, Bodenstein-Band der ZS. f. phys. Chem. 1931, S. 329: 116 kcal.

⁸ Spektroskop. Bestimmung der Spaltungsarbeit des NH-Radikals: J. R. BATES, l. c. (Anm. 7): 102 kcal.

⁹ Vgl. Ziff. 26.

Tabelle 32 (Fortsetzung).

Bindung	Berechnet aus	Autor	Zerlegung	Spaltungsarbeit in kcal/Mol
<i>Bindungen in aliphatischen Stoffen.</i>				
C-C _{Diam.}	S _C = 150	FAJANS	$\frac{1}{2} S_C$	75
C-C	Verbrennungswärmen von Kohlenwasserstoffen	Messungen von THOMSEN u. a.; berechnet von FAJANS	$y = \frac{1}{2} z - 51,5 = \frac{1}{2} S_C - 4,3$	71
C-H			$x = v + \frac{z}{2} - \frac{y}{2} - 78,5 = D_H + \frac{1}{4} S_C + 5,0$	93
C-F	$V_{C_7H_{15}} = 1119 = V_1$ $V_{C_7H_{16}} = 1150 = V_2$	SWARTS EDGAR u. CALINGAERT	$V_2 - V_1 + x - 2v + D_{HF} + L_{HF}$ $= V_2 - V_1 + \frac{1}{4} S_C + D_F + 12,2$	114
C-Cl	$V_{(CH_3Cl)} = 163,8$	THOMSEN	$z + 2v + D_{HCl} - 3x - V$ $= \frac{1}{4} S_C + D_{Cl} - V + 169,8$	72
C-Br	$V_{(CH_3Br)} = 183,2$	„	$z + 3v + D_{Br} - 3x - V$ $= \frac{1}{4} S_C + D_{Br} - V + 182,0$	59
C-I	$V_{(CH_3I)} = 199,6$	„	$z + 3v + D_I + \sigma_I - 3x - V$ $= \frac{1}{4} S_C + D_I + \sigma_I - V + 182,0$	45
C=C	$V_{(C_2H_4)} = 330,9$	„	$-4(x-v) + 2z - V$ $= S_C + 305,6 - V$	125
C≡C	$V_{(C_2H_2)} = 307,9$	„	$-2(x-v) + 2z - V$ $= \frac{3}{2} S_C + 247,2 - V$	164
C-O (Äther)	$V_{(CH_3)_2O} = 346,8$	„	$-3(x-v) + z + \frac{1}{2} D_O - \frac{1}{2} V$ $= \frac{1}{4} S_C + \frac{1}{2} D_O - \frac{1}{2} V + 182$	76
C-O (Alkohol)	$V_{(C_2H_5OH)} = 337,3$	RICHARDS	$-5x - y + 2z + 6v + D_O - D_{OH} - V$ $= \frac{1}{4} S_C + \frac{1}{2} D_O - V + 344,4$	74
C=O (Aldehyd)	$V_{(CH_3 \cdot CHO)} = 280,0$	THOMSEN	$-4x - y + 2z + 4v + D_O - V$ $= \frac{1}{2} S_C + D_O - V + 310$	164
C=O (Keton)	$V_{(CH_3 \cdot CO \cdot CH_3)} = 434,3$	„	$-6x - 2y + 3z + 6v + D_O - V$ $= \frac{1}{2} S_C + D_O - V + 467$	167
C-N	$V_{(CH_3 \cdot NH_2)} = 257,3$	„	$-3x - 2D_{NH} + z + 5v + D_N - V$ $= \frac{1}{4} S_C + \frac{1}{3} D_N + 243 - V$	58
C≡N	$V_{(CH_3 \cdot CN)} = 310,2$	„	$-y - 3(x-v) + 2z + D_N - V$ $= \frac{3}{4} S_C + D_N + 280,7 - V$	187
<i>Bindungen in aromatischen Stoffen.</i>				
C-C _{graphit}	S _C = 150	FAJANS	$\frac{2}{3}(z - 94,4) = \frac{2}{3} S_C$	100
C _{ar} -C _{ar} *	Verbrennungswärmen von 5 Kohlenwasserstoffen	Messungen von STOHMANN; berechnet von STEIGER	$y_{ar} = \frac{2}{3}(z - 100,2) = \frac{2}{3} S_C - 3,9$	96
C _{ar} -H			$x_{ar} = \frac{y_{ar}}{2} + v - 30,3 = \frac{1}{3} S_C + D_H + 1,7$	102
C _{ar} -C _{al} *	$V_{(C_6H_5 \cdot CH_3)} = 945,5 = V_1$ $V_{(C_6H_6)} = 788,7 = V_2$	RICHARDS	$x_{ar} - 3x + z + 2v - (V_1 - V_2)$ $= \frac{7}{12} S_C - (V_1 - V_2) + 149,5$	80
C _{ar} -F	$V_{C_6H_5F} = 746,6 = V_1$ $V_{C_6H_6} = 780,5 = V_2$	SWARTS RICHARDS	$x_{ar} - 2v + D_{HF} + L_{HF} + (\lambda_2 - \lambda_1)$ $+ (V_2 - V_1)$ $= \frac{1}{3} S_C + D_F + (V_2 - V_1) + 8,9$	126
C _{ar} -Cl	$V_{[C_6H_4Cl_2]} = 671,5 = V_1$ $V_{[C_6H_6]} = 778 = V_2$	BERTHELOT RICHARDS	$x_{ar} - 2v + D_{HCl} + L_{HCl}$ $+ \frac{1}{2}(\sigma_2 - \sigma_1) + \frac{1}{2}(V_2 - V_1)$ $= \frac{1}{3} S_C + D_{Cl} + \frac{1}{2}(V_2 - V_1) - 29,4$	102
C _{ar} -O	$V_{[C_6H_5OH]} = 730,8 = V_1$ $V_{[C_6H_6]} = 776,8 = V_2$	STOHMANN	$x_{ar} - D_{OH} + D_O + (\sigma_2 - \sigma_1)$ $+ (V_2 - V_1)$ $= \frac{1}{3} S_C + \frac{1}{2} D_O + (V_2 - V_1) - 28,2$	97
C _{ar} -N	$V_{(C_6H_5NH_2)} = 828,6 = V_1$ $V_{(C_6H_6)} = 788,7 = V_2$	LEMOULT RICHARDS	$x_{ar} + v - 2D_{NH} + D_N - (V_1 - V_2)$ $= \frac{1}{3} S_C + \frac{1}{3} D_N - (V_1 - V_2) + 28,6$	73

* C_{ar} = C-Atom eines Benzolkerns; C_{al} = C-Atom einer Seitenkette.

Neuerdings sind verschiedene der vorstehend berechneten Bindungsenergien auch direkt spektroskopisch bestimmt worden, und zwar von J. W. ELLIS¹, der bestimmte Bandenzüge in den Absorptionsspektren organischer Flüssigkeiten im sichtbaren und nahen Ultrarotgebiet der C—H-Bindung bzw. N—H-Bindung zuordnete und daraus die Energien dieser Bindungen bestimmte. Wie Tabelle 33 zeigt, sind die ELLISSchen Werte für die C—H-Bindung im Hexan und Zyklhexan nur um einige Prozent größer als der oben berechnete Wert der C—H-Bindung in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Dagegen ergeben bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen die beiden Methoden keine befriedigende Übereinstimmung. Der hohe Wert für die C—H-Bindung im CHCl₃ kann durch thermochemische Daten nicht mit Sicherheit kontrolliert werden; es ist jedoch wohl denkbar, daß infolge der Substitution durch drei Cl-Atome der Bindungswert der C—H-Bindung des Methans sich stark ändert. Weniger wahrscheinlich erscheint jedoch der ELLISSche Wert der N—H-Bindung im Anilin, der um 24 kcal höher liegt als der Wert der N—H-Bindung im NH₃.

Aus den *Ramanspektren* lassen sich bekanntlich die „Federkräfte“ und die mittleren rücktreibenden Kräfte der Valenzschwingungen ableiten²; diese Kräfte müssen natürlich in nahem Zusammenhang mit den Dissoziationsenergien stehen; doch geht in diesem Zusammenhang noch eine Größe ein, die

die *Asymmetrie* der Schwingung mißt und die im allgemeinen nicht bekannt ist. Unter der Annahme, daß diese Größe für eine und dieselbe Bindung, z. B. die C—H-Bindung, konstant ist, konnten DADIEU und KOHLRAUSCH² in Übereinstimmung mit den Berechnungen von FAJANS und von STEIGER und mit den Ergebnissen von ELLIS feststellen, daß die C—H-Bindung in aromatischen Verbindungen stärker ist als in aliphatischen; ferner, daß auch an C-Atomen, die an einer doppelten oder dreifachen Bindung beteiligt sind, die H-Atome stärker gebunden sind. Es ist zu erwarten, daß wir mit dem Fortschreiten der Forschung auf diesen Gebieten noch eingehende verfeinerte Kenntnisse über die genauen Spaltungsarbeiten der einzelnen Bindungen erhalten werden.

Vorläufig darf auf die Übereinstimmung bzw. Nichtübereinstimmung zwischen den direkt spektroskopisch bestimmten Spaltungsarbeiten von ELLIS, den aus den Ramanspektren und den thermochemisch berechneten nicht allzuviel Gewicht gelegt werden. Die spektroskopischen Werte sind nämlich im allgemeinen durchaus nicht hypothesenfrei abgeleitet und können noch manche Änderung erfahren, wie es z. B. für die Dissoziationsarbeiten von O₂ und N₂ der Fall war³. Ferner kann eine Diskrepanz unter Umständen darauf beruhen, daß sich die spektroskopischen Werte mitunter auf Dissoziationsvorgänge beziehen, bei denen der eine Partner im angeregten Zustand auftritt. Weiterhin ist zu beachten, daß die mit Hilfe der Bildungswärmen z. B. für die C—H-Bindung

Tabelle 33. Vergleich spektroskopischer und berechneter Spaltungsarbeiten.

Bindung	Substanz	Spaltungsarbeit in kcal/Mol	
		Aus Bandenspektren	Thermochemisch berechnet
C—H	Hexan	97	93
	Zyklhexan	94	93
	Benzol	117	102
	Anilin	117	102
	Chloroform	108	—
N—H	Anilin	113	—

¹ J. W. ELLIS, Phys. Rev. (2) Bd. 33, S. 27. 1929.

² A. DADIEU u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Chem. Ber. Bd. 63, S. 251. 1930; K. W. F. KOHLRAUSCH, Der Smekal-Raman-Effekt, S. 162ff. Berlin 1931.

³ Vgl. z. B. J. W. ELLIS, Journ. Frankl. Inst. Bd. 208, S. 514. 1929, wo eine Differenz zwischen dem spektroskopischen und dem thermochemischen Wert der N—H-Bindung von 26 kcal auf die Möglichkeit eines Extrapolationsfehlers zurückgeführt wird.

berechneten Energiewerte Mittelwerte sind, während sich die spektroskopischen Werte auf die Abtrennung des ersten H-Atoms beziehen¹.

Trotz der Unsicherheiten mancher Zahlen lassen die Spaltungsarbeiten der Tabelle 32 in mehrfacher Hinsicht Zusammenhänge erkennen, und zwar sowohl mit der Größe der zu Molekülen verbundenen Atome bzw. Pseudoatome als auch mit dem *Abstand* der verbundenen Atomkerne. So sieht man zunächst, daß die Spaltung einer C—C-Bindung in aromatischen Verbindungen, z. B. in C₆H₆, mehr Arbeit erfordert als bei aliphatischen Verbindungen, z. B. H₃C—CH₃. Dieser Tatsache entspricht, daß auch im Graphit die Spaltungsarbeit größer ist als im Diamanten und daß die C—C-Abstände im Graphit und in den aromatischen Kohlenwasserstoffen kleiner sind als im Diamanten und den aliphatischen Kohlen-

Tabelle 34. Spaltungsarbeiten in Atome pro Gramm-Atom Wasserstoff.

HF 148	H ₂ O 109	H ₃ N 89	H ₄ C 93
HCl 101	H ₂ S 75	H ₃ P	H ₄ Si 72
HBr 85			
HJ 70			

wasserstoffen. Die Tabelle zeigt weiter, daß allgemein die aromatischen Bindungen fester sind als die aliphatischen, z. B. ist die C—H-Bindung in C₆H₆ fester als die C—H-Bindung in C₂H₆.

Die Spaltungsarbeiten flüchtiger Hydride sind in Tabelle 34 zusammengestellt. Man sieht, daß die Arbeit zur Abspaltung eines H-Atoms in derselben Richtung zunimmt, in der die Größe der Moleküle (Pseudoatome, vgl. Ziff. 27) abnimmt. Ganz entsprechende Zusammenhänge zeigen die in Tabelle 35 zusammengestellten Daten über die Spaltungsarbeiten von Kohlenstoffbindungen. Diese Daten sind in einer der in Abb. 15 enthaltenen Hydridverschiebungsregel entsprechenden Weise eingetragen; man sieht, daß sie von unten nach oben mit abnehmender Atomgröße zunehmen. Von rechts nach links nehmen sie deshalb zu, weil hier die Anzahl der Bindungen von 1 auf 3 wächst und der Einfluß der zunehmenden Atomgröße verdeckt ist. Die C—CH₃-Bindung steht auch hier wie oben (Ziff. 27, 28) nahe an der C—Cl-Bindung.

Tabelle 35. Spaltungsarbeiten von C-Bindungen in kcal/Mol.

C≡N 187	C=O 164	C—F 114
C≡C 164		C—O 74
	C=C 125	C—N 58
		C—C 71
		C—Cl 72

unten nach oben mit abnehmender Atomgröße zunehmen. Von rechts nach links nehmen sie deshalb zu, weil hier die Anzahl der Bindungen von 1 auf 3 wächst und der Einfluß der zunehmenden Atomgröße verdeckt ist. Die C—CH₃-Bindung steht auch hier wie oben (Ziff. 27, 28) nahe an der C—Cl-Bindung. In beiden Tabellen fallen jedoch die Werte für die N-Bindungen aus noch nicht bekannten Gründen aus der übrigen Zahlenfolge heraus.

Eine Beziehung zwischen Spaltungsarbeiten und Atomabständen läßt sich bis jetzt nur bei ähnlich gebauten Molekülen erkennen. So ergibt sich in den einzelnen Abteilungen der Tabelle 36 ein entgegengesetzter Gang zwischen Kern-

Tabelle 36. Zusammenhang zwischen Kernabstand und Spaltungsarbeit bei nichtpolar gebundenen Stoffen.

Nichtmetallmoleküle:

	HH	HF	H(OH)	HCl	HBr	HJ	CH	C(NH ₂)	C(CH ₃)	CBr	ClCl	CJ	BrBr	JJ
Kernabstand in 10 ⁻⁸ cm	0,76	0,92	1,11	1,27	1,41	1,60	1,0—1,1	1,3—1,5	1,54	1,97	1,98	2,1	2,28	2,66
Spaltungsarbeit in kcal/Mol	100	148	109	101	85	70	93	58	71	59	57	45	45	36

¹ R. МЕССЕ (ZS. f. Elektrochem. Bd. 36, S. 595. 1930) gibt z. B. die Abtrennungsarbeit des ersten H-Atoms im CH₄ zu 120 bis 130 kcal an, die Energie des zweiten H-Atoms zu 20 bis 30 kcal, die der beiden letzten H-Atome zusammen zu 215 kcal.

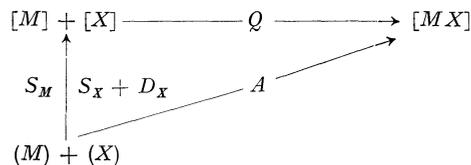
abstand und Spaltungsarbeiten. Nur der C—N-Wert fällt auch hier heraus. Bei Molekülen mit mehrfachen Bindungen scheinen, wie aus Tabelle 37 hervorgeht, die Verhältnisse komplizierter zu liegen.

Tabelle 37. Zusammenhang zwischen Kernabstand und Spaltungsarbeit bei Molekülen mit mehrfachen Bindungen.

	(CO ₂)	(N ₂ O)	(CO)	(NN)	(NO)	(OO)
Kernabstand in 10 ⁻⁸ cm	1,1	1,15	1,15	1,09	1,15	1,20
Abspaltung eines g-Atoms in kcal . . .	181	125	238	208	141	118

Die von LANGMUIR¹ auf den Isosterismus zurückgeführte große Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften (Ziff. 26) von N₂ und CO und von N₂O und CO₂ ist bei den Spaltungsarbeiten nicht zu erkennen.

Bei diamantartigen Stoffen, die beim Verdampfen Moleküle geben, z. B. bei AgJ, ist die Spaltungsarbeit nach folgendem Schema



zu

$$A = Q + S_M + S_X + D$$

zu berechnen, worin bedeuten: Q die Bildungswärme der Verbindung $[MX]$ aus den kristallisierten Komponenten, S_M und S_X die Sublimationswärmern von Metall und Nichtmetall, D_X die Dissoziationswärme von X_n . Hier ließen sich noch keine Gesetzmäßigkeiten feststellen².

Zum Schluß dieses Abschnittes noch eine kurze Bemerkung über die *Bedeutung* der in Tabelle 32 bis 37 verzeichneten Energiegrößen. Diese Größen stellen die Energien dar, die aufzuwenden sind, um die betreffenden Bindungen *in einem Elementarprozeß* zu lösen, wobei als Endprodukte die Atome im *Normalzustand* auftreten sollen. Da sich an den Elementarprozeß der Dissoziation weitere Prozesse anschließen können, die ebenfalls von Energieänderungen begleitet sein können, ist die bei einem chemischen Vorgang auftretende Energieänderung im allgemeinen verschieden von der Bindungsenergie der Tabelle 32. Z. B. hat man sich die Differenz bei der Abtrennung des ersten und zweiten O-Atoms im CO₂ folgendermaßen vorzustellen:

$$\begin{array}{r}
 (\text{CO}_2) = (\text{CO})^* + (\text{O}) - 181 \text{ kcal} \\
 (\text{CO})^* = (\text{C}) + (\text{O}) - 181 \text{ kcal} \\
 (\text{CO})^* = (\text{CO}) + \quad \quad A \text{ kcal} \\
 \hline
 (\text{CO}_2) = (\text{CO}) + (\text{O}) - (181 - A) \text{ kcal} \\
 (\text{CO}) = (\text{C}) + (\text{O}) - 238 \text{ kcal.}
 \end{array}$$

Es muß sein

$$\begin{array}{l}
 2 \cdot 181 = 238 + 181 - A \\
 A = 57 \text{ kcal.}
 \end{array}$$

Die Differenz zwischen den beiden Werten 181 und 238 kcal erklärt sich also dadurch, daß der erste Wert sich auf ein angeregtes instabiles Molekül (CO)*,

¹ I. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 41, S. 1543. 1919.

² Die in der 1. Aufl. vermuteten Beziehungen zwischen Atomabständen und Spaltungsarbeiten bei diamantartigen Stoffen konnten mit neueren Zahlen nicht bestätigt werden.

der zweite sich auf das normale (CO)-Molekül bezieht. Ähnlich kann man mit SCHWARZENBACH¹ annehmen, daß selbst im Hexaphenyläthan die aliphatische C—C-Bindung dieselbe Festigkeit hat wie im Äthan, daß aber bei der Umlagerung des primären Triphenylmethyls zum existierenden Radikal so viel Energie frei wird, daß die Dissoziation sich unter geringem Energieaufwand bereits bei Zimmertemperatur vollzieht. Die von EBEL und BRETSCHER² vorgeschlagene Annahme einer Oszillation der Bindungsenergie ist nach diesen Vorstellungen nicht nötig.

e) Metalle und Metallverbindungen.

34. Allgemeines über den metallischen Zustand. Der „metallische“ Zustand von Elementen, Metallverbindungen, Mischkristallen, Eutektika usw. wird durch hohes elektrisches Leitvermögen, gutes Wärmeleitvermögen, durch starkes Reflexionsvermögen (Metallglanz) und geringe Lichtdurchlässigkeit charakterisiert. Über die Natur des metallischen Zustandes war bis auf die neueste Zeit nichts Bestimmtes bekannt; man hatte nur die allgemeine Vorstellung, daß die Eigentümlichkeiten des metallischen Zustandes auf das Vorliegen „freier“ Elektronen zurückzuführen seien. Quantitative Vorstellungen über die Anordnung und Verknüpfung dieser Elektronen haben zuerst RIECKE³ und DRUDE⁴ entwickelt, die die Elektronen im Metall als Gas behandelten; die DRUDEsche Theorie wurde von H. A. LORENTZ⁵ weiterentwickelt.

HABER⁶ hat sodann angenommen, daß die Valenzelektronen bei den Metallen die Rolle eines Anions, z. B. des Cl⁻ im NaCl-Gitter, übernehmen könnten, eine Annahme, die jedoch nach DEBYE und SCHERRER⁷ mit der röntgenspektroskopischen Erfahrung nicht in Einklang zu bringen ist. (Näheres Artikel HERZFELD, Ziff. 120.) FRENKEL⁸ nahm an, daß im Metallgitter jedes Elektron nur ein oder einige Male dasselbe Atom umkreist bzw. „hineintaucht“, dann aber sich entfernt und dem Nachbaratom so nahe kommt, daß es jetzt in dieses hineintaucht, um sodann auf ein drittes Ion usw. überzugehen. Ähnliche Vorstellungen hat HÖJENDAHL⁹ entwickelt. FRENKEL vermochte auf Grund seiner Vorstellungen näherungsweise die Kohäsionskräfte und die Kompressibilität der Metalle zu berechnen.

Besonderen Erfolg hatte die Anwendung der neuartigen FERMISchen Statistik auf die Metalle durch PAULI¹⁰, durch welche sich zeigen ließ, daß die Elektronen im Metall als „entartetes“ Gas aufzufassen sind; dadurch verschwanden viele Schwierigkeiten der früheren Theorien. SOMMERFELD¹¹ und seine Mitarbeiter konnten mit Hilfe dieser Vorstellungen das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz, die thermoelektrischen und magnetischen Effekte ableiten¹².

¹ G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* Bd. 12, S. 820. 1929.

² F. EBEL u. E. BRETSCHER, *Helv. Chim. Acta* Bd. 12, S. 443. 1929.

³ E. RIECKE, *Wied. Ann.* Bd. 66, S. 345, 353. 1898; *Jahrb. d. Radioakt.* Bd. 3, S. 24. 1906; *Phys. ZS.* Bd. 10, S. 508. 1909.

⁴ P. DRUDE, *Ann. d. Phys.* Bd. 1, S. 566. 1900; Bd. 3, S. 370. 1900; Bd. 7, S. 687. 1902.

⁵ H. A. LORENTZ, *Theory of Electrons.* Leipzig 1909.

⁶ F. HABER, *Verh. d. D. Phys. Ges.* Bd. 13, S. 1128. 1911; *Berl. Ber.* 1919, S. 506, 990.

⁷ P. DEBYE u. P. SCHERRER, unveröffentlicht, nach F. HABER, *Berl. Ber.* 1919, S. 990.

⁸ J. FRENKEL, *ZS. f. Phys.* Bd. 29, S. 214. 1924.

⁹ K. HÖJENDAHL, *Phil. Mag.* (6) Bd. 48, S. 349. 1924.

¹⁰ W. PAULI, *ZS. f. Phys.* Bd. 41, S. 81. 1927.

¹¹ A. SOMMERFELD, *Naturwissensch.* Bd. 15, S. 525. 1927; *ZS. f. Phys.* Bd. 47, S. 1, 43. 1928; W. V. HOUSTON, *ZS. f. Phys.* Bd. 47, S. 33. 1928; Bd. 48, S. 449. 1928; C. ECKART, ebenda Bd. 47, S. 38. 1928.

¹² Siehe hierzu auch F. BLOCH, *ZS. f. Phys.* Bd. 52, S. 555. 1928; Bd. 53, S. 216. 1929; Bd. 57, S. 545. 1929; Bd. 59, S. 208. 1930; Bd. 61, S. 206. 1930.

Die ferromagnetischen Erscheinungen konnten, von der gleichen Grundlage ausgehend, von HEISENBERG¹ aufgeklärt werden.

Einen von diesen Theorien abweichenden Standpunkt nimmt SLATER² ein, nach dessen Auffassung die Elektronen zum größten Teil gebunden und nur zu einem kleinen Teil „frei“ sind, der die metallische Leitfähigkeit bewirkt. SLATER nimmt bei den Metallen ähnlich wie bei der Atombindung (Ziff. 24) zwei Arten von Kräften an, nämlich 1. eine Art COULOMBScher Anziehung (J-Kraft) und 2. eine quantenmechanische Austausch- (K-) Kraft. Einen vermittelnden Standpunkt zwischen den Anschauungen von SOMMERFELD, BLOCH, HEISENBERG einerseits, SLATER andererseits versuchen BERNAL und MOTT³ einzunehmen.

Ausführlicher wird die Elektronentheorie der Metalle im Kap. 3 von SOMMERFELD und BETHE behandelt.

35. Metallische Elemente. Wie BERNAL⁴, dem wir in dieser Ziffer vielfach folgen, gezeigt hat, lassen sich bei den metallischen Elementen empirisch zwei Klassen unterscheiden, die als echte Metalle oder Metalle erster Art und als Halbmetalle oder Metalle zweiter Art bezeichnet werden. Tabelle 38 gibt einen Überblick über die Unterschiede in den Eigenschaften der beiden Gruppen; zu der Tabelle ist zu bemerken, daß eine *scharfe* Abgrenzung der beiden Gruppen gegeneinander nicht möglich ist. Zu den echten Metallen gehören alle diejenigen,

Tabelle 38. Einteilung der metallischen Elemente nach J. D. BERNAL.

	Echte Metalle (Metalle 1. Art)	Halbmetalle (Metalle 2. Art)
Elemente	Alkalimetalle Erdalkalimetalle Selt. Erden Ti—Cu ⁵ , Zr—Ag, Hf—Au, Th, U	Zn, Cd, Hg Ga, In, (Tl) Ge, Sn, (Pb) As, Sb, Bi
Kristallgitter	Kub.-flächen- oder -raumzent. oder hexag. dicht. Packung Koordinationszahl 12 oder 8	Loser gepackte Strukturen Koordinationszahl < 8, vielfach = 8 - n
Änderung d. Eigenschaften b. Schmelzen	Abnahme der elektr. Leitfähigkeit	Zunahme der elektr. Leitfähigkeit
Wirksame Kräfte	Vorwiegend J-Kräfte nach SLATER	Vorwiegend K-Kräfte nach SLATER

die im kubisch-flächenzentrierten, kubisch-raumzentrierten Gitter oder in der hexagonalen dichtesten Kugelpackung, also in Gittern mit den höchsten Koordinationszahlen 12 und 8, kristallisieren⁶. Die Halbmetalle kristallisieren in Gittern, die von diesen Strukturen mehr oder weniger stark abweichen und die lockerer gepackt sind. Nach HUME-ROTHERY⁷ streben die Halbmetalle und die Nichtmetalle der höheren Perioden die Koordinationszahl 8 - n an, wobei n die Gruppennummer im periodischen System ist. Dieses Bestreben ist gleichbedeutend mit dem Anstreben solcher Elektronen-Achterschalen, wie sie beim

¹ W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 49, S. 619. 1928.

² J. C. SLATER, Phys. Rev. (2) Bd. 35, S. 509. 1930.

³ J. D. BERNAL, Fortschr. der techn. Röntgenkunde Bd. II, S. 217. Leipzig 1931.

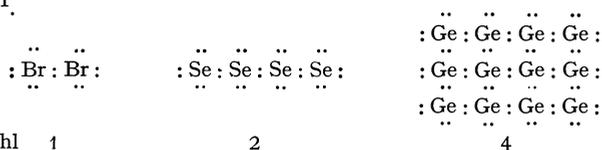
⁴ J. D. BERNAL, Trans. Faraday Soc. Bd. 25, S. 367. 1925; Metallwirtsch. Bd. 9, S. 983. 1930; Fortschr. der techn. Röntgenkunde Bd. II, S. 200. Leipzig 1931.

⁵ Ohne Mn.

⁶ Vgl. auch die Tabellen im Artikel KRONIG, Ziff. 6.

⁷ W. HUME-ROTHERY, Phil. Mag. (7) Bd. 9, S. 65. 1930.

Eingehen homöopolarer Bindungen entstehen; dies zeigen die folgenden Elektronenformeln¹.



Koordinationszahl 1

2

4

So findet man bei den Nichtmetallen F, Cl, Br, J zweiatomige Moleküle (Koordinationszahl 1), die im Kristall nur durch VAN DER WAALSsche Kräfte verbunden sind; bei den Elementen Se, Te liegen Atom-Spiralketten (Koordinationszahl 2), bei As, Sb, Bi wellenförmige Atomschichten der Koordinationszahl 3 vor. Die Kräfte, die diese Ketten bzw. Flächen im Kristall zusammenhalten, müssen VAN DER WAALSsche Kräfte oder die Kräfte der „metallischen Bindung“ sein². Bei Ge und Sn_{grau} hat man die Raumnetze der diamantartigen Stoffe mit der Koordinationszahl 4 (Ziff. 32); Zn und Cd haben Strukturen mit sechs Nachbarn³. Bei den schwereren Elementen, z. B. bei Tl, Pb, überwiegt die „metallische“ Tendenz; sie kristallisieren in dichtesten Kugelpackungen. Die elektrische Leitfähigkeit ändert sich bei den beiden Gruppen von Metallen beim Schmelzen im entgegengesetzten Sinne.

Auch die Tendenz zur Mischkristall- und Verbindungsbildung ist bei den beiden Gruppen sehr verschieden. Die echten Metalle bilden untereinander vielfach Mischkristalle, falls ihre Radien nicht allzusehr verschieden sind. Die Halbmetalle neigen mehr zur Bildung von Verbindungen, und zwar sowohl mit ihresgleichen als auch mit echten Metallen.

Die Unterschiede zwischen den beiden Gruppen von Metallen führt BERNAL zurück auf das Vorwiegen der SLATERSchen J-Kräfte bei den echten, der K-Kräfte bei den Halbmetallen. Demnach stellen die J-Kräfte die eigentliche metallische Bindung dar, die jedoch für sich allein niemals auftritt.

Im Gegensatz zu den Ionen- und Atomverbindungen ist bei den Metallen die Löslichkeit im festen Zustand keine reziproke Eigenschaft⁴. Aus einer interessanten Zusammenstellung von BERNAL geht hervor, daß die Lösefähigkeit für andere Metalle besonders groß ist bei den Triadenelementen sowie bei Cu, Ag, Au, Tl, besonders klein bei den Alkali- und Erdalkalimetallen sowie Al, Zn, Hg; ferner, daß die Löslichkeit in anderen Metallen im festen Zustand am größten bei Zn, Cd, Al, Sn, sehr klein bei Pb, Sb, Au, Tl ist. Tiefere Gesetzmäßigkeiten lassen sich hier jedoch noch nicht erkennen.

36. Intermetallische Verbindungen⁵. Die besondere Stellung, welche die Metalle unter den chemischen Stoffen einnehmen, kommt auch in den Verbindungen, die sie untereinander eingehen, zum Ausdruck, die übrigens ähnliche

¹ Auch bei As liegt die Achterschale vor, wie eine einfache Überlegung zeigt; die Elektronenformel wurde hier nur weggelassen, weil sie unübersichtlich wirkt.

² BERNAL nimmt metallische, HUME-ROTHERY VAN DER WAALSsche Kräfte an.

³ Ga hat nach F. LAVES (ZS. f. Krist. Bd. 84, S. 256. 1933) eine sehr komplizierte Struktur, sie steht jedoch einer Struktur mit der Koordinationszahl 5 nahe. Bei Elementen mit weniger als vier Außenelektronen ist die Erreichung einer Elektronen-Achterschale durch Teilung der Elektronen mit den umgebenden Atomen nicht mehr möglich (vgl. E. VOGT, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. Bd. XI, S. 336. 1932).

⁴ TAMMANN hat bereits 1907 die Regel ausgesprochen, daß Elemente mit höherem Schmelzpunkt in festem Zustand mehr von den Elementen mit niedrigerem Schmelzpunkt lösen können als umgekehrt. ZS. f. anorg. Chem. Bd. 53, S. 453. 1907.

⁵ Zusammenfassende Literatur: J. D. BERNAL, l. c.; A. F. WESTGREN, ZS. f. angew. Chem. Bd. 45, S. 33. 1932; Journ. Frankl. Inst. Bd. 212, S. 577. 1931; A. F. WESTGREN u. G. PHRAGMÉN, Trans. Faraday Soc. Bd. 25, S. 379. 1929; U. DEHLINGER, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. Bd. 10, S. 340. 1931.

physikalische Eigenschaften wie die metallischen Elemente selbst besitzen. Der chemischen Systematik haben sie viel Schwierigkeiten bereitet, da die in diesen Stoffen auftretenden Valenzzahlen keine Beziehungen zu den sonstigen Valenzzahlen zu besitzen scheinen. Da diese Verbindungen im allgemeinen nur im festen Zustand existieren, ließen sie sich, wie etwa auch die diamantartigen Stoffe und die Silikate, nicht nach den üblichen chemischen Methoden erforschen. Die Feststellung der Verbindungsbildung erfolgte früher hauptsächlich durch die von TAMMANN ausgebildete thermoanalytische Methode, die auf der Untersuchung des zeitlichen Abkühlungsvorgangs der Schmelzen und der Festlegung der dabei auftretenden Neigungsänderungen der Abkühlungskurven beruht. Einen viel tieferen Einblick in den Aufbau dieser Stoffe erhielt man neuerdings mit Hilfe der Röntgenanalyse, die insbesondere von WESTGREN und seinen Mitarbeitern auf Strukturprobleme der Metallegierungen angewendet wurde.

Die Röntgenanalyse zeigte, daß bei den Metallen die Begriffe „Verbindung“ und „Mischkristall“ nicht streng zu trennen sind¹. Während z. B. bei Ionen- und Atomverbindungen eine Verbindung zweier Stoffe (Doppelsalz, Komplexverbindung, Molekülverbindung) einen scharfen Punkt im Zustandsdiagramm darstellt, sind die intermetallischen Verbindungen über einen größeren oder kleineren Konzentrationsbereich stabil; ihre Zusammensetzung ist innerhalb dieses Bereiches dadurch variabel, daß sie mit ihren Komponenten feste Lösungen bilden können. Ferner kann in intermetallischen Verbindungen die Atomanordnung ähnlich wie in Mischkristallen eine statistische sein: nur in bestimmten Fällen treten regelmäßige Anordnungen, die im Röntgendiagramm zu „Überstruktur“linien führen, auf (s. weiter unten). Es erhebt sich daher die Frage, ob diese Phasen von wechselnder chemischer Zusammensetzung überhaupt als chemische Verbindungen anzusehen sind. Im allgemeinen wird man diese Frage bejahen können, da die Verbindungen sich thermoanalytisch durch Schmelzpunktsmaxima kennzeichnen und charakteristische Röntgendiagramme geben. Andererseits treten derartige „Verbindungen“ mit charakteristischen Röntgendiagrammen oder Überstrukturlinien unter bestimmten Bedingungen auch in solchen Systemen auf, die lückenlose Mischkristallreihen geben, z. B. die Verbindungen AuCu und AuCu₃² (vgl. auch Ziff. 85). Der Begriff „Verbindung“ hat also bei den intermetallischen Phasen eine weniger strenge Bedeutung als sonst, und die Grenzen gegenüber dem Begriff „Mischkristall“ sind verwischt.

Die Untersuchungen von WESTGREN und PHRAGMÉN u. a. haben ergeben, daß bei intermetallischen Verbindungen eine Anzahl charakteristischer Gitter auftritt, die auch von den Metallen selbst bevorzugt werden. So besitzt im Cu-Zn-Diagramm das β -Messing, das etwa der Formel CuZn entspricht, das raumzentrierte kubische Gitter; die ϵ -Phase CuZn₃ kristallisiert in der hexagonalen dichtesten Packung, während die γ -Phase Cu₅Zn₈ ein bei metallischen Elementen nicht vorkommendes kompliziertes kubisches Gitter mit 52 Atomen im Elementarbereich aufweist. Nach einer zuerst von HUME-ROTHERY³ gefundenen Regel, für die insbesondere WESTGREN und Mitarbeiter zahlreiche Beispiele geliefert haben, ist nun in Legierungen das Auftreten bestimmter Kristallstrukturen vielfach an eine bestimmte „Valenzelektronenkonzentration“, d. h.

¹ Vgl. auch G. BRUNI, Feste Lösungen und Isomorphismus, S. 31. Leipzig 1908. Über die verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten in solchen Phasen vgl. C. WAGNER u. W. SCHOTTKY, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 11, S. 163. 1930.

² C. H. JOHANSSON u. J. O. LINDE, Ann. d. Phys. (4) Bd. 78, S. 439. 1925; Bd. 82, S. 449. 1927. Vgl. die Zusammenstellung bei U. DEHLINGER, l. c. S. 340.

³ W. HUME-ROTHERY, Journ. Inst. Metals Bd. 35, S. 295. 1926.

eine bestimmte durchschnittliche Valenzelektronenzahl pro Atom geknüpft¹. Tabelle 39, die im wesentlichen der zusammenfassenden Darstellung von DEH-

Tabelle 39. Verbindungen von Cu, Ag, Au mit Metallen zweiter Art.

Bezeichnung	β -Phasen	β' -Phasen	γ -Phasen	ε -Phasen
Struktur	Kub. raumzentriert	Wie β -Mn	Kub. Riesenzone (52 Atome im Elementarbereich)	Hexagonale dichteste Packung
Valenzelektronenverhältnis	3 : 2	3 : 2	21 : 13	7 : 4
Zusammensetzung und Homogenitätsbereich in Atomprozenten des Metalls 2. Art	CuZn 46–49 ?Cu ₃ Al (22–30) Cu ₅ Sn (13–17) CuBe 47–49 AgMg ? AgZn 49–54 AgCd 49–51 AgLi ⁴ 48–52 AuZn 38–55	Ag ₃ Al 25 Au ₃ Al 25 Cu ₅ Si ²	Cu ₅ Zn ₈ 61–67 Cu ₅ Cd ₈ ? Cu ₉ Al ₄ 31–44? Cu ₃₁ Sn ₈ 20,5 Cu ₅ Hg ₈ ? 30–33! Ag ₅ Cd ₈ 60–65 Ag ₅ Zn ₈ 60–64 Ag ₅ Hg ₈ ? Au ₅ Zn ₈ 65–69 Au ₅ Cd ₈ ?	CuZn ₃ 78–85 Cu ₃ Sn 25 Cu ₃ Sb ³ 19–25 CuBe ₃ ? Cu ₃ Ge ? AgZn ₃ 70–86 AgCd ₃ 69–83 Ag ₅ Al ₃ 27–43 Ag ₃ In ⁴ ? Ag ₃ Sn ? Ag ₃ Sb ³ 10–16 (–25) AuZn ₃ 84–89 AuCd ₃ ? Au ₅ Al ₃ ? Au ₃ Hg ⁴ 25

LINGER⁵ entnommen ist, und Abb. 37 aus einer Arbeit von WESTGREN und PHRAGMÉN⁶ illustrieren diese Regel. Infolge der endlich ausgedehnten Homogenitätsbereiche herrscht allerdings eine gewisse Toleranz in bezug auf die Valenzelektronenkonzentration; die erwähnte Regel ist also als Näherungsregel anzusehen.

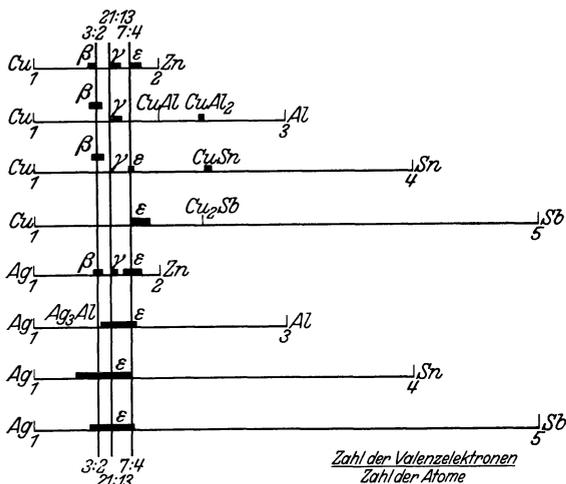


Abb. 37. Valenzelektronenkonzentration bei intermetallischen Verbindungen. (Nach WESTGREN und PHRAGMÉN.)

Die Legierungen gleicher Kristallstruktur mit gleicher „Valenzelektronenkonzentration“ sind als isostere Stoffe (Ziff. 26) anzusehen. Es besteht aber insofern ein gewisser Unterschied gegenüber dem normalen Isosterismus, als hier der chemische Bautypus (vgl. Ziff. 77) keine Rolle spielt. So sind z. B. die isosteren Stoffe BaSO₄ und CsClO₄ auf die gleiche allgemeine Formel MXO₄

zu bringen, während dies etwa bei CuZn und Cu₃Al nur möglich ist, wenn man die individuellen Unterschiede zwischen den Atomrümpfen der Metalle vernachlässigt

¹ Bei der Valenzelektronenkonzentration 3 : 2 sind, wie Tabelle 39 zeigt, zwei verschiedene Strukturen möglich, nämlich die kubisch-raumzentrierte oder die komplizierte kubische Struktur des β -Mn.

² Nach S. ARRHENIUS u. A. WESTGREN, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 14. S. 66. 1931.

³ Entsprechen angenähert der Regel von W. HUME-ROTHERY.

⁴ Ausnahmen von der Regel von W. HUME-ROTHERY.

⁵ L. c. S. 356.

⁶ A. F. WESTGREN u. G. PHRAGMÉN, Trans. Faraday Soc. Bd. 25, S. 379. 1929.

und die Elektronen als „Partner“ dieser Atomrümpfe ansieht, was mit den Vorstellungen über die metallische Bindung ja gut im Einklang steht. Durch diese Art von Isosterismus erklären sich zum Teil die merkwürdigen „Valenzzahlen“ der intermetallischen Verbindungen, wobei allerdings die Bevorzugung der Valenzelektronenkonzentrationen 3:2 (= 21:14), 21:13, 7:4 (= 21:12) ungeklärt bleibt. Ferner folgt aus der Regel von HUME-ROTHERY, daß es bei gleichstrukturierten Verbindungen aus Atomen verschiedener Valenz unmöglich ist, gleichartige Gitterpunkte in gleicher Weise zu besetzen. So sind z. B. nach WESTGREN und PHRAGMÉN in CuZn und Cu₃Al die Cu- und Zn- bzw. Cu- und Al-Atome regelmäßig angeordnet; die Anordnung im CuZn muß aber natürlich von der im Cu₃Al verschieden sein. Die mit beiden „isomorphe“ Verbindung Cu₅Sn, die ebenfalls im raumzentrierten Gitter kristallisiert, zeigt nun keine Überstruktur, da hier eine geordnete Anordnung kristallographisch nicht möglich ist; in dieser Verbindung sind die Cu- und Sn-Atome statistisch wie in einem Mischkristall verteilt.

Da die HUME-ROTHERYSche Regel in vielen Legierungen erfüllt ist, wenn man als Valenzelektronenzahl die Zahl der Elektronen mit höchstem n (Tab. 1) einsetzt, so ist der Schluß berechtigt, daß diese Elektronen in den Metallen frei beweglich sind. In gewissen Fällen folgt aber aus dem Valenzelektronenverhältnis, daß die Zahl der freien Elektronen nicht gleich der Zahl der Elektronen mit höchstem n ist. So zeigen z. B. die Legierungen MnAl, FeAl, NiAl dieselbe Struktur wie β -Messing, CuZn. Da in dieser Struktur das Valenzelektronenverhältnis 3:2 vorliegt, so folgt daraus — die Gültigkeit der obigen Regel für diese Stoffe vorausgesetzt —, daß in den obigen Phasen den Übergangselementen Mn, Fe, Ni die Valenzelektronenzahl 0 zuzuschreiben ist. Um dies zu prüfen, hat EKMAN¹ eine Anzahl von Legierungen der Übergangselemente untersucht und z. B. die Struktur des γ -Messings mit der Valenzelektronenkonzentration 21:13 bei einer Anzahl Legierungen gefunden, die nahezu den Formeln A₅B₂₁ entsprechen, wenn A eines der Elemente Fe, Co, Ni, Pd, Pt und B = Zn oder Cd ist. Auch hier kommt man also zum Verhältnis 21:13, wenn den Übergangselementen die Zahl 0 zuerteilt wird. Die Annahme liegt nahe, daß in diesen Legierungen die Valenzelektronen der Übergangselemente zur Auffüllung der unvollständigen Elektronenschalen im Innern verwendet werden. Damit stimmt die von WESTGREN und von EKMAN gemachte Beobachtung überein, daß bei der Bildung dieser Verbindungen starke Volumkontraktionen auftreten, während im allgemeinen die Volumänderungen bei der Bildung metallischer Verbindungen gering sind. Ferner stehen damit gut im Einklang Beobachtungen von JOHANSSON und LINDE², von VOGT³ und von SVENSSON⁴ über das magnetische und elektrische Verhalten der Mischkristallreihen Pd—Au, Pd—Ag, Pd—Cu und Pd—Pt, aus denen hervorzugehen scheint, daß im Pd-Metall unabgeschlossene stark paramagnetische Ionen⁵, in den Legierungen jedoch *neutrale* Pd-Atome im Grundzustand vorliegen, bei denen ja nach den spektroskopischen Befunden durch Einwandern der 5s-Elektronen in das 4d-Niveau die abgeschlossene Ag⁺-Konfiguration erreicht wird (vgl. auch Ziff. 95).

Nach ZINTL⁶ gilt die Regel von HUME-ROTHERY nicht für Metallverbindungen, an denen sehr unedle Metalle beteiligt sind. Z. B. hat NaTl nach den

¹ W. EKMAN, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 12, S. 57. 1931.

² C. H. JOHANSSON u. J. O. LINDE, Ann. d. Phys. (5) Bd. 5, S. 762. 1930; J. O. LINDE, ebenda Bd. 10, S. 52. 1931.

³ E. VOGT, ZS. f. Elektrochem. Bd. 37, S. 460. 1931; Ann. d. Phys. (5) Bd. 14, S. 1. 1932.

⁴ B. SVENSSON, Ann. d. Phys. (5) Bd. 14, S. 699. 1932.

⁵ Wahrscheinlich Pd⁺-Ionen (E. VOGT, l. c.); vgl. Ziff. 95.

⁶ E. ZINTL u. W. DULLENKOPF, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 16, S. 195. 1932.

Untersuchungen von ZINTL und DULLENKOPF ein ganz ähnliches Gitter wie β -Messing, aber die Valenzelektronenkonzentration 4:2, statt 3:2; weitere derartige Ausnahmen sind LiAg^1 , LiTl^2 , MgTl^2 , CaTl^2 , SrTl^2 mit den Valenzelektronenkonzentrationen 2:2, 4:2, 5:2 und der Struktur des β -Messings.

Aus den magnetischen und elektrischen Eigenschaften vieler intermetallischer Verbindungen schließt BERNAL, daß in ihnen die Bindungskräfte mehr homöopolarer Natur sind als in den reinen Metallen (Vorwiegen der K-Kräfte).

Ganz andersartige Metallverbindungen als die bisher besprochenen wurden neuerdings von ZINTL³ untersucht. Es handelt sich um Verbindungen vom Typus Na_4Pb_9 , Na_3As_5 usw., die als kolloidale Lösungen in flüssigem Ammoniak zur Untersuchung gelangten. Diese Stoffe sind als „polyanionige Salze“ analog den Polysulfiden aufzufassen und demnach $\text{Na}_4[\text{Pb}(\text{Pb}_8)]$ usw. zu formulieren; sie sind nur in Verbindung mit NH_3 stabil, das am Na angelagert wird. Nach Entfernung des NH_3 lagern sie sich in normale metallische Phasen um. Derartige Verbindungen bildet Na mit den Elementen, die 2 bis 4 Stellen vor einem Edelgas stehen (Pb, As, S usw.); mit den Elementen dagegen, die 5 bis 7 Stellen vor einem Edelgas stehen, bildet Na auch in flüssigem Ammoniak normale Legierungen, z. B. NaTl.

37. Metallische Phasen mit Metalloidatomen. Nicht nur die Metallatome untereinander können metallische Verbindungen oder „Phasen“ bilden, sondern auch einige nichtmetallische Elemente wie H, B, C, Si, N, P, As, Sb, S, Se, Te bilden mit gewissen Metallen metallische oder metallähnliche Phasen. Eine systematische Untersuchung der metallischen Hydride, Boride, Karbide und Nitride verdanken wir G. HÄGG⁴, der gezeigt hat, daß die Nichtmetalle H, B, C, N mit den „Übergangselementen“ Sc bis Ni (teilweise auch Cu), Y bis Pd, La bis Pt metallische Phasen bilden, während sie mit anderen Metallen nichtmetallische Verbindungen liefern. Für die Hydride, Karbide und Nitride geht diese Tatsache auch aus der von ANTROPOFF und STACKELBERG⁵ aufgestellten Systematik dieser Stoffe hervor. HÄGG führt die Befähigung zur Bildung metallischer Phasen auf die Kleinheit der Radien von H, B, C und N zurück; das ebenfalls kleine O-Atom bildet infolge der geringeren Polarisierbarkeit von O^{--} mit den Übergangselementen Ionenverbindungen⁶. Mit größeren, leicht polarisierbaren Anionen, wie S^{--} , Se^{--} , Te^{--} , As^{---} , Sb^{---} , Bi^{---} , bilden die Übergangselemente Stoffe vom NiAs-Typus, die ebenfalls metallischer oder halbmetallischer Natur sind.

Die Stabilität der metallischen Hydride, Boride, Karbide und Nitride ist nach HÄGG um so größer, je weniger ausgebaut die Elektronenhülle des Metallatoms ist. Für die Nitride und Karbide der Elemente Sc bis Ni zeigt dies Tabelle 40. Auch die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe nimmt bei den Nitriden und Karbiden der Tabelle 40 von links nach rechts ab.

Die röntgenographische Untersuchung dieser Systeme ergab, daß unterhalb eines bestimmten Radienverhältnisses Metalloidatom:Metallatom, das etwa gleich

¹ S. PASTORELLO, Gazz. chim. ital. Bd. 60, S. 493. 1930.

² E. ZINTL u. G. BRAUER, zitiert nach ZINTL u. DULLENKOPF.

³ E. ZINTL, W. GOUBEAU u. W. DULLENKOPF, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 154, S. 1. 1931; E. ZINTL u. A. HARDER, ebenda S. 47; E. ZINTL u. W. DULLENKOPF, ebenda (B) Bd. 16, S. 183. 1933; E. ZINTL u. H. KAISER, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 211, S. 113. 1933.

⁴ G. HÄGG, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 6, S. 221. 1929; Bd. 12, S. 33. 1931; Metallwirtschaft Bd. 10, S. 387. 1931.

⁵ A. v. ANTROPOFF u. M. v. STACKELBERG, Atlas der physikal. und anorg. Chemie, Tafeln 14–16.

⁶ Dagegen werden die Stoffe Cu_2O und Ag_2O von BERNAL als metallische Einlagerungsverbindungen aufgefaßt.

Tabelle 40. Stabilität metallischer Nitride und Carbide.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Zahl der 3d-Elektronen	1	2	3	5	5	6	7	8
Maximaler N-Gehalt der Nitride in Atomproz. bei Behandlung des Metalls mit N ₂	50	50	50	50	33	0	0	0
mit NH ₃	50	50	50	50	40	33	0	0
Zersetzungstemperatur der Nitride in °C	>2000	>2000	~2000	~1000	~500			
Maximaler C-Gehalt der Carbide . .	50	50	50	40	30	25	25	25

0,59 gefunden wurde¹, einfache Kristallstrukturen auftreten. Diese Phasen sind als „Einlagerungsverbindungen“ aufzufassen, in denen die Metallatome ein einfaches Gitter besetzen, während die Nichtmetallatome in die Lücken der Metallstrukturen eingelagert werden und diese mehr oder weniger aufweiten. Oberhalb des Verhältnisses 0,59 finden sich kompliziertere Strukturen, die noch nicht näher untersucht sind; sie zeichnen sich durch sehr enge Homogenitätsbereiche aus, während die Phasen mit einfachen Strukturen sich meistens über ausgedehnte Gebiete erstrecken. Die Hydride und Nitride der Übergangselemente bilden stets einfache Strukturen; bei einigen Carbiden und allen bis jetzt untersuchten Boriden dieser Elemente treten die komplizierteren Strukturen auf. Diese bilden wahrscheinlich größtenteils nicht *Einlagerungs-*, sondern Substitutionsgitter; hierher gehören z. B. der Zementit Fe₃C, die Fe—B-Legierungen u. a.

Abb. 38 gibt als Beispiel das Ergebnis der Untersuchungen HÄGGs² an den Systemen Ti—H, Zr—H, Ta—H.

Über die Anordnung der Metalloidatome gibt die Röntgenanalyse wegen des geringen Streuvermögens dieser leichten Atome zwar häufig keine Auskunft; aus der Diskussion der Raumverhältnisse kann jedoch geschlossen werden, daß die Metalloidatome in den Einlagerungsstrukturen die Lücken der Metallstrukturen in der Weise besetzen, daß „Kontakt“ mit den Metallatomen besteht und gleichzeitig die größtmögliche Koordinationszahl angestrebt wird. Bevorzugt werden die Zusammensetzungen der Formeln M₄X, M₂X, MX und MX₂, doch sind, wie erwähnt, diese Phasen durch breite Homogenitätsbereiche ausgezeichnet, was insbesondere bei M₂X zutrifft. Die Anordnung der Metalloidatome kann als statistisch angesehen werden; doch werden sich bei ausgezeichneten Zusammen-

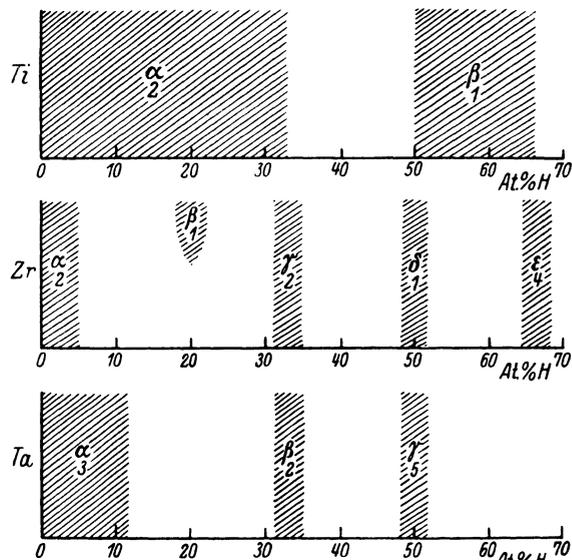


Abb. 38. Systeme Ti—H, Zr—H, Ta—H nach HÄGG. Die Zahlen geben den Typus des Metallatomgitters an und bedeuten: 1. flächenzentr. kub.; 2. hex. dicht. Kugelpack.; 3. raumzentr. kub.; 4. flächenzentr. tetrag., aber nahezu kub.; 5. flächenzentr. rhomb., aber sehr nahe raumzentr. kub.

¹ Die Radien sind aus Verbindungen unter Annahme dichtester Packungen berechnet (vgl. Ziff. 10).

² G. HÄGG, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 11, S. 433. 1931.

setzungen auch regelmäßige Anordnungen wie bei den intermetallischen Verbindungen finden. Das muß natürlich der Fall sein bei „gesättigten“ Strukturen, d. h. solchen, bei denen alle gleichartigen Lücken besetzt sind. Durch Ausfüllung gleichartiger Lücken kommt man z. B. vom kubisch-raumzentrierten Gitter oder vom kubisch-flächenzentrierten Gitter zum NaCl-Gitter, das die meisten hierhergehörigen Stoffe vom Typus MX, z. B. ScN, ZrN, CrN, TiC¹ u. a. aufweisen oder zum CaF₂-Gitter. Interessant ist noch, daß bei den meisten MX₂-Phasen eine *paarweise* Einlagerung der X-Atome stattfindet; solche X₂-Strukturen wurden erstmalig durch v. STACKELBERG² bei den Karbiden der seltenen Erden vom Typus des LaC₂ gefunden³.

Durch magnetische Untersuchung einiger hierher gehöriger Karbide und Nitride stellten KLEMM und SCHÜTH⁴ fest, daß diese Stoffe auch auf Grund ihres temperaturunabhängigen Paramagnetismus zu den Metallen zu rechnen sind.

Beim System Pd—H zeigte die magnetische Untersuchung⁵, daß die Einlagerung von Wasserstoff, ähnlich wie die Mischkristallbildung mit Au (Ziff. 36), eine Abnahme des Paramagnetismus bis zum völligen Verschwinden zur Folge hat. OXLEY⁶ deutete diesen Befund durch die Annahme, daß sich die dem Ag⁺-Ion isostere diamagnetische Konfiguration (PdH)⁺, d. h. im Sinne des Hydridverschiebungssatzes ein Pseudo-Ag⁺-Ion, bildet.

f) Die „Bindung“ durch VAN DER WAALSSche Kräfte.

38. Die zwischenatomaren Kräfte der Edelgase und die zwischenmolekularen Kräfte der Atommoleküle. Als letzte der in Tabelle 11 zusammengestellten Bindungsarten haben wir noch die „Bindung“ zu besprechen, welche die Edelgasatome in kondensiertem Zustand miteinander verknüpft. Ähnliche Kräfte üben auch die in sich abgeschlossenen, im Sinne von Ziff. 28 „edelgasähnlichen“ Moleküle aufeinander aus. Diese bei der Kondensation von Gas-molekülen und Edelgasatomen in Wirksamkeit tretenden Kräfte pflegt man auch als VAN DER WAALSSche Kräfte zu bezeichnen, weil von ihnen das Glied a/v^2 in der korrigierten Gasgleichung

$$(p + a/v^2)(v - b) = RT$$

herrührt. Als Maß für diese Kräfte hat man außer a , das bekanntlich aus den kritischen Daten zu berechnen ist (Artikel HERZFELD, Ziff. 74), die Verdampfungswärmen sowie die diesen angenähert proportionalen Siedepunkte (TROUTONS Regel) anzusehen. Die Natur dieser Kräfte hat K. F. HERZFELD in Kap. 1 ds. Bandes, Ziff. 83 ff. ausführlicher behandelt (vgl. ferner Kap. 4 ds. Bandes, Ziff. 51), so daß hier der folgende kurze Hinweis genügt:

¹ Hier ließ sich zum Teil die Lage der N- und C-Atome auch direkt röntgenographisch nachweisen, vgl. E. A. VAN ARKEL, *Physica* Bd. 4, S. 33. 1924; K. BECKER u. F. EBERT, *ZS. f. Phys.* Bd. 31, S. 268. 1925.

² M. v. STACKELBERG, *ZS. f. phys. Chem. (B)* Bd. 9, S. 437. 1930.

³ In den metallischen Boriden der Erdalkali- und seltenen Erdmetalle von der Zusammensetzung MeB₆ liegen nach einer neuen Untersuchung von M. v. STACKELBERG und F. NEUMANN [*ZS. f. phys. Chem. (B)* Bd. 19, S. 314. 1932] B₆-Komplexe vor.

⁴ W. KLEMM u. W. SCHÜTH, *ZS. f. anorg. Chem.* Bd. 201, S. 24. 1931.

⁵ H. F. BIGGS, *Phil. Mag. (6)* Bd. 32, S. 131. 1916; A. E. OXLEY, *Proc. Roy. Soc. London (A)* Bd. 101, S. 264. 1922; J. A. AHARONI u. F. SIMON, *ZS. f. phys. Chem. (B)* Bd. 4, S. 175. 1929; E. VOGT, *Ann. d. Phys. (5)* Bd. 14, S. 30. 1932.

⁶ A. E. OXLEY, l. c. Vgl. auch J. O. LINDE u. G. BORELIUS, *Ann. d. Phys. (4)* Bd. 84, S. 747. 1927.

Die zwischen neutralen Atomen und Molekülen, wie Ar, H₂O, H₄C, herrschende Anziehung haben KEESOM¹ und DEBYE² auf zwei verschiedene Ursachen zurückgeführt, und zwar auf einen *Richteffekt* und auf einen *Influenzeffekt*. Der Richteffekt tritt auf, wenn nichtkugelsymmetrische Gebilde, wie Dipole oder Quadrupole, aneinander geraten. Der Effekt beruht darauf, daß aus thermodynamischen Gründen häufiger die Lagen, in denen Anziehung zwischen den Molekülen herrscht, eingenommen werden als die, bei denen Abstoßung herrscht. Da die Wärmebewegung den Molekülen eine gleichförmige Drehung zu erteilen bestrebt ist, wirkt sie dem Richteffekt entgegen, der daher mit steigender Temperatur abnimmt. Der *Influenzeffekt* beruht darauf, daß die Moleküle deformierbar, polarisierbar sind (vgl. Ziff. 11 ff.), und daß jedes Molekül durch das Feld des anderen so deformiert wird, daß von den positiven Bestandteilen des einen Moleküls die negativen Bestandteile des anderen Moleküls herangeholt, die positiven aber entfernt werden, so daß stets Anziehung resultiert. Dieser Effekt ist natürlich von der viel langsameren Wärmebewegung unabhängig. Die Größe des Influenzeffektes ist proportional dem Quadrat der Stärke der elektrischen Felder und der Deformierbarkeit der Moleküle, wächst daher ebenso wie die Deformierbarkeit und wie die Molekularrefraktion mit der Größe der Elektronenhüllen. Die durch den Influenzeffekt erzeugte Unsymmetrie der Moleküle ist um so größer, je unsymmetrischer die deformierenden Moleküle von vornherein waren³.

Die Quantenmechanik hat auch auf dem Gebiet der VAN DER WAALSSchen Kräfte die früheren Vorstellungen korrigiert. Wie LONDON und EISENSCHITZ⁴ gezeigt haben, ist außer den beiden eben geschilderten Kräften noch ein quantenmechanischer Faktor wirksam, der als „Dispersionseffekt“ bezeichnet wird und der in vielen Fällen sogar den überwiegenden Anteil der VAN DER WAALSSchen Kräfte darstellt. Nach LONDON läßt sich dieser Effekt in erster Annäherung aus Molrefraktion und Ionisierungsspannung abschätzen; so ergibt sich z. B. der Beitrag dieses Effektes zur Sublimationswärme einer ein kubisch-flächenzentriertes Molekülgitter bildenden Substanz zu

$$S_D = 44,25 \cdot \frac{\alpha^2 \cdot I}{d^6} \quad (21)$$

[α = Polarisierbarkeit, vgl. Gleichung (4), I = Ionisierungsspannung, d = Gitterkonstante]. Rechnungen bzw. Schätzungen von LONDON zeigten, daß bei dipollosen Molekülen oder solchen mit kleinem Dipolmoment der Dispersionseffekt fast allein für die VAN DER WAALSSchen Kräfte maßgebend ist, während bei Molekülen mit größerem Dipolmoment der Richteffekt zwar nicht zu vernachlässigen ist, daß aber auch hier vielfach der Dispersionseffekt den größten Anteil darstellt (vgl. Artikel HERZFELD, Ziff. 89).

39. Das Tatsachenmaterial über die zwischenmolekularen Kräfte bei Edelgasen und Atommolekülen⁵. Vergleicht man mit KOSSEL³ die Siedepunkte oder Verdampfungswärmen in homologen Reihen homöopolar gebauter Elemente oder Verbindungen (Tab. 41), so erkennt man ein starkes Anwachsen mit steigender Molekülgröße. Diese Zunahme ist zurückzuführen auf die Zunahme der

¹ W. H. KEESOM, Comm. Leiden 1912—1914, Nr. 24 a, b, 25, 26; 1915—1916, Nr. 39 a, b, c; Phys. ZS. Bd. 22, S. 129, 643. 1921; Bd. 23, S. 225. 1922.

² P. DEBYE, Phys. ZS. Bd. 21, S. 178. 1920.

³ W. KOSSEL, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 395. 1920.

⁴ R. EISENSCHITZ u. F. LONDON, ZS. f. Phys. Bd. 60, S. 491. 1930; F. LONDON, ebenda Bd. 63, S. 245. 1930; ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 11, S. 222. 1930.

⁵ Vgl. hierzu auch A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, Kap. VII. Leipzig 1931.

Tabelle 41. Absolute Siedepunkte von Atommolekülen und Edelgasen als Maß der zwischenmolekularen Kräfte.

Dipolfreie Moleküle				Dipolmoleküle					
V	VI	VII	0						
		H ₂	He						
			4	CF ₄	SiF ₄	BF ₃	HF	H ₂ O	H ₃ N
N ₂	O ₂	F ₂	Ne	258	208	172	293	373	240
77	90	86	27	CCl ₄	SiCl ₄	BCl ₃	HCl	H ₂ S	H ₃ P
P _n	S _n	Cl ₂	Ar	350	330	285	190	211	187
563	717	139	87	CBr ₄	SiBr ₄	BBr ₃	HBr	H ₂ Se	H ₃ As
As _n	Se _n	Br ₂	Kr	463	426	363	206	231	218
906	961	332	121	CJ ₄	SiJ ₄	BJ ₃	HJ	H ₂ Te	H ₃ Sb
Sb _n	Te _n	J ₂	X	563	483	—	238	271	256
1008	1663	457	166						
Po _n	Po _n	—	Rn						
1779	—		208						

Polarisierbarkeit, die den gleichzeitigen Abfall von J und $1/d^6$ [Gleichung (21)] überkompensiert. KOSSEL wies darauf hin, daß der Anstieg der Siedepunkte bei den Elementen der 5., 6. und 7. Gruppe eine ganz ähnliche Abstufung zeigt wie bei den Edelgasen, und zwar die allgemein vorhandene charakteristische Abstufung gemäß [1, (Ziff. 8)]. In ähnlicher Weise steigen auch die Siedepunkte anderer Atommoleküle mit oder ohne Dipolmoment mit zunehmender Molekülgröße, wobei nur die kleinen Moleküle mit großem Dipolmoment, wie HF, H₂O, NH₃ herausfallen.

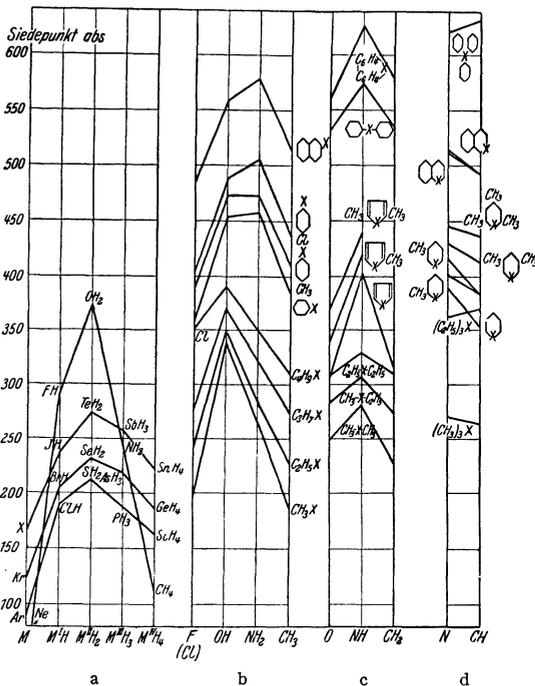


Abb. 39a bis d. Gang der Siedepunkte in systematisch ausgewählten Reihen.

RR'R''N bis RR'R''CH einen ganz regelmäßigen Verlauf der Siedepunkte¹. Vergleicht man aber die Siedepunkte (K.P.) bzw. a -Werte dieser Reihen mit den zugehörigen Dipolmomenten μ (Tab. 42a bis d), so beobachtet man, daß fast in allen Reihen — ausgenommen C₆H₅OC₆H₅ bis C₆H₅ · CH₂ · C₆H₅ — die Maxima²

¹ Vgl. M. GÜNTHER, Dissert. Würzburg 1927.

² Die Maxima der μ -, K.P.- und a -Werte in den Horizontalreihen der Tabelle 42a—d sind jeweils *kursiv* gedruckt.

der Siedepunkte und der a -Werte gegenüber dem Maximum des Dipolmoments um ein Glied nach rechts verschoben sind.

Tabelle 42. Gang der zwischenmolekularen Kräfte in Reihen von Atommolekülen.

	a) ¹					b)			
	Ne	HF	H ₂ O	H ₂ N	H ₄ C	CH ₃ F	CH ₃ OH	CH ₃ NH ₂	CH ₃ CH ₃
$\mu \cdot 10^{18}$	0	$\infty 2^2$	1,87	1,5	0	$\infty 1,8^3$	1,6	1,3	0
K.P. absol.	27	293	373	240	109	195	338	267	180
$a \cdot 10^5$	42,2	—	1089	831	449	923	2000	1421	1074
M.R.	1,00	(1,9)	3,76	5,61	6,55	(6,7)	8,23	(10,2)	11,24
	Ar	HCl	H ₂ S	H ₃ P	H ₄ Si	C ₂ H ₅ F	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ NH ₂	C ₂ H ₅ CH ₃
$\mu \cdot 10^{18}$	0	1,1	1,1	0,5	0	$\infty 1,8^3$	1,6	1,3	0
K.P. absol.	86	190	211	187	162	241	351	284	228
$a \cdot 10^5$	268	731	883	923	861	—	2400	2113	1727
M.R.	4,20	6,7	9,3	11,7	—	—	12,78	(14,9)	(16,0)
	Kr	HBr	H ₂ Se	H ₃ As	H ₄ Ge	C ₆ H ₆ F	C ₆ H ₆ OH	C ₆ H ₆ NH ₂	C ₆ H ₆ CH ₃
$\mu \cdot 10^{18}$	0	0,79	$\infty 0,4$	0,15	0	1,4	1,7	1,6	0,4
K.P. absol.	122	206	231	218	183	358	454	457	384
$a \cdot 10^5$	462	887	1050	—	—	3972	—	5282	4795
M.R.	6,37	9,14	—	—	—	—	27,95	30,58	30,84
	X	HJ	H ₂ Te	H ₃ Sb	H ₄ Sn				
$\mu \cdot 10^{18}$	0	0,38	$\infty 0,2$	0,1	0				
K.P. absol.	164	238	271	256	221				
$a \cdot 10^5$	818	—	—	—	—				
M.R.	10,4	13,7	—	—	—				
	c)			d)					
	CH ₃ · O · CH ₃	CH ₃ · NH · CH ₃	CH ₃ · CH ₂ · CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₃		CH(C ₂ H ₅) ₃			
$\mu \cdot 10^{18}$	1,32	1,05	0	0,76		0			
K.P. absol.	249	281	228	362		369			
$a \cdot 10^5$	1609	2069	1727	—		—			
M.R.	13,3	(15,0)	(16,0)	33,54		34,35			
	C ₆ H ₆ · O · C ₆ H ₆	C ₆ H ₆ · NH · C ₆ H ₆	C ₆ H ₆ · CH ₂ · C ₆ H ₆						
$\mu \cdot 10^{18}$	1,0	1,3	<0,4						
K.P. absol.	530	575	533						
M.R.	(61,1)	(63,1)	(64,1)						

Auch bei den Wirkungsquerschnittskurven ist bei geringen Elektronengeschwindigkeiten die Reihenfolge nicht diejenige der Dipolmomente — ausgenommen wiederum die Reihe Ne—CH₄ —, sondern im gleichen Sinne verschoben wie die anderen dipolabhängigen Eigenschaften (vgl. Ziff. 31, Abb. 26, 27).

Diese Erscheinung erklärt sich wohl dadurch, daß die Polarisierbarkeit, gemessen durch die Molekularrefraktion M.R.⁴, in den Reihen der Tabelle 42 von links nach rechts stark ansteigt, was nach (21) zu einem Anstieg des Dispersions-effektes und damit der Siedepunkte führt.

Nach DUNKEL⁵ lassen sich die Verdampfungswärmen organischer Moleküle annähernd additiv aus „Inkrementen“ für die Einzelgruppen berechnen. Die

¹ Vgl. A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Chem. Bindung als elektrostatische Erscheinung, Tab. 21. Leipzig 1931.

² Extrapoliert aus den Dipolmomenten von HJ, HBr, HCl.

³ Geschätzt aus dem Gang der Dipolmomente anderer Halogenalkyle.

⁴ Eingeklammerte M.R.-Werte sind aus Atomrefraktionen berechnet.

⁵ M. DUNKEL, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 138, S. 42. 1928.

folgende Zusammenstellung dieser „Molkohäsionswerte“ zeigt den großen Einfluß der Dipolgruppen $-\text{OH}$, $=\text{CO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$ auf die Verdampfungswärmen und damit auf die Siedepunkte:

Gruppe	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-$	$-\overset{ }{\text{C}}\text{H}-$	$-\text{O}-$	$-\text{OH}$	$=\text{CO}$	$-\text{COOH}$	$-\text{NH}_2$	$-\text{Cl}$	$-\text{NO}_2$
Molkohäsion (cal/Mol)	1780	990	-380	1630	7250	4270	8970	3530	3400	7200

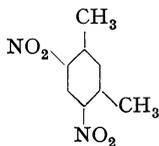
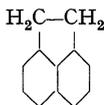
40. Organische Molekülverbindungen¹ und assoziierte Moleküle. Die organischen Molekülverbindungen, die in Lösung oder in festem Zustand auftreten, sind den kondensierten Nichtmetallmolekülen durchaus an die Seite zu stellen. Die Kräfte, die das Zustandekommen der Molekülverbindungen bewirken, und die im allgemeinen auf die Wirkung von „Nebervalenzen“ oder „Restaffinitäten“ zurückgeführt werden, dürften in den meisten Fällen von der gleichen Art sein wie die VAN DER WAALSSchen Kräfte. In erster Linie sind es Stoffe mit Dipolmomenten, die zur Bildung von Molekülverbindungen neigen, insbesondere Stoffe mit den asymmetrischen Gruppen NO_2 , OH usw. Die Bildung von Molekülverbindungen kann so erfolgen, daß die Dipolgruppen verschiedener Moleküle sich nach Art der Abb. 40a bis b gegenseitig abzusättigen suchen oder so, daß die Dipolgruppe eines Moleküls durch Polarisationswirkung den nichtpolaren Teil des Nachbarmoleküls bindet².

Die röntgenographische Untersuchung einer Reihe von Molekülverbindungen durch E. HERTEL³ und seine Mitarbeiter ergab, daß für den Aufbau dieser Stoffe folgende drei Möglichkeiten bestehen:

1. die Moleküle A und die Moleküle B sind von ihresgleichen völlig isoliert, A-Moleküle haben als Nachbarn nur B-Moleküle und umgekehrt (dreidimensionales Abwechslungsprinzip).

Beispiel:

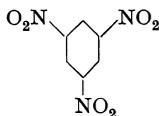
Die Verbindung



2. Molekülketten von A wechseln mit Ketten von B ab (zweidimensionales Abwechslungsprinzip).

Beispiel:

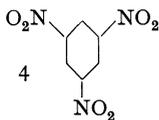
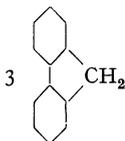
Die Verbindung



3. Molekülschichten von A wechseln mit Schichten von B ab (eindimensionales Abwechslungsprinzip).

Beispiel:

Die Verbindung



Ähnlich wie mit Fremdmolekülen lagern sich starke Dipolmoleküle auch mit ihresgleichen in Lösung, im festen Zustand und mitunter auch im Dampf-

¹ Das chemische Tatsachenmaterial über Molekülverbindungen findet sich in der Monographie von P. PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen. 2. Aufl. Stuttgart 1927.

² Vgl. G. BRIEGLER, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 16, S. 272. 1932.

³ E. HERTEL u. H. KLEU, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 11, S. 59. 1930; E. HERTEL u. G. H. RÖMER, ebenda Bd. 11, S. 90. 1930.

zustand zu Assoziationskomplexen zusammen. Die Bildung derartiger Assoziationskomplexe ist am deutlichsten am dielektrischen Verhalten in dipollosen Lösungsmitteln erkennbar; während bei nichtassoziierenden Molekülen die Molekularpolarisation $P = \frac{E+1}{E+2} \frac{M}{d}$ ($E =$ dielektr. Konst., $M =$ Molekulargewicht, $d =$ Dichte), gegen die Konzentration aufgetragen, Geradlinigkeit ergibt, resultieren bei assoziierenden Molekülen, wie Nitrobenzol in Benzol, Äthylalkohol in Benzol, gekrümmte Kurven¹, da infolge der Assoziation das Dipolmoment sich entweder verringern oder verstärken kann, je nachdem die Zusammenlagerung nach dem Schema der Abb. 40a bzw. 40b oder 40c erfolgt. Das Vorliegen assoziierter Moleküle im festen Zustande wurde bei der Laurinsäure von BRILL und K. H. MEYER² nachgewiesen. Nach EBERT³ ist insbesondere bei kleinen Molekülen starke Assoziation zu erwarten, da bei solchen die Dipole an der Oberfläche liegen und nicht durch andere Molekülteile abgeschirmt sind. Das Tatsachenmaterial über Assoziation entspricht dieser Erwartung durchaus. Quantitativ zeigt den abschirmenden Einfluß von Alkylgruppen eine Untersuchung von K. L. WOLF und E. LEDERLE⁴ über die Dipolmomente und Assoziationsgrade von Ketonen. Während die Dipolmomente der untersuchten zehn Ketone bis auf wenige Prozent konstant sind, nehmen die Assoziationsgrade, wie Tabelle 43 zeigt, mit zunehmender Molekülgröße stark ab.

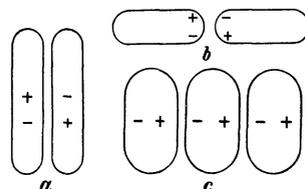


Abb. 40. Verschiedene Arten der Zusammenlagerung von Dipolmolekülen. (Nach EBERT.)

Tabelle 43.
Dipolmomente μ und Assoziationsgrade α von Ketonen nach K. L. WOLF.

	$\mu \cdot 10^{18}$	α		$\mu \cdot 10^{18}$	α
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	2,71	0,75	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_9\text{H}_{19}$	2,69	0,47
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	2,79	0,67	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	2,72	0,65
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	2,72	0,63	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$	2,79	0,60
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$	2,73	0,60	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$	2,73	0,55
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$	2,70	0,54	$(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_3)_3$	2,76	0,54

Über die Assoziationsverhältnisse dipolloser Substanzen gibt nach BRIEGLEB⁵ der Gang der Kerrkonstanten⁶ mit der Konzentration Auskunft. Man hat hier zu unterscheiden zwischen solchen Molekülen, die überhaupt keine Dipolgruppen besitzen, wie Heptan, Benzol u. a. Kohlenwasserstoffen, und solchen, die zwar das Gesamtmoment 0 besitzen, aber lokale Dipole, deren Wirkungen sich kompensieren wie etwa $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ usw. Die erstgenannten lagern sich nach den Befunden von BRIEGLEB so zusammen, daß die Achsen größter Polarisierbarkeit parallel liegen, bei Heptan also mit parallelen Längsrichtungen, bei Benzol mit parallelen Kernebenen, die zweitgenannten so, daß ihre lokalen Momente sich gegenseitig absättigen.

¹ P. DEBYE, Handbuch d. Radiologie Bd. VI. Leipzig 1925; J. ROLINSKI, ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 658. 1927.

² R. BRILL u. K. H. MEYER, ZS. f. Krist. Bd. 67, S. 570. 1928.

³ L. EBERT, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 113, S. 1. 1924.

⁴ K. L. WOLF u. E. LEDERLE, Phys. ZS. Bd. 29, S. 948. 1928; K. L. WOLF, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 2, S. 39. 1929.

⁵ G. BRIEGLEB, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 14, S. 97. 1931; Bd. 16, S. 249. 1932.

⁶ Vgl. ds. Handb. Bd. XXI, Kap. 19 (G. SZIVESSY); ferner Artikel HERZFELD, Ziff. 40 bis 41.

g) Übergänge und Grenzen zwischen den verschiedenen Bindungsarten und Verbindungsklassen.

41. Allgemeines. Die Frage, ob es zwischen den verschiedenen Bindungsarten (Tab. 11) in bestimmten Reihen chemischer Verbindungen allmähliche Übergänge oder scharfe Grenzen gibt, ist vielfach diskutiert¹, jedoch noch nicht eindeutig entschieden worden. In extremen Fällen ist zwar leicht zu entscheiden, zu welchen der in Ziff. 17 charakterisierten Verbindungsklassen ein Stoff gehört; bei Stoffen wie AlCl_3 , AgJ , Al_2O_3 , Te usw. ist aber eine Zuordnung zu einer dieser Klassen nicht ohne eingehendere Untersuchung der Eigenschaften möglich. Vielfach muß man in derartigen zweifelhaften Fällen Analogieschlüsse zu Hilfe nehmen, und bei bestimmten Verbindungen wird man einstweilen auf eine Zuordnung verzichten müssen.

Es ist von besonderem Interesse zu untersuchen, wie durch Deformations- und andere Einflüsse die scharfen Kennzeichen der einzelnen Bindungsarten und Verbindungsklassen sich verwischen und die Grenzen, soweit solche existieren, festzulegen. Aus dem Schema der Abb. 41 ist ohne weiteres zu ersehen, daß zwischen den vier Hauptverbindungsklassen (Ziff. 17) sechs verschiedene Übergänge denkbar sind, nämlich Ionenverbindung—Atommo­kül, Ionenverbindung—diamantartiger Stoff, Ionenverbindung—Metall, Atommo­kül—diamantartiger Stoff, Atommo­kül—Metall, diamantartiger Stoff—Metall.

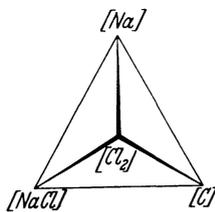


Abb. 41. Tetraederschema der Verbindungsklassen.

Bei der Besprechung der Übergänge und Grenzen zwischen den Bindungsarten ist zu beachten, daß ein und derselbe Stoff in verschiedenen Aggregatzuständen verschiedenen Bindungstypen angehören kann. Ferner kann die Bindungsart durch Lösen oder durch Hydratbildung verändert werden. So nimmt W. BILTZ² an, daß wasserfreies AlCl_3 im festen Zustand ein Ionengitter bildet, daß in der nichtleitenden Schmelze Atommo­küle, im Hydrat $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und in der Lösung dagegen Ionen vorliegen. Ein ähnlicher Wechsel der Bindungsart bei der Hydratbildung bzw. beim Lösen tritt wahrscheinlich bei HCl , CrCl_3 , NiCl_2 u. a. Stoffen auf (vgl. Ziff. 42). Über die Änderung des Bindungstypus beim Verdampfen z. B. von AgCl vgl. Ziff. 46.

42. Übergänge und Grenzen zwischen Ionenverbindungen und Atommo­külen. Schon ABEGG³ hat angenommen, daß es zwischen der polaren (heteropolaren, dualistischen) Ionenbindung und der unpolaren (homöopolaren, unitarischen) Atombindung Übergänge gibt, und KOSSEL⁴ hat ein erstes vorläufiges Bild derartiger Übergänge, z. B. bei den Verbindungen⁵



zu entwerfen versucht. RUFF⁶ hat sodann zuerst auf den großen Eigenschaftsprung zwischen AlF_3 und SiF_4 in der Verbindungsreihe

	NaF	MgF_2	AlF_3	SiF_4	PF_5	SF_6
F.P.	1040	908	hochschmelzend	-77	-83	-56° C
K.P.	—	—	helle Rotglut	-90	-75	-62° C

¹ Vgl. insbesondere die Vorträge und Diskussionen auf der Tagung der Bunsen-Gesellschaft München 1928, ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 443, 519. 1928.

² W. BILTZ u. A. VOIGT, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 126, S. 39. 1923; W. FISCHER u. O. RAHLFS, ebenda Bd. 205, S. 1. 1932.

³ R. ABEGG, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 39, S. 330. 1904.

⁴ W. KOSSEL, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 229. 1916.

⁵ Diese Reihe entspricht nach unseren heutigen Vorstellungen nicht mehr ganz dem Übergang hetero-homöopolar.

⁶ O. RUFF, Chem. Ber. Bd. 52, S. 1223. 1919.

hingewiesen, in der die Anfangsglieder bis AlF_3 hoch schmelzende, schwer flüchtige Stoffe sind, während vom SiF_4 ab sehr leichtflüchtige Verbindungen vorliegen. KOSSEL¹ glaubt, diesen Eigenschaftssprung folgendermaßen erklären zu können. Er nimmt in der ganzen Verbindungsreihe Aufbau aus Ionen an und versucht, die Tatsachen im wesentlichen aus den in Abb. 42 dargestellten geometrischen Verhältnissen verständlich zu machen. Nach KOSSEL ist bei NaF , MgF_2 , AlF_3 eine „Verzahnung“ der positiven und negativen Ionen im Kristallgitter geometrisch denkbar, von SiF_4 ab soll jedoch die „Umhüllung“ des Kations durch vier und mehr Anionen die „Verzahnung“, d. h. die Bildung eines polar aufgebauten Salzgitters verhindern. Es soll vielmehr die gegenseitige Abstoßung der negativen Ionen die Bildung von Molekülen bewirken, deren innermolekulare Kräfte groß, deren zwischenmolekulare Kräfte gering sind und die bei der Kondensation in typischen Molekülittern² kristallisieren.

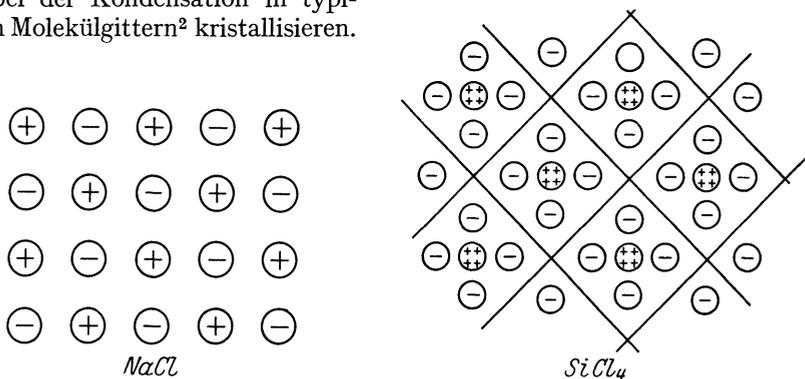


Abb. 42. Schema des Baues von NaCl und SiCl_4 nach KOSSEL.

Die systematische Verfolgung bestimmter Eigenschaften in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung ist durch Arbeiten von W. BILTZ³ mit KLEMM und anderen Mitarbeitern sehr gefördert worden. In diesen Arbeiten wird nachgewiesen, daß große Eigenschaftssprünge in der Flüchtigkeit (s. oben) auch in anderen Verbindungsreihen auftreten und daß man ihnen große Unterschiede im elektrolytischen Leitvermögen und im Molekularvolumen, namentlich im geschmolzenen Zustande⁴, an die Seite stellen kann. Um das zu zeigen, sind in Tabelle 44 die Chloride der Hauptreihen des periodischen Systems der Elemente nebst Schmelzpunkten, die ein ganz rohes Maß für die Kräfte darstellen, und Äquivalentleitfähigkeiten⁵ verzeichnet. Die letztere Größe ist definiert durch das Produkt von spezifischer Leitfähigkeit und

¹ W. KOSSEL, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 395. 1920.

² Siehe auch A. REIS, ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 412. 1920; ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 205. 1920; Bd. 2, S. 57. 1920.

³ W. BILTZ, ZS. f. phys. Chem. Bd. 100, S. 52. 1922; W. BILTZ u. A. VOIGT, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 126, S. 39. 1923; W. BILTZ u. W. KLEMM, ebenda Bd. 131, S. 22. 1923; W. BILTZ u. A. VOIGT, ebenda Bd. 133, S. 277. 1924; W. BILTZ, ebenda Bd. 133, S. 306, 312. 1924; W. BILTZ u. W. KLEMM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 110, S. 318. 1924; ZS. f. anorg. Chem. Bd. 152, S. 225. 1926; W. KLEMM, ebenda Bd. 152, S. 235, 252. 1926; W. BILTZ u. W. KLEMM, ebenda Bd. 152, S. 267. 1926; W. KLEMM, ebenda Bd. 152, S. 295. 1926; W. FISCHER, ebenda Bd. 211, S. 321. 1933.

⁴ Auch das Leitvermögen im festen Zustand wurde zur Entscheidung der vorliegenden Fragen herangezogen, doch liegen die Verhältnisse hier komplizierter. Vgl. G. VON HEVESY, ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 463. 1928. Ferner Artikel SMEKAL.

⁵ Führt man statt der Äquivalentleitfähigkeit die von SIMON (ZS. f. phys. Chem. Bd. 109, S. 136. 1924) vorgeschlagene Größe $\kappa(V/n)^{\frac{1}{2}}$ ein, so ändern sich die Verhältnisse kaum (κ = spezifische Leitfähigkeit, n = Wertigkeit des Kations, V = Molekularvolumen).

Äquivalentvolumen in geschmolzenem Zustande; hierin ist das Äquivalentvolumen gleich dem Molekularvolumen, dividiert durch die Wertigkeit des Kations. In Tabelle 44 trennt nun die verstärkte Linie die hochschmelzenden schwerflüchtigen Leiter von den flüchtigen Nichtleitern und zeigt, daß in diesen Verbindungsreihen

Tabelle 44. Schmelzpunkte und Leitfähigkeiten geschmolzener Chloride nach W. BILTZ und KLEMM.

LiCl	BeCl ₂	BCl ₃	CCl ₄		
613	440	-107	-22		
166	0,086	0	0		
NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄	PCl ₅	
800	718	191	-69	148	
133,5	28,8	1,5 · 10 ⁻⁶	0	0	
KCl	CaCl ₂	ScCl ₃	TiCl ₄		
768	780	940	-22		
103,5	51,9	15	0		
RbCl	SrCl ₂	YCl ₃	ZrCl ₄	NbCl ₅	
714	870			194	
78,2	55,7	9,5		2 · 10 ⁻⁷ ×	
CsCl	BaCl ₂	LaCl ₃	HfCl ₄	TaCl ₅	WCl ₆
645	960	860		211	275
66,7	64,6	29,0		3 · 10 ⁻⁷ ×	2 · 10 ⁻⁶ ×
			ThCl ₄		UCl ₄
			~810		567
			16		0,34 ×

Die oberen Zahlen geben die Schmelztemperaturen in Celsiusgraden, die unteren die Äquivalentleitfähigkeiten der Schmelzen $\kappa \cdot \frac{V}{n} = \frac{\text{spezifische Leitfähigkeit} \cdot \text{Mol.-Vol.}}{\text{Wertigkeit des Kations}}$ beim Schmelzpunkt in cm³/Ω. BeCl₂ ist 35° oberhalb des Schmelzpunktes gemessen. Bei den mit × bezeichneten Stoffen ist statt der Äquivalentleitfähigkeit die spezifische Leitfähigkeit κ angegeben.

BILTZ und KLEMM schließen aus ihren Ergebnissen, daß die hochschmelzenden Leiter aus Ionen, die flüchtigen Nichtleiter aus Molekülen aufgebaut sind, sagen aber über die innermolekulare Bindung in den Molekülen nichts Bestimmtes aus.

Während sich KOSSEL die flüchtigen Moleküle noch aus starren Ionen aufgebaut denkt, weist FAJANS darauf hin, daß man in der obigen Reihe der Fluoride bzw. anderer Halogenide oder auch in der folgenden Reihe der Oxyde



die von links nach rechts mit fortschreitender Ladung des Kations zunehmende Deformation der Anionen berücksichtigen muß. FAJANS stützt sich dabei unter anderem auf die mit JOOS² festgestellte Tatsache, daß in den in Tabelle 45 aufgeführten Reihen die Refraktion des Anions mit steigender Ladung bzw. Wertigkeit des Kations abnimmt, daß seine Elektronenhülle also immer stärker deformiert und immer mehr „verfestigt“ wird. In analoger Weise wird in derartigen Reihen die Lage der Röntgenabsorptionskanten des Anions beeinflußt, wie dies STELLING³ gefunden hat; sie verschiebt sich mit steigender Polarisierung zu kleineren Wellenlängen (s. auch Artikel KRONIG, Ziff. 14). FAJANS⁴ nimmt nun

¹ G. H. CARTLEDGE, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 2863. 1928.

² K. FAJANS u. G. JOOS, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 1. 1924.

³ O. STELLING, ZS. f. Phys. Bd. 50, S. 506. 1928. Vgl. auch K. FAJANS, ebenda S. 531.

⁴ Literatur s. S. 940, Fußnote 8.

im allgemeinen recht scharfe Eigenschaftsgrenzen existieren. Diese Grenzen verschieben sich von Periode zu Periode in gesetzmäßiger Weise, und zwar nimmt die Neigung, schwerflüchtige und gutleitende Chloride zu bilden, mit steigender Größe und abnehmender Ladung des Kations zu, d. h. bemerkenswerterweise in derselben Richtung, in der die deformierende Wirkung der Kationen auf die Anionen abnimmt (vgl. Ziff. 14). Nach CARTLEDGE¹ verläuft die Grenzlinie der Tabelle 44 bei Werten des „Ionenpotentials“ z/r (z = Ionenladung, r = Ionenradius nach PAULING [Tab. 5] in Å; vgl. Ziff. 14) von etwa 5.

an, daß mit steigender Polarisierung die Elektronenbahnen des Anions immer mehr zum Kation herübergezogen werden und schließlich auch zu dem Atomkern des Kations in Beziehung treten, so daß man dann nicht mehr von isolierten, in sich abgeschlossenen Ionen sprechen kann. Es findet also nach dieser Anschauung infolge der Deformation ein *allmählicher* Übergang von der idealen Ionenbindung zur idealen Atombindung, die ja im Cl_2 bzw. O_2 vorliegen muß, statt.

Tabelle 45. Abhängigkeit der Anionenrefraktion vom Kation nach FAJANS und Joos.

Stoff	Mol- Refraktion	Refraktion des Kations	Refraktion pro Anion	Stoff	Mol- Refraktion	Refraktion des Kations	Refraktion pro Anion
Cl^-	—	—	9,0	O^{--}	—	—	7
LiCl	7,59	0,2	7,4	Na_2O	—	0,50	—
BeCl_2	—	0,1	—	MgO	4,53	(0,28)	4,25
BCl_3	20,97	0,05	6,97	Al_2O_3	10,57	0,17	3,4
CCl_4	26,49	0,03	6,61	SiO_2	7,22	0,1	3,56
HCl	6,67	0	6,67	SO_3	11,01	0,05	3,65
Cl_2	11,64	—	5,82	ClO_4^-	13,3	0,04	3,3
				H_2O	3,76	0	3,76
				O_2	4,04	—	2,02

Andererseits legen die durch Tabelle 44 belegten ziemlich scharfen Eigenschaftssprünge den Gedanken nahe, daß in manchen Reihen ein *plötzlicher* Übergang von der Ionen- zur Atombindung stattfindet. Man kann zwar formal mit KOSSEL diese Eigenschaftssprünge auf die „Umhüllung“ zurückführen und durch die Größenverhältnisse auch die treppenförmige Grenzlinie der Tabelle verstehen; diese Auffassung wird zudem durch die Tatsachen über die Deformation der Elektronenhüllen erheblich erleichtert. Immerhin ist die Ähnlichkeit der rechts der Grenzlinie stehenden Stoffe mit zweifellos homöopolar gebauten Verbindungen wie Cl_2 so groß, daß der Gedanke einer scharfen Grenze doch an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Eine eindeutige experimentelle Unterscheidung zwischen Ionen- und Atomverbindungen ist vorläufig noch nicht möglich; es existieren jedoch seit einigen Jahren verschiedene experimentelle Methoden, die auf ein verschiedenes Verhalten von Ionen- und Atomverbindungen hindeuten und die vielleicht einmal die Frage der Grenzen eindeutig entscheiden können.

1. Die *Röntgenabsorptionsspektren*. STELLING¹ fand, daß die meisten der von ihm untersuchten anorganischen Chloride eine einfache Absorptionskante ausweisen, deren Lage, wie oben erwähnt wurde, durch den Deformationszustand etwas geändert wird. Organische Chlorverbindungen zeigten dagegen doppelte Kanten; ebenso zeigten Doppelkanten Cl_2 sowie die wasserfreien Stoffe CuCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , CdCl_2 , CrCl_3 , FeCl_3 und Komplexverbindungen mit innerkomplex gebundenem Chlor (s. Ziff. 51). Die experimentellen Befunde sprechen also dafür, daß die einfache Kante dem Cl^- -Ion, die Doppelkante dem homöopolar gebundenen Cl zugehört.

2. Die *Ramanspektren*. Wie KRISHNAMURTI² zeigte, findet man bei festen salzartigen Halogeniden keine Ramanlinien, im Gegensatz zu homöopolar gebauten. So gaben keine Linien: LiF, NaF, NaCl, KCl, NH_4Cl , AgCl, KJ, CaF_2 , MgCl_2 , BaCl_2 , CdCl_2 , CdBr_2 , CuCl_2 , SnCl_2 , PbCl_2 , ThCl_4 ; starke Linien gaben dagegen (zum Teil im flüssigen Zustand) HgCl , HgCl_2 , CCl_4 , SiCl_4 , TiCl_4 , SnCl_4 , SbCl_3 , PCl_5 , AsCl_5 , schwache Linien BiCl_3 , ZnCl_2 , CdJ_2 , AuCl_3 . HCl gab in

¹ O. STELLING, Chem. Ber. Bd. 60, S. 650. 1921; ZS. f. Elektrochem. Bd. 36, S. 605. 1930; ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 16, S. 303. 1932.

² P. KRISHNAMURTI, Ind. Journ. Phys. Bd. 5, S. 113. 1930; Chem. Centralbl. 1930 II, S. 3115.

Lösung keine, im gasförmigen Zustand starke Linien. Aus theoretischen Überlegungen hat PLACZEK¹ geschlossen, daß der Effekt um so schwächer sein müsse, je „heteropolarer“ der betreffende Stoff gebaut ist, und daß bei idealen Ionenverbindungen keine Ramanlinien auftreten dürften. Im Gegensatz zu diesen theoretischen Forderungen und zu den Befunden von KRISHNAMURTI scheinen allerdings Ergebnisse von RASETTI² zu stehen, der mit einer besonders empfindlichen Anordnung Ramanspektren auch bei NaCl und CaF₂ fand. Da diese Spektren sich jedoch durch ihre geringe Intensität und bei NaCl auch durch ihre kontinuierliche Struktur³ von den gewöhnlichen Spektren unterscheiden, ist die Anwendbarkeit der Ramanspektren zur Erforschung der Bindungsarten dadurch wohl nicht in Frage gestellt.

3. Die *Absorptionsspektren*. Wie FRANCK zeigte, besteht sodann die Möglichkeit, mittels der Absorptionsspektren gasförmiger Stoffe zwischen Ionen- und Atomverbindungen zu unterscheiden. Diese Methode wird jedoch erst in Ziff. 46 besprochen.

43. Grenzen zwischen Ionen- und diamantartigen Verbindungen. In Ziff. 32 wurde die Annahme ausgesprochen und durch Tatsachen belegt, daß Stoffe, die im Diamant- oder Wurtzitgitter kristallisieren, die homöopolare, „diamantartige“ Bindungsart aufweisen. Auf Grund dieser Annahmen lassen sich daher die Grenzen bei Stoffen vom Typus AB nach dem Gittertypus bestimmen, während die physikalischen Eigenschaften von Salzen und diamantartigen Stoffen nicht auffällig verschieden sind; Beispiele s. in Tabelle 48 und 49. Bei Stoffen, die einen anderen chemischen Bautypus als AB aufweisen, z. B. bei Al₂O₃, fehlt allerdings bis jetzt ein eindeutiges Kriterium überhaupt; man ist auf Mutmaßungen und Analogieschlüsse angewiesen und schließt z. B. bei Al₂O₃ aus der extremen Schwerflüchtigkeit und Härte auf diamantartige Bindung.

44. Grenzen und Übergänge bei den übrigen Bindungsarten. Die Grenzen zwischen diamantartigen Stoffen und Nichtmetallmolekülen sind leicht an dem ausgeprägten Sprung der Schmelz- und Siedepunkte zu erkennen; Beispiele s. Tabelle 47, etwa die Reihe BeO, B₂O₃, CO₂.

Über Grenzen zwischen metallischer und Ionen- bzw. Atombindungsart ist noch wenig Sicheres bekannt.

Der Übergang von Metallen zu Atommolekülen erfolgt ganz allmählich über die diamantartigen Stoffe und Halbmetalle (Ziff. 35). Auch die Grenze zwischen Metallen und Halbmetallen scheinen nicht scharf zu sein.

v. HEVESY⁴ hat gezeigt, daß in der Reihe:



der Übergang von der diamantartigen zur metallischen Bindung sich durch Abnahme der Selbstdiffusion und durch Zunahme der metallischen Leitfähigkeit kundgibt.

KLEMM und SCHÜTH⁵ schlossen aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität, daß im CuS und CuSe metallische Bindung vorliege, während CuO und CuBr₂ Übergangsglieder zu den Ionenverbindungen CuCl₂, CuSO₄ darstellen. Demnach vollzieht sich bei diesen Verbindungen des zweiwertigen Cu in der Reihe SO₄²⁻, Cl⁻, Br⁻, O²⁻, S²⁻, Se²⁻, also mit steigender Deformierbarkeit des Anions, ein allmählicher Übergang von der Ionen- zur metallischen Bindung.

¹ G. PLACZEK, ZS. f. Phys. Bd. 70, S. 84. 1931.

² F. RASETTI, Nature Bd. 127, S. 626. 1931.

³ E. FERMI u. F. RASETTI, ZS. f. Phys. Bd. 71, S. 689. 1931.

⁴ G. VON HEVESY, ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 463. 1928.

⁵ W. KLEMM u. W. SCHÜTH, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 203, S. 104. 1931; Bd. 210, S. 33. 1933.

Bei Ni und Co sind Chlorid, Bromid und Jodid noch vorwiegend salzartig; die Verhältnisse bei den Oxyden sind kompliziert, die Sulfide sind metallisch. Bei Zn sind Halogenide, Oxyd und Sulfid nichtmetallisch. Es scheint also auch steigende Ionisierungsspannung der Metalle (Ionisierungsspannung $Me \rightarrow Me^{++}$: Co 25,4, Ni 25,8, Cu 27,9 Volt) den Übergang zum metallischen Zustand zu begünstigen; ferner zeigt sich auch hier, daß eine unvollständige Elektronenschale Bedingung zur Bildung metallischer Verbindungen zwischen Metallen und Metalloiden ist (vgl. Ziff. 37).

45. Die Lage der Grenzen zwischen den Bindungsarten in Abhängigkeit von den Ioneneigenschaften. In den vorhergehenden Ziffern wurde versucht, aus verschiedenen Kriterien die Grenzen oder Übergänge zwischen den Bindungsarten in einzelnen Verbindungsreihen, in Tabelle 44 auch in einer zweidimensionalen Tabelle festzulegen. In dieser Tabelle wurde das Kation sowohl nach seiner Ladung wie nach seiner Größe variiert. Zu einer *systematischen* Betrachtung wäre jedoch ein geschlossenes System der chemischen Verbindungen erforderlich. Ein solches System existiert noch nicht; es ist wegen der außerordentlich großen Zahl von Variablen auch kaum vorstellbar. Beschränkt man sich jedoch auf die Verbindungen vom Typus $A_m B_n$, so läßt sich eine Systematik aufstellen, die verhältnismäßig übersichtlich ist¹. Allerdings ist die Zahl der Variablen in einem solchen System immer noch mindestens gleich 6, so daß die ganze Anordnung mehr als dreidimensional werden muß. Tabelle 46 zeigt, wie man, ausgehend von NaF, zu sechs Verbindungsreihen gelangt, wenn man beim Anion und beim Kation Größe, Wertigkeit und Außenelektronenzahl nachein-

Tabelle 46. Veränderungen der Atomeigenschaften in Reihen von Stoffen der allgemeinen Formel $A_m B_n$.

Varierte Eigenschaft		Von links nach rechts nimmt	
		die deformierende Wirkung des Kations	die Deformierbarkeit des Anions
1. Größe des Kations A .	NaF KF RbF CsF	ab	konst.
2. Größe des Anions B .	NaF NaCl NaBr NaJ	konst.	zu
3. Wertigkeit, zugleich Größe des Kations A, damit zugleich Zahl der Anionen n	NaF MgF ₂ AlF ₃ SiF ₄ PF ₅ SF ₆ PF ₃ SF ₂	zu	konst.
Hier ergeben sich von der 5. Gruppe ab zwei Möglichkeiten wegen der verschiedenen Wertigkeiten gegen O und H.			
4. Wertigkeit, zugleich Größe des Anions B, damit zugleich Zahl der Kationen m	NaF Na ₂ O Na ₃ N Na ₄ C	konst.	zu
5. Die A.-El.-Zahl, damit zugleich die Größe des Kations A	LiF NaF CuF GaF ²	Minimum bei NaF (?)	konst.
6. Die A.-El.-Zahl, damit zugleich die Größe des Anions B	NaH NaF	konst.	?

¹ H. G. GRIMM u. H. WOLFF, Sommerfeld-Festschr., S. 173. Leipzig 1928.

² Verbindungen des einwertigen Ga sind nicht bekannt; es ist hier als Prototyp für die Verbindungen des einwertigen Tl, des zweiwertigen Ge usw. aufgeführt.

ander variiert. Diese sechs Reihen setzen sich zu einer sechsdimensionalen Tabelle zusammen, von der man sich auf folgende Weise eine Vorstellung machen kann: Die drei ersten Reihen der Tabelle 46 ergeben durch Kombination eine

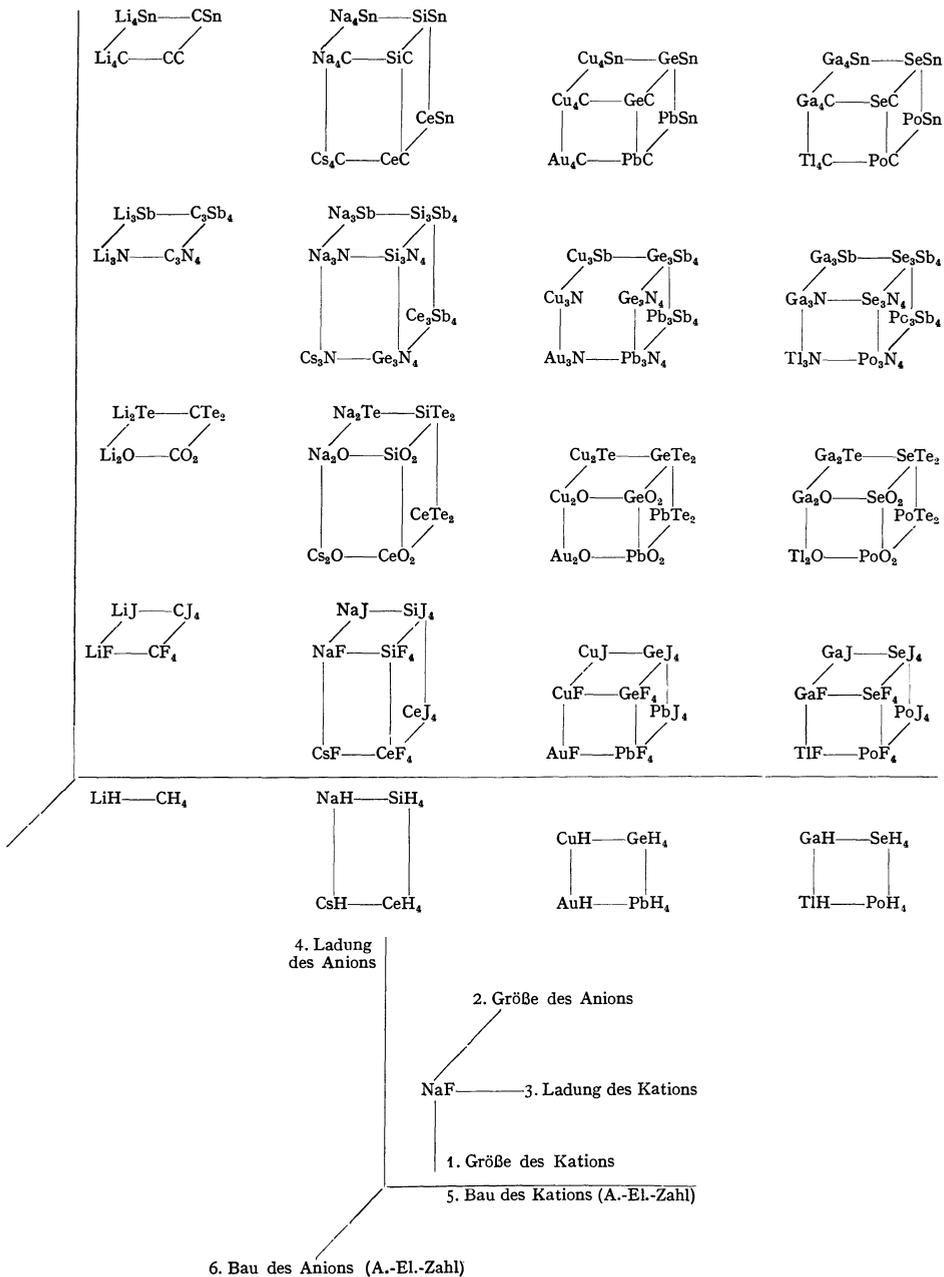


Abb. 43. Systematische Anordnung der Verbindungen $A_m B_n$ („sechsdimensionale“ Tabelle).

dreidimensionale Tabelle. Betrachtet man diese als einen Punkt, so kann man, indem man nach den drei anderen Reihen variiert, eine übergeordnete dreidimensionale Tabelle aufstellen, in welcher die einzelnen Punkte durch „Elementartabellen“ besetzt sind (Abb. 43).

Die Lage der Grenzen zwischen den Bindungsarten läßt sich natürlich nur in einzelnen Gebieten der „sechsdimensionalen“ Tabelle mit größerer oder

Tabelle 47. „Vierdimensionale“ Tabelle der Verbindungen $A_m B_n$.

a				b				c				d			
<i>LiF</i>	<i>BeF₂</i>	BF₃	CF₄	<i>LiCl</i>	BeCl₂	BCl₃	CCl₄	<i>LiBr</i>	BeBr₂	BBr₃	CBr₄	<i>LiJ</i>	BeJ₂	BJ₃	CJ₄
<i>NaF</i>	<i>MgF₂</i>	<i>AlF₃</i>	SiF₄	<i>NaCl</i>	<i>MgCl₂</i>	AlCl₃	SiCl₄	<i>NaBr</i>	<i>MgBr₂</i>	AlBr₃	SiBr₄	<i>NaJ</i>	<i>MgJ₂</i>	AlJ₃	SiJ₄
<i>KF</i>	<i>CaF₂</i>	<i>ScF₃</i>	TiF₄	<i>KCl</i>	<i>CaCl₂</i>	<i>ScCl₃</i>	TiCl₄	<i>KBr</i>	<i>CaBr₂</i>	<i>ScBr₃</i>	TiBr₄	<i>KJ</i>	<i>CaJ₂</i>	<i>ScJ₃</i>	TiJ₄
<i>RbF</i>	<i>SrF₂</i>	<i>YF₃</i>	<i>ZrF₄</i>	<i>RbCl</i>	<i>SrCl₂</i>	<i>YCl₃</i>	<i>ZrCl₄</i>	<i>RbBr</i>	<i>SrBr₂</i>	<i>YBr₃</i>	<i>ZrBr₄</i>	<i>RbJ</i>	<i>SrJ₂</i>	<i>YJ₃</i>	<i>ZrJ₄</i>
<i>CsF</i>	<i>BaF₂</i>	<i>LaF₃</i>	<i>CeF₄</i>	<i>CsCl</i>	<i>BaCl₂</i>	<i>LaCl₃</i>	<i>CeCl₄</i>	<i>CsBr</i>	<i>BaBr₂</i>	<i>LaBr₃</i>	<i>CeBr₄</i>	<i>CsJ</i>	<i>BaJ₂</i>	<i>LaJ₃</i>	<i>CeJ₄</i>
e				f				g				h			
<i>Li₂O</i>	BeO	B₂O₃	CO₂	<i>Li₂S</i>	BeS	B₂S₃	CS₂	<i>Li₂Se</i>	BeSe	B₂Se₃	CSe₂	<i>Li₂Te</i>	BeTe	B₂Te₃	CTe₂
<i>Na₂O</i>	<i>MgO</i>	<i>Al₂O₃</i>	SiO₂	<i>Na₂S</i>	<i>MgS</i>	<i>Al₂S₃</i>	<i>SiS₂</i>	<i>Na₂Se</i>	<i>MgSe</i>	<i>Al₂Se₃</i>	<i>SiSe₂</i>	<i>Na₂Te</i>	<i>MgTe</i>	<i>Al₂Te₃</i>	<i>SiTe₂</i>
<i>K₂O</i>	<i>CaO</i>	<i>Sc₂O₃</i>	TiO₂	<i>K₂S</i>	<i>CaS</i>	<i>Sc₂S₃</i>	TiS₂¹	<i>K₂Se</i>	<i>CaSe</i>	<i>Sc₂Se₃</i>	TiSe₂¹	<i>K₂Te</i>	<i>CaTe</i>	<i>Sc₂Te₃</i>	TiTe₂¹
<i>Rb₂O</i>	<i>SrO</i>	<i>Y₂O₃</i>	ZrO₂	<i>Rb₂S</i>	<i>SrS</i>	<i>Y₂S₃</i>	ZrS₂¹	<i>Rb₂Se</i>	<i>SrSe</i>	<i>Y₂Se₃</i>	ZrSe₂¹	<i>Rb₂Te</i>	<i>SrTe</i>	<i>Y₂Te₃</i>	<i>ZrTe₂</i>
<i>Cs₂O</i>	<i>BaO</i>	<i>La₂O₃</i>	<i>CeO₂</i>	<i>Cs₂S</i>	<i>BaS</i>	<i>La₂S₃</i>	<i>CeS₂</i>	<i>Cs₂Se</i>	<i>BaSe</i>	<i>La₂Se₃</i>	<i>CeSe₂</i>	<i>Cs₂Te</i>	<i>BaTe</i>	<i>La₂Te₃</i>	<i>CeTe₂</i>
i				j				k							
<i>Li₃N</i>	<i>Be₃N₂</i>	BN²	<i>C₃N₄</i>	<i>Li₃S</i>	<i>Be₃S₂</i>	<i>BS²</i>	<i>C₃S₄</i>	<i>Li₄C</i>	<i>Be₂C</i>	<i>B₄C₃</i>	CC				
<i>Na₃N</i>	<i>Mg₃N₂</i>	AlN	<i>Si₃N₄</i>	<i>Na₃S</i>	<i>Mg₃S₂</i>	<i>AlS²</i>	<i>Si₃S₄</i>	<i>Na₄C</i>	<i>Mg₂C</i>	<i>Al₄C₃</i>	SiC				
<i>K₃N</i>	<i>Ca₃N₂</i>	<i>ScN³</i>	<i>Ti₃N₄</i>	<i>K₃S</i>	<i>Ca₃S₂</i>	<i>ScS³</i>	<i>Ti₃S₄</i>	<i>K₄C</i>	<i>Ca₂C</i>	<i>Sc₄C₃</i>	<i>TiC³</i>				
<i>Rb₃N</i>	<i>Sr₃N₂</i>	<i>YN</i>	<i>Zr₃N₄</i>	<i>Rb₃S</i>	<i>Sr₃S₂</i>	<i>YS³</i>	<i>Zr₃S₄</i>	<i>Rb₄C</i>	<i>Sr₂C</i>	<i>Y₄C₃</i>	<i>ZrC³</i>				
<i>Cs₃N</i>	<i>Ba₃N₂</i>	<i>LaN³</i>	<i>Ce₃N₄</i>	<i>Cs₃S</i>	<i>Ba₃S₂</i>	<i>LaS³</i>	<i>Ce₃S₄</i>	<i>Cs₄C</i>	<i>Ba₂C</i>	<i>La₄C₃</i>	<i>CeC</i>				

Die in Schrägschrift gedruckten Verbindungen (Beispiel *NaF*) kristallisieren in Ionengittern (einzelne vielleicht auch in Atomgittern). Zuordnung auf Grund des Gittertyps (NaCl-, CsCl- oder CaF₂-Gitter) oder des Leitvermögens der Schmelzen.

Die steil- und fettgedruckten Verbindungen (Beispiel **CF₄**) bilden flüchtige Molekülgitter. Zuordnung auf Grund der niedrigen Siedepunkte und des fehlenden oder geringen Leitvermögens im flüssigen Zustand.

Die schräg- und fettgedruckten Verbindungen (Beispiel **BeO**) gehören zum Typus der diamantartigen Stoffe. Zuordnung auf Grund des Gittertyps (Diamant- und Wurtzit-Gitter); zum Teil auf Grund der hohen Härte und extremen Schwerflüchtigkeit.

Bei den in gewöhnlichen Typen gedruckten Verbindungen (Beispiel *ScF₃*) war die Zuordnung zu einer bestimmten Stoffklasse nicht möglich.

kleinerer Sicherheit angeben; dennoch führt eine solche systematische Betrachtung weiter als der Vergleich einzelner Reihen. So erkennt man z. B. in Tabelle 47a

¹ Schichtengitter.² Eigener Strukturtypus (graphitähnlich).³ Metallische Einlagerungsverbindungen (vgl. Ziff. 37¹).

bis 47d, wie sich die Grenzlinie der Tabelle 44 bei Fluoriden nach rechts oben verschiebt; bei Bromiden und Jodiden ist Verschiebung nach links unten zu erwarten. In Tabelle 47e bis h treten diamantartige Stoffe als Mittelglied zwischen Ionenverbindungen und Atommolekülen auf, außerdem noch Stoffe mit Schichtengittern, über die Näheres noch in Ziff. 54 mitgeteilt wird. Tabelle 48 und 49 enthalten nur Stoffe vom Typus AB; eine solche Tabelle kommt dadurch zustande, daß, ausgehend von LiF bzw. CuF, 1. die Größe des Kations, 2. die Größe des Anions und 3. gleichzeitig die Wertigkeit des Anions und des Kations

Tabelle 48. Dreidimensionale Tabelle der Verbindungen AB (Hauptreihen)¹.

				<table border="1"> <tr><td>CC</td><td>CSi</td><td>CGe</td><td>CSn</td></tr> <tr><td>SiC</td><td>SiSi</td><td>SiGe</td><td>SiSn</td></tr> <tr><td>TiC²</td><td>TiSi</td><td>TiGe</td><td>TiSn</td></tr> <tr><td>ZrC²</td><td>ZrSi</td><td>ZrGe</td><td>ZrSn</td></tr> <tr><td>CeC</td><td>CeSi</td><td>CeGe</td><td>CeSn</td></tr> </table>				CC	CSi	CGe	CSn	SiC	SiSi	SiGe	SiSn	TiC ²	TiSi	TiGe	TiSn	ZrC ²	ZrSi	ZrGe	ZrSn	CeC	CeSi	CeGe	CeSn
CC	CSi	CGe	CSn																								
SiC	SiSi	SiGe	SiSn																								
TiC ²	TiSi	TiGe	TiSn																								
ZrC ²	ZrSi	ZrGe	ZrSn																								
CeC	CeSi	CeGe	CeSn																								
				<table border="1"> <tr><td>BN</td><td>BP</td><td>BAS</td><td>BSb</td></tr> <tr><td>AlN</td><td>AlP</td><td>AlAs</td><td>AlSb</td></tr> <tr><td>ScN²</td><td>ScP</td><td>ScAs</td><td>ScSb</td></tr> <tr><td>YN</td><td>YP</td><td>YAs</td><td>YSb</td></tr> <tr><td>LaN²</td><td>LaP</td><td>LaAs</td><td>LaSb</td></tr> </table>				BN	BP	BAS	BSb	AlN	AlP	AlAs	AlSb	ScN ²	ScP	ScAs	ScSb	YN	YP	YAs	YSb	LaN ²	LaP	LaAs	LaSb
BN	BP	BAS	BSb																								
AlN	AlP	AlAs	AlSb																								
ScN ²	ScP	ScAs	ScSb																								
YN	YP	YAs	YSb																								
LaN ²	LaP	LaAs	LaSb																								
				<table border="1"> <tr><td>BeO</td><td>BeS</td><td>BeSe</td><td>BeTe</td></tr> <tr><td>MgO</td><td>MgS</td><td>MgSe</td><td>MgTe</td></tr> <tr><td>CaO</td><td>CaS</td><td>CaSe</td><td>CaTe</td></tr> <tr><td>SrO</td><td>SrS</td><td>SrSe</td><td>SrTe</td></tr> <tr><td>BaO</td><td>BaS</td><td>BaSe</td><td>BaTe</td></tr> </table>				BeO	BeS	BeSe	BeTe	MgO	MgS	MgSe	MgTe	CaO	CaS	CaSe	CaTe	SrO	SrS	SrSe	SrTe	BaO	BaS	BaSe	BaTe
BeO	BeS	BeSe	BeTe																								
MgO	MgS	MgSe	MgTe																								
CaO	CaS	CaSe	CaTe																								
SrO	SrS	SrSe	SrTe																								
BaO	BaS	BaSe	BaTe																								
<table border="1"> <tr><td>LiF</td><td>LiCl</td><td>LiBr</td><td>LiJ</td></tr> <tr><td>NaF</td><td>NaCl</td><td>NaBr</td><td>NaJ</td></tr> <tr><td>KF</td><td>KCl</td><td>KBr</td><td>KJ</td></tr> <tr><td>RbF</td><td>RbCl</td><td>RbBr</td><td>RbJ</td></tr> <tr><td>CsF</td><td>CsCl</td><td>CsBr</td><td>CsJ</td></tr> </table>				LiF	LiCl	LiBr	LiJ	NaF	NaCl	NaBr	NaJ	KF	KCl	KBr	KJ	RbF	RbCl	RbBr	RbJ	CsF	CsCl	CsBr	CsJ				
LiF	LiCl	LiBr	LiJ																								
NaF	NaCl	NaBr	NaJ																								
KF	KCl	KBr	KJ																								
RbF	RbCl	RbBr	RbJ																								
CsF	CsCl	CsBr	CsJ																								

Tabelle 49. Dreidimensionale Tabelle der Verbindungen AB (Nebenreihen)¹.

				<table border="1"> <tr><td>GeC</td><td>GeSi</td><td>GeGe</td><td>GeSn</td></tr> <tr><td>SnC</td><td>SnSi</td><td>SnGe</td><td>SnSn</td></tr> <tr><td>PbC</td><td>PbSi</td><td>PbGe</td><td>PbSn</td></tr> </table>				GeC	GeSi	GeGe	GeSn	SnC	SnSi	SnGe	SnSn	PbC	PbSi	PbGe	PbSn
GeC	GeSi	GeGe	GeSn																
SnC	SnSi	SnGe	SnSn																
PbC	PbSi	PbGe	PbSn																
				<table border="1"> <tr><td>GaN</td><td>GaP</td><td>GaAs</td><td>GaSb</td></tr> <tr><td>InN</td><td>InP</td><td>InAs</td><td>InSb</td></tr> <tr><td>TlN</td><td>TlP</td><td>TlAs</td><td>TlSb</td></tr> </table>				GaN	GaP	GaAs	GaSb	InN	InP	InAs	InSb	TlN	TlP	TlAs	TlSb
GaN	GaP	GaAs	GaSb																
InN	InP	InAs	InSb																
TlN	TlP	TlAs	TlSb																
				<table border="1"> <tr><td>ZnO</td><td>ZnS</td><td>ZnSe</td><td>ZnTe</td></tr> <tr><td>CdO</td><td>CdS</td><td>CdSe</td><td>CdTe</td></tr> <tr><td>HgO</td><td>HgS</td><td>HgSe</td><td>HgTe</td></tr> </table>				ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdO	CdS	CdSe	CdTe	HgO	HgS	HgSe	HgTe
ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe																
CdO	CdS	CdSe	CdTe																
HgO	HgS	HgSe	HgTe																
<table border="1"> <tr><td>CuF</td><td>CuCl</td><td>CuBr</td><td>CuJ</td></tr> <tr><td>AgF</td><td>AgCl</td><td>AgBr</td><td>AgJ</td></tr> <tr><td>AuF</td><td>AuCl</td><td>AuBr</td><td>AuJ</td></tr> </table>				CuF	CuCl	CuBr	CuJ	AgF	AgCl	AgBr	AgJ	AuF	AuCl	AuBr	AuJ				
CuF	CuCl	CuBr	CuJ																
AgF	AgCl	AgBr	AgJ																
AuF	AuCl	AuBr	AuJ																

variiert werden. Die beiden Tabellen zeigen sehr deutlich die gesetzmäßige Verlagerung der Grenzlinien zwischen Ionenverbindungen und diamantartigen Stoffen. Zu Tabelle 48 ist noch zu bemerken, daß in den drei untersten Reihen jeder Einzeltabelle aus Gründen des Atombaus die Bildung diamantartiger Verbindungen ausgeschlossen ist (vgl. Ziff. 32, δ).

Die Lage und gesetzmäßige Verschiebung der Grenzen zwischen den einzelnen Verbindungsklassen läßt sich in folgendem Satz zusammenfassen, der an Einzelfällen schon früher (Ziff. 32, 42) abgeleitet wurde, und der in naher Beziehung steht zu den Deformationsregeln von FAJANS und JOOS³ und zu den Betrachtungen von FAJANS⁴ über den Übergang von der Ionen- zur Atombindung: Mit zunehmender deformierender Wirkung der Kationen (d. h. mit abnehmendem

¹ Vgl. die Bemerkungen zu Tabelle 47.

² Metallische Einlagerungsverbindungen.

³ K. FAJANS u. G. JOOS, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 1. 1924.

⁴ K. FAJANS, Naturwissensch. Bd. 11, S. 165. 1923; ZS. f. Krist. Bd. 61, S. 18. 1925; Bd. 66, S. 321. 1928; ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 502. 1928.

Radius, zunehmender Ladung und beim Übergang von Ionen mit 8 zu solchen mit 18 Außenelektronen) sowie mit zunehmender Deformierbarkeit der Anionen (d. h. zunehmender Ladung und Größe) wächst die Neigung, von der Ionen- zur Atombindung, d. h. von Ionenverbindungen zu Atommolekülen oder diamantartigen Stoffen überzugehen.

46. Ionen- und Atommoleküle. Auch für den Gaszustand besteht das Problem der Festlegung einer Grenze zwischen Atom- und Ionenverbindungen. Man kennt einerseits Moleküle ohne Dipolmoment wie H_2 , Cl_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 , die als Atomverbindungen aufgefaßt werden müssen; andererseits liegen in den Dämpfen der Alkalihalogenide zweifellos Ionenverbindungen vor. WREDE¹ fand bei diesen Stoffen Dipolmomente der Größenordnung 10^{-17} , wie dies bei einem Aufbau aus starren bzw. wenig deformierten Ionen zu erwarten war. Zwischen den beiden Stoffen liegen die vielfach als „polar“² bezeichneten Molekeln wie HCl , H_2O , CH_3Cl , deren Dipolmomente meßbar, aber weit kleiner sind als die unter Annahme starrer Ionen berechneten Momente, und deren Refraktionswerte auf weitgehende Deformation schließen lassen (Tab. 50).

Tabelle 50.
Refraktion und Dipolmoment von Halogenwasserstoffen (nach FAJANS).

	Molrefraktion	Refraktion pro Halogenatom im Element	Refraktion des freien Halogenions	Kernabstand l in A.-El.	$\epsilon \cdot l \cdot 10^{10}$	$\mu \cdot 10^{18}$
HCl	6,67	5,82	9,00	1,26	6,00	1,03
HBr	9,14	8,72	12,67	1,41	6,78	0,73
HJ	13,74	16,02	19,24	1,60	7,65	0,38

FRANCK und Mitarbeiter^{3,4}, KONDRATJEW, TEREININ sowie andere Forscher haben versucht, aus den kontinuierlichen ultravioletten Absorptionsspektren von Gasen und Dämpfen Schlüsse auf ihre Bindungsart zu ziehen (vgl. auch Bd. XXI, Kap. 11 von R. MECKE, Ziff. 51). Das bei Alkalihalogeniden gefundene Auftreten von zwei Maxima, deren Abstand der Anregungsenergie des Halogenatoms entspricht, wurde von FRANCK den Dissoziationsvorgängen in zwei normale bzw. in ein normales und ein angeregtes Atom zugeordnet und als charakteristisch für Ionenmoleküle angesehen. Das Auftreten von nur einem Maximum, das z. B. bei Silberhalogeniden beobachtet wurde, wurde auf Dissoziation in ein normales und ein angeregtes Atom zurückgeführt und als charakteristisch für Atommoleküle betrachtet. Nach dieser Methode wurden die Dämpfe von $AgCl$, $AgBr$, AgJ ⁴, $TiCl$, $TiBr$, TiJ ⁵ als Atommoleküle identifiziert, obgleich diese Stoffe, außer AgJ , im festen Zustand im $NaCl$ - bzw. $CsCl$ -Gitter kristallisieren, also sehr wahrscheinlich Ionengitter bilden. Ebenso erwiesen sich die Halogenwasserstoffe als Atommoleküle⁶, wodurch die früher entwickelten Anschauungen (Ziff. 27) bestätigt wurden. Aus quantenmechanischen Überlegungen kam LONDON⁷, neuerdings auch PAULING⁸, ebenfalls zu dem Resultat, daß HCl , HBr , HJ als Atomverbindungen aufzufassen sind; dagegen nimmt PAULING bei HF im wesentlichen Ionenbindung, aus den Ionen H^+ und F^- an.

¹ E. WREDE, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 261. 1928.

² Vgl. Anmerkung 2 auf S. 968.

³ J. FRANCK, H. KUHN u. G. ROLLEFSOHN, ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 155. 1927.

⁴ J. FRANCK u. H. KUHN, ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 164. 1927; Bd. 44, S. 607. 1927; Naturwissensch. Bd. 20, S. 923. 1932.

⁵ K. BUTKOW, ZS. f. Phys. Bd. 58, S. 232. 1929.

⁶ V. KONDRATJEW, ZS. f. Phys. Bd. 48, S. 583. 1928.

⁷ F. LONDON, ZS. f. Phys. Bd. 46, S. 472. 1928.

⁸ L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 54, S. 988. 1932.

47. Molekülmodelle von Atommolekülen auf Grund heteropolarer Auffassung. Wenn auch aus den in den vorhergehenden Ziffern enthaltenen Gründen die Verbindungen HCl , H_2O , H_3N , CCl_4 usw. als homöopolar aufgefaßt werden müssen, so ist doch darauf hinzuweisen, daß eine Auffassung dieser Stoffe als stark deformierte Ionenverbindungen sich als heuristisch nützlich erwiesen hat, da es auf diesem Wege möglich ist, quantitative Berechnungen wichtiger Daten dieser Moleküle auszuführen.

Wie HUND¹ gezeigt hat, hängt die Symmetrie mehratomiger, als Ionenverbindungen aufgefaßter Moleküle von der Polarisierbarkeit des Zentralions ab. Ist diese gering, so resultieren symmetrisch gebaute Moleküle; ist sie groß, so ist die stabile Anordnung des Moleküls eine unsymmetrische. Es ließ sich so verständlich machen, weshalb H_2O , H_2S , H_3N elektrische Momente besitzen, CO_2 , CH_4 dagegen nicht. Für Moleküle wie H_2O , H_2S hat HUND die Gestalt gleichschenkliger Dreiecke als stabile Anordnung berechnet, für das NH_3 -Molekül die Gestalt eines Tetraeders mit drei gleichen Seitenflächen. Da diese Vorstellungen sinngemäß auf organische Derivate — Äther, Amine — zu übertragen sind, bestätigen sie die Vorstellungen, die aus chemischen Tatsachen über die sog. Valenzwinkel entstanden sind. Weiter konnte HUND auf Grund seiner Modelle die folgenden Daten dieser Moleküle berechnen: Kernabstand, Trägheitsmoment, Schwingungsfrequenz, Energie zur Spaltung in Ionen, Protonenaffinität (vgl. Ziff. 27), Dipolmoment. Die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den experimentellen Daten ist in Anbetracht der schematischen Annahmen größtenteils recht gut. Auf quantenmechanischer Grundlage hat KIRKWOOD² die Kernabstände, Dissoziationsenergien, Dipolmomente, Hauptschwingungszahlen der Halogenwasserstoffe in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnet.

In ähnlicher Weise wie HUND haben VAN ARKEL und DE BOER³ Modelle für Moleküle vom Typus XY_4 berechnet, wobei sie für CH_4 den Wasserstoff als negativ, den Kohlenstoff als positiv annehmen. Für die Hydride und Halogenide von C, Si, Ti, Ge, Sn wurde so Tetraederanordnung berechnet, wie sie seit den Arbeiten von VAN 'THOFF und LE BEL für CCl_4 immer angenommen worden war und für die Chloride von C, Si, Ti, Ge, Sn neuerdings durch Elektronenbeugungsversuche von WIERL⁴ direkt experimentell bewiesen wurde.

48. Energetische Berechnungen zur Frage der Bindungsarten. Das Tatsachenmaterial über die Bindungsarten legt die Frage nahe, auf welche Atomgrößen das Auftreten einer bestimmten Bindungsart zurückzuführen ist. Man kann, wie GRIMM und SOMMERFELD⁵ gezeigt haben, die Frage in einfachen Fällen mit Hilfe von Kreisprozessen und Näherungsannahmen beantworten in ähnlicher Weise, wie früher die Frage der Valenzzahl bei Ionenverbindungen behandelt wurde (Ziff. 21). Die Frage z. B., warum Chlor nicht ebenso wie $[\text{K}^+\text{Cl}^-]$ ein Salz $[\text{Cl}^+\text{Cl}^-]$ bildet, und warum andererseits KCl nicht als Atommolekül existiert, ließ sich folgendermaßen beantworten: Setzt man die Gitterenergie des hypothetischen Salzes $[\text{Cl}^+\text{Cl}^-]$ in erster Näherung gleich der des $[\text{K}^+\text{Cl}^-]$, ebenso die Spaltungsarbeit des hypothetischen Atommoleküls (KCl) gleich der von (Cl_2) , so berechnen sich die Bildungswärmen nach (10) zu

$$Q_{[\text{Cl}^+\text{Cl}^-]} = \sim U_{\text{KCl}} + E_{\text{Cl}} - I_{\text{Cl}} - 2D_{\text{Cl}} \quad (22)$$

$$165 + 87 - 301 - 57 = -106$$

¹ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 81. 1925; Bd. 32, S. 1. 1925; Bd. 34, S. 833. 1925. Vgl. auch Artikel KRONIG, Ziff. 8, Artikel BORN und GÖPPERT-MAYER, Ziff. 49.

² J. G. KIRKWOOD, Phys. ZS. Bd. 33, S. 259. 1932.

³ J. H. DE BOER u. A. E. VAN ARKEL, ZS. f. Phys. Bd. 44, S. 27. 1927.

⁴ R. WIERL, Ann. d. Phys. (5) Bd. 8, S. 521. 1931.

⁵ H. G. GRIMM u. A. SOMMERFELD, ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 56. 1931.

$$Q_{[K+Cl^-]} = U_{KCl} + E_{Cl} - I_K - S_K - D_{Cl} \quad (23)$$

$$165 + 87 - 100 - 26,6 - 28,5 = +97$$

$$Q_{(Cl_2)} = 0 \quad (24)$$

$$Q_{(KCl)} = \infty 2D_{Cl} - S_K - D_{Cl} = D_{Cl} - S_K \quad (25)$$

$$28,5 - 26,6 = 2.$$

Hiernach berechnen sich also stark positive Wärmetönungen für die Reaktionen:



Aus (22) und (23) folgt ferner

$$Q_{[K+Cl^-]} - Q_{[Cl+Cl^-]} = I_{Cl} - D_{Cl} + S_K - I_K. \quad (28)$$

Da $D_{Cl} \approx S_K$ ist, ist dieser Ausdruck $\approx I_{Cl} - I_K \approx 200$, d. h. die Stabilität des $[K+Cl^-]$ im Vergleich zu $[Cl+Cl^-]$ ist auf die etwa 200 kcal kleinere Ablösearbeit des 4s-Elektrons des K-Atoms gegenüber dem 3p-Elektron des Cl-Atoms zurückzuführen. Da die Sublimationswärme des $[KCl]$ etwa 53 kcal beträgt, so muß auch der Übergang des hypothetischen Atommoleküls (KCl) in das Ionenmolekül ($K+Cl^-$) mit einer stark positiven Wärmetönung von etwa 43 kcal begleitet sein. Eine entsprechende Rechnung für JCl ergab, daß ein Molekülgitter mit JCl-Molekülen vorliegen muß, und nicht etwa ein Salz $[J+Cl^-]$.

Durch analoge Berechnungen haben RABINOWITSCH und THILO¹ allgemeiner versucht, die Grenze zwischen Atom- und Ionenverbindungen festzulegen. Sie gingen dabei so vor, daß sie die Gitterenergien einer großen Anzahl von Halogeniden mit Hilfe der BORNschen Formel (ohne Abstoßungsglied) und der GOLDSCHMIDTSchen Ionenradien berechnen — für nichtbekannte Ionen wurden geschätzte Werte eingesetzt — und daraus dann mit Hilfe von (10) die „Bildungswärmen“ ermitteln. Diese Bildungswärmen, die sich auf starre, nichtdeformierte Ionenverbindungen beziehen, werden positiv für alle Stoffe, die in Ionengittern kristallisieren, Null oder negativ für fast alle hypothetischen Stoffe wie $NaCl_2$, $NiCl$ usw. (vgl. Ziff. 21), außerdem aber auch für Stoffe, die im Diamant- und Wurtzit- oder in Schichten- bzw. Molekülgittern kristallisieren. Aus der Tatsache, daß den letztgenannten Stoffen in Wirklichkeit positive Bildungswärmen zukommen, folgt, daß die Deformationsenergien, die beim Übergang von der hypothetischen Ionenverbindung zur existierenden Atomverbindung frei werden, in diesen Fällen so hohe Werte annehmen, daß sie die negativen Bildungswärmen der hypothetischen Ionenverbindungen überkompensieren.

Naturgemäß erlauben energetische Berechnungen nur in extremeren Fällen eine Entscheidung zwischen Atom- und Ionenbindung.

h) Die Verbindungen und Systeme, an denen verschiedene Bindungsarten beteiligt sind.

49. Allgemeines über Systeme mit verschiedenen Bindungsarten. Im vorstehenden wurden im allgemeinen solche Stoffe behandelt, bei denen nur eine bestimmte Bindungsart vorkommt. Nur bei den kondensierten Nichtmetallmolekülen mußte eine Ausnahme gemacht werden, da diese Stoffe wegen ihrer großen Bedeutung für die Chemie bei den wichtigsten Verbindungsklassen zu besprechen waren. Sonst wurde aber die eigentliche Behandlung der Stoffe,

¹ E. RABINOWITSCH u. E. THILO, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 6, S. 284. 1930. Vgl. auch J. SHERMAN, Chem. Rev. Bd. 11, S. 152. 1932.

in denen zwei und mehr Bindungsarten auftreten, für den vorliegenden Abschnitt zurückgestellt.

Zu diesen Stoffen gehören in erster Linie die „Verbindungen“ höherer Ordnung, die man sich aus mehreren Verbindungen „erster Ordnung“ entstanden denken kann, z. B. K_2SO_4 , K_2PtCl_6 , $NaJ \cdot 2H_2O$, $KAlSi_3O_8$ usw. Aber auch Verbindungen „erster Ordnung“ können mehrere Bindungsarten aufweisen, z. B.

viele der schon erwähnten kondensierten Nichtmetallmoleküle, wie $[Cl_2]$, C_6H_6 fl., ferner die Stoffe vom CdJ_2 -Typus usw.

Die ersten atomchemischen Erkenntnisse über Stoffe mit verschiedenen Bindungsarten verdanken wir KOSSEL¹ und REIS². GRIMM³ hat sodann versucht, diejenigen Stoffe mit zwei verschiedenen Bindungsarten, bei denen die Bindungsarten in verschiedenen Richtungen des Raumes verschieden sind⁴, in ein Tetraederschema zusammenzufassen. In diesem Schema, das in Abb. 44 in erweiterter Form abgebildet ist, liegen in den Tetraederecken die vier Verbindungsklassen fester Stoffe mit je zwei Bindungsarten, nämlich

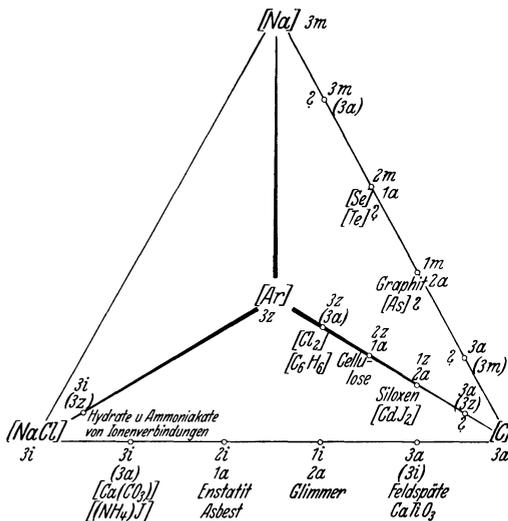


Abb. 44. Schema der festen Stoffe, bei denen zwei verschiedene Bindungsarten auftreten. a = Atombindung; i = Ionenbindung; m = metallische Bindung; z = Bindung durch zwischenmolekulare Kräfte.

1. Stoffe mit Ionen- und Atombindung. a) Stoffe mit Radikal- und Komplexionen. Kristallkräfte nach allen drei Richtungen heteropolar; innerhalb der Komplexe wahrscheinlich Atombindung. Beispiele: $Ca[CO_3]$, $K_2[SO_4]$, $Mg_2[SiO_4]$, $Pb_3[Si_2O_7]$, $Na[CN]$, $Na[CH_3COO]$, $K[BF_4]$, $[N(CH_3)_4]J$, $K_2[PtCl_6]$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (Ziff. 50, 51).

b) Stoffe mit Ionenbindung in zwei, Atombindung in einer Richtung des Raumes. Beispiele: Silikate mit einfachen oder doppelten Si—O-Ketten (Ziff. 53), z. B. Enstatit $MgSiO_3$, Diopsid $CaMg(SiO_3)_2$, die Asbeste.

c) Stoffe mit Ionenbindung in einer, Atombindung in zwei Richtungen. Beispiele: Silikate mit Si—O-Ebenen (Ziff. 53), hauptsächlich die Glimmer und Chlorite.

d) Stoffe mit dreidimensionalen Riesenanionen, innerhalb des Anions Atombindung: Wabengitter⁵. Beispiele: Die Feldspatgruppe, $CaTiO_3$ ⁶, $KMgF_3$ (Ziff. 53).

2. Stoffe mit Atombindung und zwischenmolekularen (VAN DER WAALSSchen) Kräften (Ziff. 54). a) In drei Richtungen VAN DER WAALSSche Bindung, inner-

¹ W. KOSSEL, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 395. 1920.

² A. REIS, ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 412. 1920.

³ H. G. GRIMM, ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 437. 1928; Naturwissensch. Bd. 17, S. 535. 1929.

⁴ K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS haben diese Erscheinung treffend als „Bindungsanisotropie“ bezeichnet (Chemie d. Erde Bd. 5, S. 477. 1931).

⁵ A. REIS, ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 416. 1920; A. REIS u. L. ZIMMERMANN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 102, S. 348. 1922.

⁶ T. BARTH, Norsk geol. Tidsskr. Bd. 8, S. 201. 1925. Zitiert nach V. M. GOLDSCHMIDT, Det Norske Vid. Akad. Oslo Skr. Mat.-Nat. Kl. 1926, Nr. 8, S. 153.

halb der Bausteine Atombindung: Molekülgitter; Beispiele: $[\text{Cl}_2]$, $[\text{CH}_4]$, $[\text{C}_6\text{H}_6]$, $[\text{CH}_3\text{OH}]$ usw.

b) In zwei Richtungen Bindung durch VAN DER WAALSSche Kräfte, in einer Richtung Atombindung. Beispiel: Zellulose.

c) In einer Richtung Bindung durch VAN DER WAALSSche Kräfte, in zwei Richtungen Atombindung. Beispiele: $[\text{CdJ}_2]$, $[\text{MoS}_2]$, Talk, Graphitsäure, Siloxen.

3. *Stoffe mit Atom- und metallischer Bindung.* Hierher gehören die Halbmetalle und viele intermetallische Verbindungen (Ziff. 36, 37). Bei Graphit¹, vielleicht auch bei As, Sb, Bi², liegt wahrscheinlich in zwei Richtungen Atombindung, in einer Richtung metallische Bindung bei Se, Te² in einer Richtung Atombindung, in zwei Richtungen metallische Bindung vor. Andere Halbmetalle lassen sich noch nicht einordnen.

4. *Stoffe mit Ionen- und metallischer Bindung.* Hierher gehören vielleicht die metallisch glänzenden Sulfide, Sulfantimonide, z. B. Pyrit, vielleicht auch die Stoffe vom NiAs-Typus (Ziff. 37, 78).

5. *Stoffe mit Ionen- und VAN DER WAALSScher (Ion-Dipol-)Bindung.* In vielen Kristallhydraten und -ammoniakaten tritt diese Kombination auf (Ziff. 52). Außerdem liegt in diesen Fällen natürlich noch innerhalb der Moleküle H_2O und NH_3 die Atombindung vor.

6. *Stoffe mit metallischer und VAN DER WAALSScher Bindung.* Über solche Stoffe ist nichts bekannt.

In den folgenden Ziffern 50 bis 54 werden wir einzelne der vorstehend charakterisierten Verbindungsklassen entsprechend ihrer Bedeutung und unserer Kenntnisse über sie näher besprechen. Anschließend folgt eine Besprechung der Elektrolytlösungen sowie der Säuren und Basen, die ebenfalls als Systeme mit verschiedenen Bindungsarten aufzufassen sind (Ziff. 55, 56).

50. Stoffe mit Radikationen. Unter diesen Stoffen sind Ionenverbindungen zu verstehen, bei denen im allgemeinen das Anion, in manchen Fällen aber auch das Kation oder beide Ionen mehratomig gebaut, jedoch von begrenzter Ausdehnung sind. Hierher gehören insbesondere Salze der Sauerstoff-, der Halogeno- und der organischen Säuren, ferner Stoffe mit den Ionen $(\text{OH})^-$, $(\text{CN})^-$. Die Halogenosäuren leiten über von den Stoffen mit Radikationen zu denen mit Komplexionen im engeren Sinne; eine scharfe Abgrenzung ist hier nicht möglich (vgl. die nächste Ziffer). An zusammengesetzten Kationen sind bekannt: das $(\text{NH}_4)^+$ -Ion mit seinen organischen Derivaten, das $(\text{OH}_3)^+$ -Ion, das $(\text{PH}_4)^+$ -Ion u. a.

In Ziff. 25 wurde bereits gezeigt, wie derartige Verbindungen von KOSSEL und von LEWIS formuliert wurden. Während KOSSEL reinen Aufbau aus Ionen annimmt, nimmt LEWIS innerhalb der Radikationen Atombindung bzw. „semipolare“ Bindung an, d. h. eine Bindung mit gemeinsamen Elektronen. Wie bereits bei den analogen Verbindungen erster Ordnung stellen wir uns auch bei diesen Verbindungen auf den Standpunkt von LEWIS. Die Gründe dafür sind zum Teil dieselben wie die bei den Verbindungen erster Ordnung erwähnten (Ziff. 42), zum Teil werden wir sie bei den eigentlichen Komplexverbindungen in Ziff. 51 besprechen³.

Beim Lösen in Wasser bleiben die Radikationen im allgemeinen erhalten. Wo dies nicht der Fall ist, liegen keine „echten“ Radikationen vor; so ist z. B.

¹ H. G. GRIMM, 1. Aufl. ds. Handb. 1927; U. HOFMANN u. A. FRENZEL, Kolloid-ZS. Bd. 58, S. 8. 1932.

² J. D. BERNAL, Fortschr. der techn. Röntgenkunde Bd. II S. 208. Leipzig 1931; siehe auch die Fußnote 2 auf S. 1010.

³ J. C. SLATER hat berechnet, daß für Ionen wie NO_3^- , CO_3^{--} , SO_3^{--} usw. die semipolare Bindung der O-Atome (Ziff. 25) gegenüber der reinen Ionenbindung energetisch bevorzugt ist (Phys. Rev. Bd. 38, S. 325. 1931).

der Karnallit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ein Doppelsalz, das keine MgCl_3^- -Ionen liefert, während etwa KBF_4 in Lösung das BF_4^- -Ion gibt. Auch im Kristall liegen die Ionen als deutlich zusammengehörige Komplexe vor, wie durch die Röntgenanalyse nachgewiesen wurde. Durch diese Methode ergab sich auch, daß bei analogem chemischem Bautypus der innere Aufbau doch ganz verschieden sein kann, z. B. liegt bei CaCO_3 das Komplexion CO_3^{--} vor, während bei MgSiO_3 das Anion SiO_3 nicht isoliert auftritt, sondern eine unendlich lange Kette bildet (vgl. Ziff. 53).

Wie ZACHARIASEN¹ fand, tritt bei XO_3 -Gruppen der allgemeinen Formel



, z. B. bei $(\text{BO}_3)^{--}$, $(\text{CO}_3)^{--}$, $(\text{NO}_3)^-$ ebene Anordnung auf, bei solchen



der Formel $\text{X} : \ddot{\text{O}} :$ mit einem freien Valenzelektronenpaar am Zentralatom, z. B.



bei $(\text{SO}_3)^{--}$, $(\text{ClO}_3)^-$, $(\text{AsO}_3)^{--}$ pyramidale Anordnung. Eine analoge Regel fand ZACHARIASEN auch für abgesättigte Verbindungen AB_2 und AB_3 , z. B.



ebene Anordnung für $\text{B} : \ddot{\text{F}} :$, pyramidale für $\text{P} : \ddot{\text{F}} :$. Die Röntgendaten sind



mit diesen Regeln im Einklang. Bei XO_4 -Ionen wurde in allen untersuchten Fällen mehr oder weniger reguläre Tetraederanordnung gefunden (vgl. Kap. HERZFELD, Ziff. 8, 62, 64).

Die Hydridionen OH^- , SH^- , OH_3^+ , NH_4^+ , PH_4^+ sind im Sinne des Hydridverschiebungssatzes (Ziff. 27) als Atomionen aufzufassen und den Halogen- bzw. Alkaliionen an die Seite zu stellen, mit denen sie auch durch Isomorphiebeziehungen verknüpft sind. Ähnlich ist auch das CN^- -Ion wie ein Halogenion aufzufassen; nach NATTA und PASSERINI² kristallisieren die Alkalizyanide im NaCl -Gitter, wenn man (CN) als ein Atom betrachtet; sie bilden Mischkristalle mit den entsprechenden Chloriden und Bromiden.

Der deformierende Einfluß von Kationen übt eine auflockernde Wirkung auf Radikationen aus; GOLDSCHMIDT³ bezeichnete diesen Einfluß als „Kontrapolarisation“. So beträgt z. B. der N—O-Abstand in NaNO_3 1,40 Å, in LiNO_3 1,15 Å, und GOLDSCHMIDT deutet diese Erscheinung als Folge davon, daß das kleinere Li^+ -Ion stärker polarisierend auf das Komplexion einwirkt als das größere Na^+ -Ion. Ebenso findet er, daß der Komplex TiO_3 , der nach der Untersuchung BARTHS⁴ als dreidimensional unendliches Anion in CaTiO_3 enthalten ist, „aufgespalten“ wird, wenn man das Ca^{++} - durch das kleinere Mg^{++} -Ion ersetzt. Es entsteht dabei eine Struktur, die der Struktur des AlAlO_3 sehr ähnlich ist und in der Mg und Ti etwa den gleichen Abstand von den nächsten O-Atomen haben (Ilmenitstruktur). Die „kontrapolarisierende“ Wirkung kann in bestimmten Fällen so stark sein, daß sich ein neuer Komplex um das polarisierende Ion bildet. So enthalten die Spinelle MAl_2O_4 den negativ zweiwertigen Komplex $[\text{Al}_2\text{O}_4]^{--}$, wenn z. B. $\text{M} = \text{Ca}$ ist. Ersetzt man aber das Ca etwa durch das kleine Be, dann zeigt sich im Kristallgitter der neue, negativ sechswertige Komplex $[\text{BeO}_4]^{6-}$, der mit zwei dreiwertigen positiven Al-Atomen verknüpft ist. Von besonderem Interesse

¹ W. H. ZACHARIASEN, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 2123. 1931; vgl. Kap. Born und MAYER-GÖPPERT, Ziff. 52.

² G. NATTA u. L. PASSERINI, Gazz. chim. ital. Bd. 61, S. 191. 1931.

³ V. M. GOLDSCHMIDT, Norske Vid. Akad. Oslo Skr., Mat.-Nat. Kl. Nr. 2, S. 64. 1926.

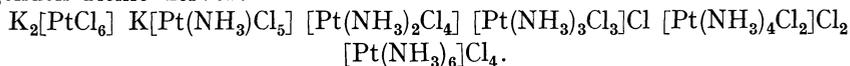
⁴ T. BARTH, Norsk geol. Tidsskr. Bd. 8, S. 201. 1925.

ist auch die Feststellung, daß bei dem im Wurtzitgitter kristallisierenden NH_4F das Röntgenbild auf die Verschiebung eines H-Atoms zum F hindeutet. Dieser Befund wird mit der deformierenden Wirkung des kleinen F^- -Ions (1,3 Å) auf das NH_4^+ -Ion (ca. 1,5 Å) in Zusammenhang gebracht, die zu einer „Aufspaltung“ des NH_4 -Komplexes führt. Die schon bei niedriger Temperatur stattfindende Dissoziation von NH_4F in HF und NH_3 steht in gutem Einklang mit diesem Ergebnis. WULFF und CAMERON¹ haben diese Ansicht von GOLDSCHMIDT bis zu einem gewissen Grad durch refraktometrische Messungen bestätigt. Demnach besteht im kristallisierten NH_4F bei gewöhnlicher Temperatur eine Art Übergang zwischen einer Ionenverbindung und der Molekülverbindung $\text{NH}_3 + \text{HF}$.

Eine besondere Art von Radikationen sind die „Zwitterionen“, die z. B. in Lösungen von Aminosäuren nachgewiesen wurden, z. B. bildet Aminoessigsäure $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ das Zwitterion $^+\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}^-$. Für den festen Zustand ergibt sich bei diesen Stoffen die Möglichkeit einer besonders eigenartigen Kombination von hetero- und homöopolarer Bindung².

51. Die Komplexverbindungen im engeren Sinne. Nach WERNER³ sind Komplexverbindungen solche, in denen bestimmte Atome, die Zentralatome, nach Betätigung von „Hauptvalenzen“ in der Lage sind, weitere Atome, ferner auch Atomgruppen, wie OH, CN, NO_2 , oder Moleküle, wie H_2O , NH_3 , CO, durch Betätigung von „Nebenvalezen“, „Restaffinitäten“ in erster „Sphäre“ direkt an sich anzulagern. So vermag z. B. das vierwertige Pt-Atom nicht nur vier Cl-Atome unter Bildung von PtCl_4 , sondern auch sechs Cl-Atome unter Bildung des Komplexes $[\text{PtCl}_6]^{--}$ anzulagern. Die Aufladung der so entstehenden Komplexionen ergibt sich als algebraische Summe der positiven und negativen „Elektrovalenzen“. Infolge ihrer Aufladung vermögen diese Komplexionen weitere Atome oder Ionen in zweiter „Sphäre“ zu binden. So bildet z. B. der Komplex $[\text{PtCl}_6]^{--}$ die Säure $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ und das Salz $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$.

In der vorhergehenden Ziffer ist bereits erwähnt worden, daß eine scharfe Abgrenzung der Komplexverbindungen von den Stoffen mit Radikationen nicht möglich ist. Mit einiger Willkür läßt sich eine Grenze etwa so legen, daß bei Komplexverbindungen im engeren Sinn die in erster Sphäre gebundenen Atome usw. leicht substituierbar sind, während in Radikationen die gebundenen Atome nur in untergeordnetem Maße (z. B. O durch F) austauschbar sind. Die Substituierbarkeit der in erster Sphäre gebundenen Atome usw. geht z. B. aus der folgenden Reihe hervor:



Naturgemäß ändert sich bei diesem Ersatz die Aufladung des komplexen Ions und damit die Zahl und Art der in zweiter Sphäre gebundenen Ionen. In bester Übereinstimmung mit der Formulierung steht der Befund, daß die Leitfähigkeit der gelösten Komplexsalze bei dem nullwertigen Komplex $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ ein scharfes Minimum aufweist und nach rechts und links mit der Ladungszahl wächst⁴. Während nun die direkt an das Zentralatom gebundenen Atome, Ionen oder Moleküle bei der Auflösung und Elektrolyse als Komplex, z. B. $[\text{PtCl}_4]^{--}$, erhalten bleiben, sind die in zweiter Sphäre gebundenen Ionen, z. B.

¹ P. WULFF u. H. K. CAMERON, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 10, S. 347. 1930.

² Vgl. P. PFEIFFER, Chem. Ber. Bd. 55, S. 1762. 1922; R. KUHN, Naturwissensch. Bd. 20, S. 618. 1932.

³ Vgl. A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1905, 5. Aufl. 1923, neu herausgegeben und bearbeitet von P. PFEIFFER; K. WEINLAND, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen. 2. Aufl. Stuttgart 1924.

⁴ A. WERNER, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 3, S. 267. 1893; Bd. 8, S. 153. 1895; A. WERNER u. MIOLATI, ZS. f. phys. Chem. Bd. 12, S. 35. 1893.

2 K^+ , durch Lösungsvorgänge und Elektrolyse leicht abtrennbar. WERNER nennt die Zahl der Atome usw., welche ein Zentralatom in direkter Bindung höchstens anlagern kann, die maximale Koordinationszahl (abgekürzt Kozl.) und spricht von koordinativ gesättigten Atomen, wenn das Zentralatom die maximale Kozl. betätigt, von koordinativ ungesättigten Atomen, wenn die maximale Kozl. nicht erreicht ist. Es gelang WERNER, durch seine „Koordinationslehre“ ein sehr umfangreiches Tatsachenmaterial unter einheitliche Gesichtspunkte zu bringen und systematisch zu ordnen. Dabei ergab sich in bezug auf die maximale Kozl. eine auffällige Bevorzugung der Zahlen 4, 6 und 8. Außerdem zeigte sich, daß die maximale Kozl. der Elemente gewisse Beziehungen zu ihrer Stellung im periodischen System aufweist, daß z. B. bei den Elementen B, C, N der zweiten Periode die Kozl. 4, bei den Elementen der drei Triaden und ihrer Vorgänger, bei Al und zahlreichen anderen Elementen die Zahl 6, in wenigen Fällen, z. B. bei Th, Mo und den Erdalkalimetallen, die Kozl. 8 auftritt. WERNER hat diese Tatsachen mit den geometrischen Verhältnissen innerhalb der Komplexionen in Zusammenhang gebracht und die Annahme gemacht und begründet, daß bei allen Elementen mit der Kozl. 4 die vier direkt gebundenen Atome in den Ecken eines Quadrates oder Tetraeders liegen, und daß bei Atomen mit der Kozl. 6 die direkt gebundenen Atome in den Ecken eines Oktaeders liegen. Diese Annahmen wurden durch die von WYCKOFF, SCHERRER, DICKINSON¹ u. a. ausgeführten Kristallstrukturanalysen von $Ni[(NH_3)_6]Cl_2$, $K_2[PtCl_6]$, $K_2[PtCl_4]$ und zahlreichen anderen Komplexverbindungen experimentell direkt bestätigt.

Auch in anderen Fällen erwies sich die Röntgenanalyse als wertvolles Hilfsmittel für die Komplexchemie. Z. B. schlossen HASSEL und MARK² aus dem Röntgenbild von $(NH_4)_3ZrF_7$, daß in dieser Verbindung *nicht* die ungewöhnliche Kozl. 7 vorliegt, sondern daß ein F-Atom abweichend von den anderen gebunden ist.

Es liegt nun eine Reihe von Versuchen vor, die Ergebnisse WERNERS mit der Atomforschung zu verknüpfen. So hat namentlich KOSSEL³ seine zur Erklärung der Salzbildung gemachte Annahme elektrostatischer Kräfte zwischen den Bausteinen (vgl. Ziff. 19, 25) auf Komplexverbindungen übertragen und gezeigt, daß durch die Annahme eines höher geladenen Zentralatoms, z. B. eines Pt^{4+} -Ions, ohne weiteres zu verstehen ist, daß dieses Ion in der Lage ist, mehr als vier einfach negative Ionen trotz der gegenseitigen Abstoßung der Ionen um sich zu versammeln, soweit dies die räumlichen Verhältnisse zulassen; dabei entsteht z. B. der Komplex $[Pt^{4+}Cl_6^{6-}]^{--}$. Gegen diese anschauliche Deutung, die bis jetzt nicht experimentell bewiesen wurde, spricht jedoch eine Anzahl neu gefundener und weiter unten zu besprechender Tatsachen, aus denen hervorgeht, daß in vielen Fällen die innerhalb des Komplexes gebundenen Radikale durch homöopolare Bindung mit dem Zentralatom verknüpft sind. Die KOSSELSche Auffassung wird neuerdings auch von VAN ARKEL und DE BOER⁴ vertreten.

Im Anschluß an WERNER und KOSSEL ist sodann versucht worden, die Bevorzugung bestimmter Koordinationszahlen aus den geometrischen und energetischen Verhältnissen verständlich zu machen. So haben HÜTTIG⁵ und STRAUBEL gezeigt, daß an einer Kugel, an die bereits fünf sich berührende Kugeln regel-

¹ R. W. G. WYCKOFF u. E. POSNJAK, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 43, S. 2292. 1921; R. W. G. WYCKOFF, ebenda Bd. 44, S. 1239. 1922; R. G. DICKINSON, ebenda Bd. 44, S. 276. 1922; P. SCHERRER u. P. STOLL, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 121, S. 319. 1922.

² O. HASSEL u. H. MARK, ZS. f. Phys. Bd. 27, S. 89. 1924.

³ W. KOSSEL, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 229. 1916.

⁴ A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Rec. trav. chim. Pays-Bas Bd. 47, S. 593. 1928; Chem. Bindung als elektrostatische Erscheinung, Leipzig 1931.

⁵ G. F. HÜTTIG, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 114, S. 24. 1920; R. STRAUBEL, ebenda Bd. 142, S. 133. 1925; G. F. HÜTTIG, ebenda S. 135.

mäßig angepackt sind, auch noch eine sechste Platz findet, daß ähnliche Verhältnisse vorliegen bei der Anlagerung von 11 und 12, annähernd auch bei 7 und 8 Kugeln. Durch diese geometrischen Überlegungen versuchte HÜTTIG dann zu erklären, daß die Koordinationszahlen 5, 7 und 11 nicht auftreten und die geraden Koordinationszahlen 4, 6 und 8 so außerordentlich bevorzugt sind vor den ungeraden. MAGNUS¹ hat zunächst wie KOSSEL die energetischen Verhältnisse bei der Komplexbildung schematisch durch die Annahme starrer elektrisch geladener Kugeln zu berechnen versucht. Diese Betrachtungen hat er aber dann durch Berücksichtigung der Größenverhältnisse noch verfeinert und konnte so zeigen, daß in vielen Fällen einem modellmäßig berechneten Maximum der zu gewinnenden Energie eine besondere Bevorzugung in der Existenz der betreffenden Komplexverbindungen entspricht². Die von HÜTTIG und MAGNUS angestellten Überlegungen lassen auch verstehen, daß die Koordinationszahlen bei Atomen höherer Ordnungszahl größer sind als bei solchen mit kleiner Ordnungszahl, da um ein großes Atom bzw. Ion herum mehr Atome Platz finden können als um ein kleines. GARRICK³ hat neuerdings die Rechnungen von MAGNUS auf moderner Grundlage (Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der Ionen usw.) wieder aufgenommen und dabei ebenfalls gute Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielt.

Elektronentheoretische Erklärungen der Kozl. haben LANGMUIR⁴, MAIN SMITH⁵, STONER⁶, SIDGWICK⁷, LOWRY⁸ u. a.⁹ versucht. SIDGWICK und LOWRY nehmen im Anschluß an LEWIS Bindung der in erster Sphäre gebundenen Atome usw. durch gemeinsame Elektronenpaare an; sind die gebundenen Atome O oder Neutramoleküle, so hat die Bindung semipolaren Charakter (vgl. Ziff. 25), wobei im Falle des O die negative Ladung bei diesem, im Fall der Neutramoleküle beim Zentralatom liegt. Rechnet man nun alle zum Zentralatom in Beziehung stehenden Elektronen zu dessen Hülle, so erreicht, wie SIDGWICK zeigte, das Zentralatom in vielen Fällen die Elektronenzahl des nächsten Edelgases. Es sind also zur Elektronenzahl des Zentralatoms zu addieren: für jedes innerhalb des Komplexes gebundene Halogen ein Elektron, für jedes Neutramolekül zwei Elektronen, für jedes außerhalb des Komplexes gebundene positiv einwertige Ion ein Elektron; für jedes außerhalb des Komplexes gebundene negativ einwertige Ion ist ein Elektron abzuziehen usw.¹⁰ Auf diese Weise errechnet sich z. B. die Elektronenzahl des Kr, 36, für die Komplexe des zweiwertigen Eisens und dreiwertigen Kobalts mit der Kozl. 6. Beispiele:

	Ordnungszahl des Zentralatoms	Elektronen aus in 1. Sphäre gebundenen Liganden	Elektronen aus in 2. Sphäre gebundenen Ionen	Summe
$K_4[Fe(CN)_6]$	26	6	4	36
$Co\left(\begin{matrix} NH_3 \\ NO_2 \end{matrix}\right)_3$	27	9	0	36

¹ A. MAGNUS, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 124, S. 289. 1922.

² Vgl. auch H. REMY u. L. PELLENS, Chem. Ber. Bd. 61, S. 862. 1928; H. REMY u. G. LAVES, ebenda Bd. 66, S. 401 u. 571. 1933.

³ F. J. GARRICK, Phil. Mag. (7) Bd. 14, S. 914. 1932.

⁴ I. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 41, S. 919. 1919.

⁵ J. D. MAIN SMITH, Journ. Soc. chem. Ind. Bd. 43, S. 323. 1924.

⁶ E. C. STONER, Phil. Mag. Bd. 48, S. 719. 1924.

⁷ N. V. SIDGWICK, Journ. chem. soc. Bd. 123, S. 725. 1923.

⁸ T. M. LOWRY, Chem. and Ind. Bd. 42, S. 316. 1923.

⁹ C. H. SPIERS, Chem. and Ind. Bd. 42, S. 534. 1923; vgl. ferner J. BROCKMAN, ebenda Bd. 43, S. 756. 1924.

¹⁰ Eine andere Berechnungsweise, die zum gleichen Ergebnis führt, ist die, daß zur Elektronenzahl des Zentralions für jedes angelagerte Ion bzw. jedes Neutramolekül zwei Elektronen addiert werden. Die außerhalb des Komplexes gebundenen Ionen brauchen bei dieser Rechenart nicht berücksichtigt zu werden.

Analog errechnen sich die Elektronenzahlen des Zentralatoms 54 und 86, die Elektronenzahlen des Xenons bzw. des Radons, für die Komplexe des dreiwertigen Rhodiums mit der Kozl. 6, des dreiwertigen Iridiums mit der Kozl. 6, des vierwertigen Platins mit der Kozl. 6, des vierwertigen Mo und W mit der Kozl. 8. Beispiele:

	Ordnungszahl des Zentralatoms	Elektronen aus in 1. Sphäre gebundenen Liganden	Elektronen aus in 2. Sphäre gebundenen Ionen	Summe
$[\text{Rh}(\text{en})_3^*]\text{Cl}_3$	45	12	-3	54
$\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$	42	8	4	54
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	78	6	2	86

Bei der oben beschriebenen Komplexsubstitution, bei der beispielsweise Cl gegen NH_3 oder H_2O schrittweise ausgetauscht wird, wobei die Ladung des Komplexes sich ebenfalls schrittweise ändert, bleibt die Elektronenzahl des Zentralatoms konstant.

Für viele Komplexverbindungen trifft aber die SIDGWICKSche Regel nicht zu. So errechnet sich für die Komplexe des dreiwertigen Cr mit der Kozl. 6 die Elektronenzahl 33, für die Komplexe des dreiwertigen Fe mit der Kozl. 6 die Elektronenzahl 35, für die Komplexe des zweiwertigen Ni mit der Kozl. 6 die Elektronenzahl 38 usw. Man könnte also, da derart häufige Ausnahmen auftreten, die SIDGWICKSche Regel für bedeutungslos halten, es hat sich aber gezeigt, daß sie doch eine tiefere Bedeutung besitzt. Es besteht nämlich offenbar ein struktureller Unterschied zwischen den Komplexverbindungen mit „edelgasartigem Zentralatom“ und solchen Komplexverbindungen, bei denen die Elektronenzahl des Zentralatoms größer oder kleiner ist als die des nächsten Edelgasatoms. Dieser Unterschied, der insbesondere im magnetischen Verhalten zum Ausdruck kommt, kann verglichen werden mit dem Unterschied zwischen den Ionen mit vollständiger Elektronenschale, wie K^+ , Ca^{++} , Cu^+ einerseits, und den Ionen mit unvollständiger „Zwischenschale“, wie Mn^{++} , Fe^{+++} , Cu^{++} , Pt^{++} andererseits. Wie in Ziff. 92 näher gezeigt wird, sind nämlich die Komplexe mit „edelgasartigem“ Zentralatom diamagnetisch, die übrigen Komplexe der Übergangselemente im allgemeinen paramagnetisch. Der Unterschied zwischen beiden Gruppen kommt auch, allerdings stark verwischt, im *chemischen* Verhalten zum Ausdruck, worauf HABER¹ hingewiesen hat. In den paramagnetischen Komplexen, z. B. des Cr^{+++} , Ni^{++} , Cu^{++} , sind die Metallionen durch die gewöhnlichen Reaktionen nachweisbar, in den diamagnetischen Komplexen, z. B. des Co^{+++} , Fe^{++} , ist die Bindung so fest, daß die gewöhnlichen Reaktionen zum Nachweis der Metallionen versagen. Besonders groß sind die Stabilitätsunterschiede bei den Komplexen des zwei- und dreiwertigen Kobalts (vgl. Tab. 51); im allgemeinen sind jedoch die Unterschiede im chemischen Verhalten zwischen den beiden Gruppen bei weitem nicht so ausgeprägt wie im magnetischen Verhalten.

Das magnetische Verhalten der Komplexverbindungen macht die SIDGWICKSche Auffassung der koordinativen Bindung, die u. a. auch von LESSHEIM, MEYER und SAMUEL² vertreten wird, außerordentlich plausibel³. Nach der von

* en = Äthylendiamin. Da dieses Molekül zwei Koordinationsstellen besetzt, liefert es natürlich vier Elektronen.

¹ F. HABER, zitiert nach LADENBURG. Vgl. ferner T. M. LOWRY, Chem. and Ind. Bd. 42, S. 316. 1923; P. RAY, Journ. Ind. Chem. Soc. Bd. 5, S. 73. 1928; ZS. f. anorg. Chem. Bd. 174, S. 189. 1928; W. BLITZ, ebenda Bd. 164, S. 245. 1927.

² H. LESSHEIM, J. MEYER u. H. SAMUEL, ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 199. 1927.

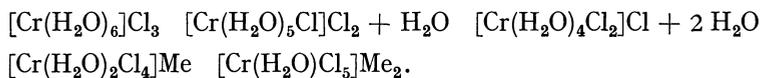
³ K. FAJANS u. G. JOOS (ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 46. 1924) wiesen bereits darauf hin, daß aus der Änderung der Magnetonezahlen bei der Komplexbildung auf die Ausbildung neuer Quantenbahnen geschlossen werden könne. Vgl. ferner K. FAJANS, ZS. f. Krist. Bd. 66, S. 352. 1928.

KOSSEL¹ aufgestellten heteropolaren Auffassung der koordinativen Bindung wäre das magnetische Verhalten vieler Komplexverbindungen absolut unerklärlich. Die magnetischen Eigenschaften *zwingen* zu der Annahme, daß in den meisten Komplexverbindungen die in erster Sphäre gebundenen Liganden durch einen der homöopolaren Bindung analogen Mechanismus mit dem Zentralatom verknüpft sind, und zwar nicht nur, wenn die Liganden ionenbildende Atome und Atomgruppen wie Cl, NO₂ usw. sind, sondern auch abgesättigte Moleküle wie H₂O, NH₃, CO usw. Der Mechanismus der Komplexbindung wurde in diesem Sinne neuerdings von PAULING² auf quantenmechanischer Grundlage behandelt; es konnten durch diese Behandlung die magnetischen Eigenschaften der Komplexverbindungen völlig geklärt werden (vgl. Ziff. 92).

Für die Annahme homöopolarer Bindung innerhalb von Komplexionen sprechen weiter manche Ergebnisse von Untersuchungen der Röntgenabsorptionsspektren und des Ramaneffektes. STELLING³ fand bei vielen Chlorosalzen, wie K₂PtCl₆, K₂SnCl₆, K₂CuCl₄, [Co(NH₃)₃Cl₃] u. a., zwei Röntgenabsorptionskanten, die dem Cl zugehörig sind, wie dies auch bei organischen Cl-Verbindungen festgestellt wurde, nur bei Chlorosalzen des Zn, z. B. K₂ZnCl₄, wurde, wie auch bei einfachen salzartigen Chloriden und bei Komplexverbindungen mit außerhalb des Komplexes gebundenem Cl wie [Co(NH₃)₆]Cl₃, nur eine Kante gefunden (vgl. Ziff. 42). Bei den komplexen Zyaniden des dreiwertigen Co und Cr stellte DAMASCHUN⁴ Ramanlinien fest, die der Atombindung zwischen Zentralatom und CN-Gruppe zuzuordnen sind. Bei anderen CN-Komplexen, wie K₂Zn(CN)₄, K₃Cu(CN)₄, wurden keine derartigen Linien gefunden. In Ziff. 42 wurde bereits erwähnt, daß das Auftreten von Ramanlinien ein Anzeichen für Atombindung ist.

In bezug auf die Bindung von H₂O und NH₃ ist prinzipiell zu unterscheiden⁵ zwischen koordinativer Bindung durch gemeinsame Elektronen, die von LEWIS auf das Vorliegen freier Elektronenpaare bei diesen Stoffen $\text{H} : \ddot{\text{O}} : \text{H}$ und $\text{H} : \ddot{\text{N}} : \text{H}$

zurückgeführt wird, und der Bindung durch Dipolkräfte. Echte chemische Bindung liegt wahrscheinlich in den Fällen vor, wo der Nachweis der Substituierbarkeit durch andere Atomgruppen oder Atome erbracht wurde, z. B. in der oben aufgeführten Reihe Pt[(NH₃)₆]⁴⁺ bis [PtCl₆]⁻ oder etwa in der Reihe⁶:



In anderen Fällen ermöglichen mitunter die magnetischen⁷ Eigenschaften oder der Ramaneffekt⁴ eine Entscheidung über die Bindungsweise. So wurden z. B. bei [Cu(NH₃)₄]⁻, [Zn(NH₃)₆]⁻ Ramanlinien gefunden, die der Bindung des NH₃ zuzuordnen waren, bei [Ni(NH₃)₆]⁻ keine. Der Paramagnetismus von FeSO₄·7 aq spricht gegen die Bindung von sechs Wassermolekülen durch Atombindung, da eine solche Konstitution Diamagnetismus erwarten ließe. Besonders interessant sind die Verhältnisse bei den beiden Komplexionen [Co(NH₃)₆]⁺⁺ und

¹ W. KOSSEL, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 229. 1916.

² L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 1367. 1931.

³ O. STELLING u. F. OLSSON, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 7, S. 210. 1930; O. STELLING, ebenda Bd. 16, S. 303. 1932.

⁴ J. DAMASCHUN, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 16, S. 81. 1932.

⁵ Vgl. etwa H. LESSHEIM, J. MEYER u. H. SAMUEL, ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 199. 1927; D. BOSE, ebenda Bd. 65, S. 677. 1930.

⁶ A. WERNER-P. PFEIFFER, Neuere Anschauungen usw. 5. Aufl., S. 226.

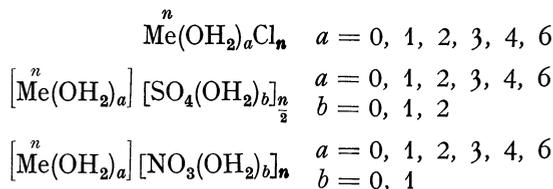
⁷ G. JOOS, Ann. d. Phys. Bd. 81, S. 1076. 1926.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$, bei welchen sowohl der Ramaneffekt wie das magnetische Verhalten, ferner auch die Atomabstände¹ für verschiedenartige Bindung der NH_3 -Moleküle in den beiden Komplexionen deuten, wie Tabelle 51 zeigt. Auf die große Stabilität, die der „Luteokomplex“, das Ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ im Gegensatz zu den meisten anderen Ammoniakaten zeigt, hat nachdrücklich W. BILTZ¹ hingewiesen.

Tabelle 51. Unterschiede zwischen Kobalto- und Kobalti-Komplexen.

	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{++}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$
Elektronenzahl des Zentralatoms nach SIDGWICK	37	36
Chemisches Verhalten	Äußerst unbeständig	Sehr beständig
Magnetisches Verhalten	Paramagnet. 25 Magnetonen ²	Diamagnetisch
Ramaneffekt	Keine Ramanlinien der Bindung $\text{Co}-\text{NH}_3$	Ramanlinien der Bindung $\text{Co}-\text{NH}_3$
Abstand $\text{Co}-\text{N}$ ¹	2,5 Å	1,9 Å
Bindung der NH_3 -Moleküle	Ion-Dipol	Homöopolar

52. Hydrate und Ammoniakate. Wahrscheinlich bei der Mehrzahl der Hydrate und Ammoniakate wird die Bindung der H_2O - und NH_3 -Moleküle nicht durch echte chemische Bindung, sondern durch die Anziehung der Ionen auf die Dipolmoleküle bewirkt; PAULING³ bezeichnete diese Bindung als Ion-Dipol-Bindung. LEMBERT⁴ hat das vorhandene Tatsachenmaterial über *Hydrate* auf Grund einfacher geometrischer Vorstellungen über die Koordinationszahl systematisch zu behandeln versucht, wobei er die gebundenen H_2O -Moleküle dem Anion und Kation des Kristalles *getrennt* zuordnet. Bei dieser Zuordnung nimmt er mit FAJANS⁵ an, daß eine gewisse „Konkurrenz der Ionen um das Wasser“ stattfindet, wobei das Ion mit der größeren Feldwirkung, also das mit höherer Ladung und kleinerem Radius⁶, das Wasser an sich reißt, daß aber dabei die Zahl der angelagerten H_2O -Moleküle durch die Koordinationszahl begrenzt ist. Mit dieser Vorstellung steht im Einklang, daß die Neigung zur Hydratbildung und die Festigkeit der H_2O -Bindung tatsächlich im allgemeinen bei Verbindungen mit verschieden großen bzw. verschieden geladenen Ionen größer ist als bei solchen mit gleich großen bzw. gleich geladenen Ionen⁷. LEMBERT stellt z. B. auf Grund seiner Überlegungen folgende Formeln für bestimmte Hydratklassen auf (n = Wertigkeit):



die er im allgemeinen mit der Erfahrung im Einklang findet.

¹ W. BILTZ, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 164, S. 245. 1927.

² D. M. BOSE u. S. DATTA, Nature Bd. 128, S. 725. 1931.

³ L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 1367. 1931.

⁴ M. E. LEMBERT, ZS. f. phys. Chem. Bd. 104, S. 101. 1923.

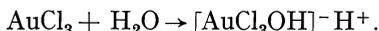
⁵ K. FAJANS, Naturwissensch. Bd. 9, S. 729. 1921.

⁶ Die „Feldwirkung“ entspricht dem CARTLEDGESchen „Ionenpotential“. Vgl. Anm. 1 auf S. 945.

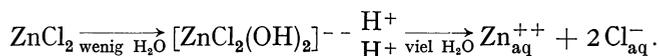
⁷ Vgl. auch E. J. CUY, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 49, S. 201. 1927.

Eine Prüfung dieser Formeln wäre prinzipiell durch Röntgenanalyse möglich. Bis jetzt liegen aber nur wenige Untersuchungen über die Lage der Wassermoleküle in Hydraten vor¹, aus denen für unsere Fragestellung nicht viel zu entnehmen ist. Es sei noch bemerkt, daß die Formeln von LEMBERT lediglich eine Zuordnung der Wassermoleküle zu den einzelnen Ionen geben wollen, ohne über die Art der Bindung eine Annahme zu machen.

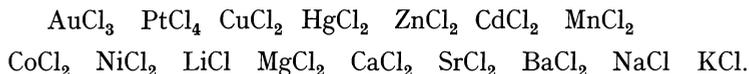
Bei der Bindung der Wassermoleküle findet eine Deformation derselben statt, die im extremen Fall zur Bildung von „Aquosäuren“ führen kann, wie sie schon WERNER² beim Gold- und Platinchlorid beobachtete:



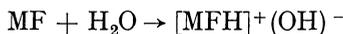
Nach MEERWEIN³ ist diese Fähigkeit zur Bildung von Aquosäuren weit verbreitet; in den meisten Fällen sind sie jedoch nur in konzentrierter Lösung beständig und gehen beim Verdünnen in die hydratisierten Einzelionen über, z. B.



REIFF⁴ hat gezeigt, daß die Fähigkeit zur Bildung von Aquosäuren mit der Ionisierungsspannung des Kations steigt und mit der Elektronenaffinität des Anions fällt; sie ist mit anderen Worten um so größer, je weiter die betreffende Verbindung vom reinen Ionenzustand entfernt ist. Für Chloride gibt REIFF folgende Reihe fallender Tendenz zur Bildung von Aquosäuren:



Auf Bildung von „Aquobasen“ infolge der deformierenden Wirkung des F⁻-Ions auf das Wasser nach dem Schema



wird von K. H. MEYER und DUNKEL⁵ die alkalische Reaktion der Lösungen von KF, RbF, CsF zurückgeführt.

Die *Ammoniakate* sind den Hydraten durchaus an die Seite zu stellen, worauf schon WERNER⁶ hinwies. Für die Stabilität der Ammoniakate ist wie für die der Hydrate das Verhältnis der Feldwirkungen der Ionen maßgebend, was besonders von CUY⁷ gezeigt wurde. Durch die systematischen Untersuchungen von BILTZ⁸ und seinen Mitarbeitern sowie von HÜTTIG⁹ sind wir genauer über die Wärmetönungen unterrichtet, die bei Einlagerung wechselnder Mengen eines Dipolmoleküls wie NH₃ in Salzgitter auftreten. Diesen Vorgang der NH₃-Einlagerung hat man sich mit BILTZ ähnlich vorzustellen, wie sich FAJANS¹⁰ den Vorgang der Bildung der Salzhydrate sowie den der Auflösung eines Salzes in Wasser vorstellt (Ziff. 40). BILTZ denkt sich nämlich die Bildung von Salzammoniakaten so geleitet, daß zunächst das Kristallgitter des reinen Salzes

¹ Vgl. G. NATTA, Atti III. Congr. Naz. Chim. pur. appl. Firenze e Toscana 1929.

² A. WERNER u. P. PFEIFFER, 5. Aufl., S. 255. 1923.

³ H. MEERWEIN, Liebigs Ann. Bd. 455, S. 227. 1927.

⁴ F. REIFF, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 208, S. 321. 1932.

⁵ K. H. MEYER u. M. DUNKEL, ZS. f. phys. Chem. Bodenst.-Festband 1931, S. 553.

⁶ A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1905, 5. Aufl. 1923 neu herausgegeben und bearbeitet von P. PFEIFFER.

⁷ E. J. CUY, l. c.

⁸ W. BILTZ, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 130, S. 93. 1923. Dort weitere Literatur.

⁹ G. HÜTTIG, Literatur ebenfalls bei BILTZ, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 130, S. 93. 1923 zitiert.

¹⁰ K. FAJANS, Naturwissensch. Bd. 9, S. 729. 1921.

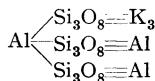
unter Aufwendung der Arbeit E so weit gedehnt wird, wie es im Ammoniakat erscheint, und daß dann NH_3 -Moleküle unter Freimachung der Anlagerungsarbeit A' in das gedehnte Gitter eingelagert werden. Man hat also anzusetzen $Q_n = A' - E$, worin Q_n die Wärmetönung ist, die bei Anlagerung des ersten bis n ten NH_3 -Moleküls auftritt. Wenn man E mit Hilfe der BORN-LANDÉschen Gittertheorie¹ für einige bekannte Ammoniakate mit sechs Molekülen Ammoniak, z. B. für $[\text{K}(\text{NH}_3)_6\text{J}]$ sowie die Hexammine von Erdalkalihalogenuiden näherungsweise berechnet², so ergibt sich, daß A'/n , die Anlagerungsarbeit für ein Mol NH_3 , bei Salzen mit einfach geladenen Kationen mit 8 A.El. etwa 14, bei solchen mit doppelt geladenen Kationen mit 8 A.El. etwa 28 kcal pro Mol beträgt, und daß der Wert für das kleine Li^+ -Ion mit 2 A.El. etwa 21 kcal pro Mol beträgt. Von ähnlicher Größenordnung sind die von GARRICK³ modellmäßig berechneten Anlagerungsenergien von NH_3 -Molekülen an einzelne Kationen.

Die Zahlen geben einen ungefähren Begriff von den Kräften, die zwischen Ionen und Dipolmolekülen herrschen; diese Kräfte sind natürlich größer als die, welche zwischen den Dipolmolekülen allein herrschen und für die die Verdampfungswärme als Maß dienen kann, und kleiner als die zwischen Ionen herrschenden, die durch die Gitterenergie U charakterisiert sind.

$$\begin{array}{ccc} \lambda_{\text{NH}_3} & 1/n A'_{\text{K}(\text{NH}_3)_6\text{J}} & U_{\text{KJ}} \\ 5 & 14 & 151 \text{ kcal/Mol.} \end{array}$$

Die Energien der Anlagerung von H_2O - und NH_3 -Molekülen an Kationen wurden von MAGNUS⁴ und von GARRICK³ elektrostatisch berechnet. Das Ergebnis ist dasselbe wie das der Berechnungen von MAGNUS für Komplexverbindungen aus Ionen: der Komplex, bei dessen Bildung ein Maximum an Energie frei wird, entspricht im allgemeinen der beobachteten Verbindung. VAN ARKEL und DE BOER⁵ haben ähnliche Berechnungen unter Berücksichtigung der Deformierbarkeit der NH_3 - bzw. H_2O -Moleküle ausgeführt. In Ziff. 73 wird noch gezeigt werden, daß die Gitterenergien der Ammoniakate in eindeutiger Weise mit den Ioneneigenschaften zusammenhängen.

53. Die Struktur der Silikate⁶. Von den Versuchen, auf Grund der chemischen Analyse Konstitutionsformeln nach Art der organischen Chemie für die Silikate aufzustellen, hat keiner zum Erfolg geführt. Derartige Formeln, etwa



für Orthoklas haben keine Beziehung zu der wirklichen Konstitution dieser Stoffe. Auch mit komplexchemischen Anschauungen ließen sich die Silikatstrukturen nicht aufklären. Erst mittels der Röntgenanalyse, die einen Einblick in die *unzersetzten* Stoffe ermöglicht, gelang es, das Wesen dieser Stoffe zu erfassen. Es zeigte sich dabei, daß die Verhältnisse weit einfacher sind, als die verwirrende Fülle der mineralogischen und chemischen Tatsachen erwarten ließ.

¹ Eine andere Berechnungsart, die zu ähnlichen Ergebnissen führt, hat W. KRINGS angewandt, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 181, S. 298. 1929.

² W. BILTZ u. H. G. GRIMM, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 145, S. 63. 1925.

³ F. J. GARRICK, Phil. Mag. (7) Bd. 9, S. 131. 1930; Bd. 10, S. 76, 77. 1930; Bd. 11, S. 741. 1931.

⁴ A. MAGNUS, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 124, S. 305. 1922.

⁵ A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Rec. trav. chim. Pays-Bas. Bd. 47, S. 593. 1928.

⁶ Zusammenfassende Darstellungen: W. L. BRAGG, The Structure of Silicates, 2. Aufl. Leipzig 1932; V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Miner., Krist. u. Petr. Bd. 15, S. 110. 1931 (sehr kurz); E. SCHIEBOLD, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. Bd. 11, S. 352. 1932.

An der Aufstellung der Prinzipien, die den Aufbau der Silikate beherrschen, sind in erster Linie MACHATSCHKI¹, W. L. BRAGG² und PAULING³ beteiligt; die experimentelle Erforschung wurde hauptsächlich von den beiden letztgenannten und ihren Mitarbeitern ausgeführt. Im allgemeinen werden von diesen Forschern die Silikate durchweg als aus Ionen Si^{4+} , O^{--} usw. gebaut aufgefaßt; diese Anschauung ist jedoch nur als Hilfhypothese zu werten, und es spricht nichts gegen die Auffassung einer homöopolaren Si—O-Bindung⁴, die in Analogie mit der diamantartigen Bindung im elementaren Si sowie im SiC usw. steht. Entsprechend unserer Auffassung der diamantartigen Stoffe, der Komplexionen $(\text{SO}_4)^{--}$, $(\text{CO}_3)^{--}$, $(\text{PtCl}_6)^{--}$ und der Stoffe CCl_4 , SO_3 usw. wollen wir daher auch in den Silikaten eine homöopolare Verknüpfung von Si und O annehmen. Die wichtigsten Prinzipien der Silikatstrukturen lassen sich nun folgendermaßen formulieren⁵:

1. Jedes Si-Atom ist tetraedrisch von vier O-Atomen umgeben. Oder: Die Kozl. des Si ist 4.

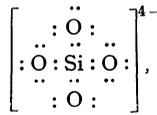
2. Ein O-Atom kann zu einem oder zu zwei Si-Atomen in Beziehung stehen. Oder: Die Kozl. des O in bezug auf Si ist 1 oder 2.

3. Zwei Si—O-Tetraeder können nach 2. ein O-Atom gemeinsam haben; Verknüpfung durch 2 oder 3 gemeinsame O-Atome (Kanten- bzw. Flächenbindung) kommt nicht vor.

4. Al kann die Kozl. 6 oder 4 besitzen.

Nach diesen Prinzipien sind bei den Silikaten folgende beiden Extremfälle zu erwarten:

A. Isolierte Tetraeder



die kein O-Atom mit einem anderen Tetraeder teilen. Verhältnis Si:O = 1:4.

B. Alle O-Atome gehören zwei Tetraedern gemeinsam an. Es bildet sich ein Raumnetz der Formel $(\text{SiO}_2)_n$ (Elektronenformel s. S. 976), wie es bei den Strukturen des Quarzes, Tridymits und Cristobalits auftritt. Verhältnis Si:O = 1:2.

Sämtliche Silikate lassen sich als Zwischenglieder zwischen diesen beiden Extremen auffassen, je nachdem, ob mehr oder weniger O-Atome zwei Si-Atomen gemeinsam angehören. Unter Umständen können Al-Atome die Stelle von Si-Atomen einnehmen, wobei sich dann sowohl das Si:O-Verhältnis wie die Ladung der Anionen ändern. Eine Einteilung der Silikate läßt sich nach den genannten Prinzipien zwanglos durchführen⁶; sie führt zu den folgenden Gruppen⁷:

I. Silikate mit $(\text{SiO}_4)^{4-}$ -Ionen; Orthosilikate: Diese Stoffe sind den Stoffen mit $(\text{SO}_4)^{--}$ und anderen Radikationen völlig analog. Hierher gehören z. B. Olivin

¹ F. MACHATSCHKI, Zentralbl. f. Mineral. 1928, S. 97.

² W. L. BRAGG, ZS. f. Krist. Bd. 74, S. 237. 1930; The Structure of Silicates. 2. Aufl. Leipzig 1932.

³ L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 51, S. 1010. 1929; Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 16, S. 123, 578. 1930.

⁴ L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 51, S. 1014 unten. 1929; W. L. BRAGG (The Structure of Silicates 1932, S. 63) gibt an, daß quantitative Messungen dafür sprechen, daß Si mehr und O weniger Elektronen besitzt, als den Ionen Si^{4+} und O^{--} zukommen würden.

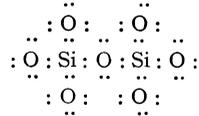
⁵ Vgl. auch V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Miner., Krist. u. Petr. Bd. 15, S. 110. 1931.

⁶ ST. NÁRAY-SZABÓ, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 9, S. 356. 1930.

⁷ Literaturangaben zu den einzelnen angeführten Beispielen siehe in den zitierten Arbeiten von BRAGG, GOLDSCHMIDT, SCHIEBOLD, NÁRAY-SZABÓ.

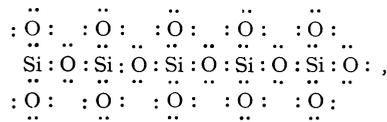
Mg₂(SiO₄), Willemit Zn₂(SiO₄), Zirkon Zr(SiO₄), Nephelin NaAl(SiO₄), die Granate M₃M₂(SiO₄)₃. Allgemein gehören zu den Orthosilikaten Stoffe mit einem Verhältnis Si:O = 1:4 oder 1: >4.

II. Silikate mit polymeren endlichen Si—O-Gruppen. Man kennt die (Si₂O₇)⁶⁻-Gruppe



z. B. im Thortveitit Sc₂(Si₂O₇), Barysilit Pb₃(Si₂O₇), die ringförmigen Gruppen (Si₃O₉)⁶⁻ und (Si₆O₁₈)¹²⁻ im Benitoit BaTi(Si₃O₉) und Beryll Be₃Al₂(Si₆O₁₈).

III. Silikate mit Si—O-Ketten. Eine unendlich fortgesetzte Si—O-Kette hat folgende schematische Formel



also die Zusammensetzung (SiO₃)_n und pro SiO₃-Gruppe die Ladung —2. Diese Struktur liegt vor in den Pyroxenen, z. B. im Diopsid CaMg(SiO₃)₂, Enstatit Mg(SiO₃). Die Bezeichnung „Metasilikate“ für diese Stoffe ist daher nicht richtig, da die (SiO₃)⁻-Gruppe nicht isoliert auftritt.

Durch Zusammenlagerung zweier (SiO₃)_n-Ketten kommt man zu einem bandförmigen Gebilde (Si₄O₁₁)_n mit der Ladung —6 pro Si₄O₁₁-Gruppe, das in den Silikaten der Amphibol- und Serpentinegruppe vorliegt. Die meisten Vertreter dieser Klasse enthalten Wasserstoff, und zwar in Form von OH⁻-Ionen, die an Mg⁺⁺, Al⁺⁺⁺ usw. gebunden sind.

Der Zusammenhalt der Si—O-Ketten untereinander wird durch Kationen, wie Na⁺, Mg⁺⁺ usw., bewirkt. Diese Ionenbindungen sind offenbar in vielen Fällen schwächer als die homöopolaren Si—O-Bindungen, da die großen Anionen nur durch relativ wenige Kationen zusammengehalten werden; man hat dann leichte Spaltbarkeit senkrecht zu den Richtungen der Ionenbindung. Die Faserstruktur der hierher gehörigen Asbeste ist ein augenfälliges Zeichen ihres Feinbaus.

IV. Silikate mit Si—O-Flächen. Durch geeignete Aneinanderlagerung von SiO₄-Tetraedern, wobei drei O-Atome jeden Tetraeders je zwei Si-Atomen gemeinsam angehören, kommt man zu einer Si—O-Fläche der Zusammensetzung (Si₂O₅)_n mit der Ladung —2 pro (Si₂O₅)-Gruppe. Dieses blattförmige Riesenanion liegt in einer Reihe OH-haltiger Silikate vor, deren Bau schon makroskopisch durch die leichte Spaltbarkeit zum Ausdruck kommt. Z. B. ist Talk Mg₃(OH)₂[Si₄O₁₀] so gebaut, daß Mg⁺⁺- und OH⁻-Ionen zwischen je zwei (Si₂O₅)-Schichten zu einem in sich neutralen Schichtenpaket (zweidimensionales Riesenmolekül) angeordnet sind. Diese Schichten werden nur durch VAN DER WAALSsche Kräfte zusammengehalten, woraus sich die geringe Härte und leichte Spaltbarkeit dieser Stoffe erklärt. Ähnlich bilden im Kaolin Al₂(OH)₄[Si₂O₅] die Al³⁺- und OH⁻-Ionen mit je einer (Si₂O₅)-Ebene neutrale Schichten. Durch Ersatz eines Teiles der Si-Atome in den talkähnlichen Mineralien durch Al und Aufnahme positiver Ionen zum Valenzausgleich kommt man zu den Glimmermineralien, z. B. vom Talk etwa zum Biotit K(Mg, Fe)₃(OH)₂[Si₃AlO₁₀], vom Pyrophyllit Al₂(OH)₂[Si₄O₁₀] zum Muskovit KAl₂(OH)₂[Si₃AlO₁₀]. In diesen Stoffen sind die Schichtenpakete schwach negativ geladen; sie werden durch die Alkaliionen

mittels Ionenbindung zusammengehalten und sind daher etwas härter als die Talkminerale und im Gegensatz zu diesen elastisch, aber immer noch sehr leicht spaltbar. Bei Einführung zweiwertiger Kationen kommt man zu den bereits wesentlich härteren Sprödglimmern wie Margarit $\text{CaAl}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}]$.

V. Silikate mit dreidimensionalem (Si, Al)—O-Anion; Wabengitter¹. Dreidimensionaler Si—O-Aufbau, bei dem alle O-Atome zwei Si-Atomen zugehören, führt wie oben erwähnt zu den verschiedenen Strukturen des SiO_2 . Wenn ein Teil der Si-Atome durch Al ersetzt wird, so erhält das ganze Gitter eine negative Aufladung und dadurch die Fähigkeit, positive Ionen zu binden. Hierhergehörige Silikate müssen also stets Al enthalten. Die bekanntesten Vertreter dieser Gruppe sind die Feldspäte, z. B. Orthoklas $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, Anorthit $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$. Ferner gehören hierher noch die Zeolithe, z. B. Analcim $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) + \text{H}_2\text{O}$. Die Wassermoleküle der Zeolithe sitzen in den Lücken der dreidimensionalen Sauerstoffnetze. Die O-Packung ist nämlich um so lockerer, je kleiner das Verhältnis O:(Si, Al) ist; bei den Orthosilikaten, wo dieses Verhältnis seinen maximalen Wert 4 erreicht, bilden die O-Atome nahezu dichteste Kugelpackungen, bei SiO_2 , den Feldspäten, Zeolithen usw. sind dagegen große Lücken im Gitter.

Näheres über die Einordnung der einzelnen Silikate siehe in den zitierten Arbeiten von NÁRAY-SZABÓ und von SCHIEBOLD. Tabelle 52 gibt eine Übersicht über die bei den Silikaten auftretenden Strukturverhältnisse. Über die Isomorphieverhältnisse bei den Silikaten vgl. Ziff. 82.

Tabelle 52. Struktur der Silikate².

Mengenverhältnis Si : O	Zusammensetzung und Form des Anions		Ladung des Anions	Ladung per Si-Atom	Relative Zahl der			Beispiele
					Vierer- zentren	Eins- zentren	Zweier- zentren	
1 : 4	(SiO_4)	Tetraeder	-4	-4	1	4	0	$\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$ Forsterit
2 : 7	(Si_2O_7)	Doppel- tetraeder	-6	-3	1	3	0,5	$\text{Sc}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$ Thortveitit
1 : 3	(Si_3O_9)	Ring	-6	-2	1	2	1	$\text{BaTi}(\text{Si}_3\text{O}_9)$ Benitoit
1 : 3	(Si_6O_{18})	Ring	-12	-2	1	2	1	$\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ Beryll
1 : 3	(SiO_3) _n	Kette	-2n	-2	1	2	1	$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ Diopsid
4 : 11	(Si_4O_{11}) _n	Band	-6n	-1,5	1	1,5	1,25	$\text{Ca}_2\text{Mg}_4(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2\text{Mg}(\text{OH})_2$ Tremolit
2 : 5	(Si_2O_5) _n	Ebene	-2n	-1	1	1	1,5	$\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2\text{Mg}(\text{OH})_2$ Talk
3 : 10	($\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$) _n	Ebene	-5n	-1,67	1	1	1,5	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$ Muskowit
1 : 2	(SiO_2) _n	Raumnetz	0	0	1	0	2	SiO_2 Quarz
3 : 8	(AlSi_3O_8) _n	3-dimensio- nale Riesen- anionen	-n	-0,33	1	0	2	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ Orthoklas
1 : 3	(AlSi_2O_6) _n		-n	-0,5	1	0	2	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) + \text{H}_2\text{O}$ Analcim

Die bei den Silikaten gefundenen Bauprinzipien lassen sich auch auf andere Verbindungsklassen anwenden. Von besonderem Interesse ist der Versuch einer Aufklärung der Heteropolysäuren des Mo und W durch L. PAULING³, wobei sich die Basizitäts- und Isomorphieverhältnisse dieser komplizierten Stoffe gut erklären ließen.

54. Stoffe mit Atom- und VAN DER WAALSscher Bindung. Hierher gehören insbesondere die bereits früher besprochenen kondensierten Atommoleküle und die organischen Molekülverbindungen (Ziff. 39, 40).

¹ Eine derartige Struktur wurde von A. REIS u. L. ZIMMERMANN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 102, S. 348. 1922, für Silikate mit hoher Härte angenommen.

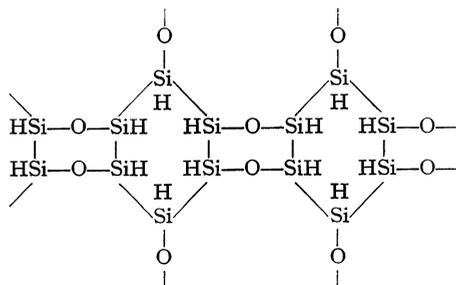
² Zusammenstellung nach V. M. GOLDSCHMIDT, etwas erweitert.

³ L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 51, S. 2868. 1929.

In der Zellulose liegt nach Forschungen von MEYER und MARK¹ sowie von STAUDINGER² ein Stoff vor, in welchem die Kristallkräfte in zwei Richtungen VAN DER WAALSScher Art sind, während in der dritten Richtung homöopolare Bindung vorliegt; die Zellulose bildet also ein unendlich langes Fadenmolekül, das in den Richtungen senkrecht zur Faserrichtung mit seinesgleichen durch VAN DER WAALSSche Kräfte verbunden ist. In ähnlicher Weise ist auch der Kautschuk³ gebaut.

In analoger Weise läßt sich aus den chemischen und mechanischen Eigenschaften der Graphitsäure⁴ der Schluß ableiten, daß hier Flächen vorliegen, in welchen Atombindung herrscht, während senkrecht zu ihnen schwache VAN DER WAALSSche Kräfte wirksam sind; es handelt sich hier also um zweidimensionale Riesennmoleküle.

Der Vergleich von C- und Si-Verbindungen zeigt, daß die Fähigkeit zur Bildung von Faden-, Flächen- und Raummolekülen beiden Gruppen gemeinsam ist; der Unterschied besteht jedoch darin, daß beim Si die Aneinanderreihung durch Vermittlung von O-Atomen erfolgt, woraus — mit Ausnahme von SiO₂ — eine Aufladung und die Bindung von Kationen resultiert, während beim C die Kettenbildung sich ohne Aufladung vollzieht. Man kennt jedoch auch eine ganz homöopolare Si-Verbindung, die der Graphitsäure analog ist, nämlich das von KAUTSKY⁵ untersuchte Siloxen. Bei diesem Stoff erfolgt die Verkettung auch teilweise durch Si—O-Bindung; der homöopolare Charakter wird aber durch gleichzeitige Bindung von H-Atomen gewahrt gemäß folgendem Schema:



Die genannten Stoffe — Zellulose, Graphitsäure, Siloxen — haben ebenso wie viele Silikate — Asbest, Glimmer, Zeolithe — die Fähigkeit, „permutoid“ zu reagieren⁶, d. h. chemische Veränderungen einzugehen, bei welchen die physikalische Struktur erhalten bleibt. Diese Fähigkeit erklärt sich leicht aus dem Aufbau dieser Stoffe; die Reagenzien finden ihren Weg in den Richtungen, wo die schwachen VAN DER WAALSSchen bzw. die schwachen Ionenkräfte wirksam sind, während das durch die starken Atombindungen gebildete Gerüst bestehen bleibt.

Zu den Stoffen mit verschiedenen Bindungsarten gehören wahrscheinlich auch alle Stoffe mit Schichtengittern, z. B. CdCl₂, CdJ₂, MoS₂ usw. Die Existenz solcher Gitter wurde von HUND⁷ aus theoretischen Erwägungen

¹ K. H. MEYER u. H. MARK, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Leipzig 1930.

² H. STAUDINGER, Chem. Ber. Bd. 59, S. 3020. 1926; Bd. 62, S. 2894. 1929.

³ Nach L. HOCK, J. R. KATZ, E. A. HAUSER u. a., s. MEYER u. MARK, l. c. S. 190.

⁴ Vgl. V. KOHLSCHÜTTER und P. HAENNI, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 105, S. 121. 1919; U. HOFMANN, Chem. Ber. Bd. 61, S. 435. 1928; Bd. 65, S. 1821. 1932; U. HOFMANN u. A. FRENZEL, ebenda Bd. 63, S. 1248. 1930; Kolloid-ZS. Bd. 58, S. 8. 1932.

⁵ H. KAUTSKY, ZS. f. Elektrochem. Bd. 32, S. 349. 1926.

⁶ Vgl. etwa K. H. MEYER u. H. MARK, Chem. Ber. Bd. 61, S. 608. 1928.

⁷ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 833. 1925; vgl. Artikel BORN und GÖPERT-MAYER, Ziff. 50.

für Stoffe mit stark polarisierbaren Ionen abgeleitet. Durch den relativ großen Abstand der Schichten, durch die leichte Spaltbarkeit nach den Schichtenebenen und den blättchenförmigen Habitus dieser Stoffe wird die Annahme nahegelegt, daß wie bei der Graphitsäure innerhalb der einzelnen Schichten, z. B. von CdJ_2 , Atombindung herrscht, während der Zusammenhalt dieser Schichten zum Kristall durch VAN DER WAALSSche Kräfte bewirkt wird. Tabelle 53 gibt ein Verzeichnis der bis jetzt bekannten Stoffe mit Schichtengittern. Besonders interessant ist in dieser Tabelle das Auftreten eines Schichtengitters bei Ag_2F ¹.

Tabelle 53. Stoffe mit Schichtengittern.

Gittertypus				
CdCl_2	CdJ_2	MoS_2	AsJ_3	Verschiedene Typen
MgCl_2	MgBr_2	WS_2	SbJ_3	LiOH
ZnCl_2	FeBr_2	MoSe_2	BiJ_3	CaSi_2
MnCl_2	CoBr_2	WSe_2	FeCl_3	MgZn_2
FeCl_2	MnJ_2	MoTe_2	CrBr_3	MoO_3
CoCl_2	FeJ_2	WTe_2		CrCl_3
NiCl_2	CoJ_2			
RuCl_2	PbJ_2			
RhCl_2	Mg(OH)_2			
IrCl_2	Ca(OH)_2			
PtCl_2	Cd(OH)_2			
PdCl_2	Mn(OH)_2			
CdBr_2	Fe(OH)_2			
	Co(OH)_2			
	Ni(OH)_2			
	TiS_2			
	SnS_2			
	ZrS_2			
	PtS_2			
	TiSe_2			
	ZrSe_2			
	PtSe_2			
	TiTe_2			
	PtTe_2			
	PdTe_2			
	Ag_2F			

55. Lösungen von Elektrolyten². Bei Besprechung der wässrigen Elektrolytlösungen beschränken wir uns auf einige Tatsachen, bei denen man den Einfluß des Baues der Atome und Ionen bereits diskutieren kann.

Bekanntlich tritt beim Auflösen von Ionenverbindungen und auch einiger Atomverbindungen, wie HCl , AlJ_3 , in Wasser Dissoziation in die Einzelionen ein, die sich dabei mit Wassermolekülen umgeben. Die von ARRHENIUS begründete Theorie der Elektrolytlösungen nahm an, daß die Dissoziation eine unvollständige sei, und daß der Dissoziationsgrad α nach dem Massenwirkungsgesetz von der Konzentration abhängt:

$$K = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)} \quad (\text{OSTWALDSches Verdünnungsgesetz})$$

(V = Volumen der Lösung, in der 1 Mol gelöst ist, K = Dissoziationskonstante). α , und damit K , läßt sich bestimmen aus der Leitfähigkeit, aus Gefrierpunktniedrigung, Siedepunkterhöhung u. a. Größen. Die Theorie der starken Elektrolyte, ausgebildet von MILNER, HERTZ, BJERRUM, GHOSH, DEBYE, E. HÜCKEL u. a., nahm dagegen an, daß in den „starken“ Elektrolyten, d. h. in den weitgehend dissoziierten Salzen, Säuren und Basen, überhaupt eine völlige, 100proz. Dissoziation stattfindet, und daß die Erscheinungen, auf Grund derer man $\alpha < 1$ angenommen hatte, auf der elektrostatischen Einwirkung zwischen den isolierten hydratisierten Ionen beruhen. Demgegenüber hat sich insbesondere aus den Arbeiten von FAJANS und Mitarbeitern³ über das refraktometrische Verhalten

¹ H. OTT u. H. SEYFARTH, ZS. f. Krist. Bd. 67, S. 430. 1928; H. STEINMETZ u. A. HETICH, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 167, S. 75. 1927.

² Vgl. etwa H. FALKENHAGEN, Elektrolyte. Leipzig 1932.

³ K. FAJANS, H. KOHNER u. W. GEFFCKEN, ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 1. 1928.

von Salzlösungen wieder eine Annäherung an die ursprüngliche ARRHENIUSsche Auffassung ergeben, wonach in den Lösungen aller Elektrolyte, auch der „starken“, zu größerem oder geringerem Bruchteil undissoziierte Moleküle bzw. nach der Definition von FAJANS „Kombinationen von entgegengesetzt geladenen Ionen“ vorliegen, „die in unmittelbarem Kontakt ohne Zwischenschaltung von Wassermolekülen miteinander stehen“. Die Arbeiten der Forscher, die die Annahme der vollständigen Dissoziation vertraten, haben auch nach der FAJANSschen Auffassung der starken Elektrolyte ihre Bedeutung behalten, da sie gezeigt haben, daß auch die Kraftwirkungen zwischen den isolierten Ionen bei der quantitativen Behandlung von Lösungen zu berücksichtigen sind. Die erwähnten

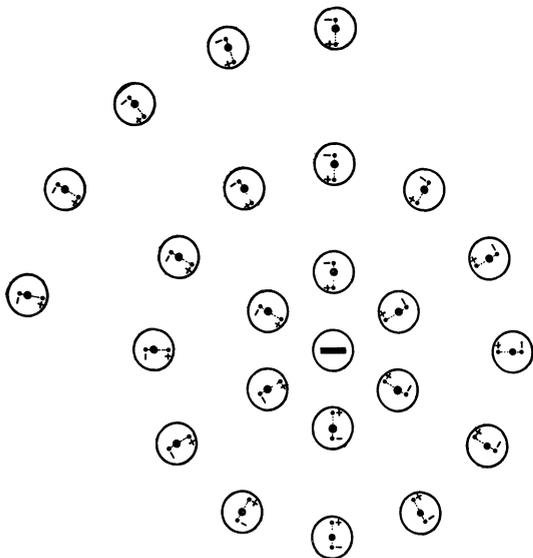


Abb. 45. Polarisation des Wassers durch ein Ion nach FAJANS und HERZFELD.

Wassermoleküls, die ein Dipolmoment mit nach außen gerichtetem positivem Pol bedingt, die Wirkung negativer Ionen weit stärker als die gleich großer und gleichgebauter positiver Ionen.

Den Vorgang bei der Auflösung eines Salzes hat man sich nach FAJANS³ so vorzustellen, daß die Ionen des Kristalls durch eindringende H₂O-Moleküle voneinander entfernt und zugleich hydratisiert werden⁴. Es muß dabei nach Abb. 46a, die eine Erweiterung des BORNschen Kreisprozesses darstellt, die Gitterenergie U aufgewendet werden, während die Hydratationswärmen W_M und W_X der gasförmigen Kationen und Anionen frei werden. Bei Auflösung von 1 Mol Salz gilt unter der Annahme völliger Dissoziation (unendliche Verdünnung):

$$W_X + W_M = L + U, \quad (29)$$

worin L die experimentell zu messende Lösungswärme bedeutet (vgl. auch Kap. 4, Ziff. 44). Die Summe der Hydratationswärmen von Anion und Kation

¹ M. BORN, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 45. 1920.

² K. FAJANS, Naturwissensch. Bd. 9, S. 729. 1921; vgl. auch G. CIAMICIAN, ebenda S. 993.

³ K. FAJANS, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 549, 709, 714. 1919.

⁴ Über die Thermodynamik dieser Vorgänge vgl. E. LANGE u. K. P. MIŠČENKO, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 149, S. 1. 1930.

Arbeiten von FAJANS werden in Ziff. 65 ausführlicher besprochen.

Das Bild, das man sich heute mit BORN¹ sowie FAJANS und HERZFELD² von einer Lösung macht, ist durch Abb. 45 veranschaulicht. Ein Ion ist umgeben von einer Hülle von Wassermolekülen, deren Dipole im Felde des Ions gerichtet und angezogen werden, und zwar um so stärker, je kleiner die Entfernung des Dipols vom Ion ist. Die richtende Wirkung des Ions wächst mit seiner Feldwirkung, also mit steigender Ladung und abnehmender Größe, und ist bei Ionen ohne Edelgascharakter größer als bei solchen vom Edelgastypus. Außerdem ist wegen der Asymmetrie des

ist also aus Gitterenergie und Lösungswärme der Salze berechenbar. Durch Anwendung von (29) folgt bei Variation des Anions X

$$\Delta W_{X'X''} = \Delta L_{X'X''} + \Delta U_{X'X''} \tag{29a}$$

und bei Variation des Kations M

$$\Delta W_{M'M''} = \Delta L_{M'M''} + \Delta U_{M'M''}. \tag{29b}$$

$\Delta U_{X'X''}$ und $\Delta U_{M'M''}$ sind nach Gleichung (10) zu berechnen; man kann also die Differenzen der Hydratationswärmern, d. h. ihren *Gang* ohne weiteres berechnen.

Die Berechnung von *Absolutwerten* der Hydratationswärmern wurde auf völlig verschiedenen Wegen¹ von FAJANS, BORN, WEBB, GARRICK, VAN ARKEL und DE BOER versucht, die im ganzen zu befriedigend übereinstimmenden Werten führten. Insbesondere die Hydratationswärme des H^+ -Ions ergibt sich nach diesen Methoden übereinstimmend zu 255 kcal. Dieser Wert setzt sich zusammen aus der Protonenaffinität P_{H_2O} (Ziff. 27) $- \lambda_{H_2O}$ (da P_{H_2O} sich auf gasförmiges H_2O bezieht) $+ W_{H_3O^+}$. Die letztgenannte Größe ergibt sich mit $P_{H_2O} = 160$ zu 95 kcal, ist also von der Größenordnung der Hydratationswärmern der Alkaliionen. Mit $W_{H^+} = 255$ wurden mit Hilfe von (29) aus Lösungswärmern und Gitterenergien die in Tabelle 54 verzeichneten Hydratationswärmern einer Anzahl von Ionen abgeleitet (vgl. auch Artikel HERZFELD, Ziff. 101).

Man sieht u. a., daß die Hydratationswärmern tatsächlich mit der Feldwirkung (Ziff. 27, 52), d. h. mit abnehmender Größe, steigender Ladung und steigender A.El.-Zahl wachsen.

Ferner zeigt die Tabelle, daß die negativen Ionen beträchtlich größere Hydratationswärmern besitzen als gleichgebaute positive Ionen, eine Tatsache, welche FAJANS auf die asymmetrische Lage des Wasserdipols zurückführte.

Zwischen der Löslichkeit von Salzen und ihren Lösungswärmern bestehen Beziehungen, die bis jetzt nur qualitativ formulierbar sind. So gilt z. B. nach HERZFELD³ in Reihen schwer löslicher Salze mit einem gemeinsamen Ion, daß der Gang der Löslichkeit dem Gang der Lösungswärmern parallel geht. Auf Grund dieses Parallelismus kann man die Abnahme der Löslichkeit der Silberhalogenide

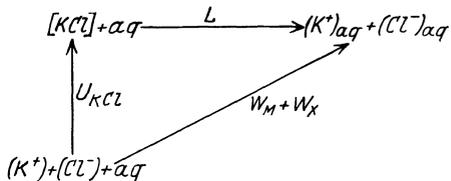


Abb. 46a. Zerlegung der Lösungswärme eines völlig dissoziierenden Stoffes nach FAJANS.

Tabelle 54. Hydratationswärmern einiger Ionen in kcal/Mol.²

	H ⁺ 255 136			
	Li ⁺ 119 26			
F ⁻ 121 32	Na ⁺ 93 20	Mg ⁺⁺ 448 86		Al ⁺⁺⁺ 1083
Cl ⁻ 89 8	K ⁺ 73 6	Ca ⁺⁺ 362 28		
Br ⁻ 81 9	Rb ⁺ 67 8	Sr ⁺⁺ 334 46		
J ⁻ 72	Cs ⁺ 59	Ba ⁺⁺ 288		
		Zn ⁺⁺ 478 56		
	Ag ⁺ 100	Cd ⁺⁺ 422		

¹ Vgl. A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, § 35–37. Leipzig 1931.

² Die *kursiv* gedruckten Zahlen sind Differenzwerte.

³ K. F. HERZFELD u. K. FISCHER, ZS. f. Elektrochem. Bd. 28, S. 460. 1922.

vom AgF zum AgJ nach (29a) zurückführen auf den Gang von Hydratationswärmern und Gitterenergien:

$$\begin{array}{rcc} \Delta L_{X'X''} = \Delta W_{X'X''} & - & \Delta U_{X'X''} \\ X' = F, X'' = Cl & 19 \approx 32 & -12 \\ X' = Cl, X'' = Br & 4 = 8 & -4 \\ X' = Br, X'' = J & 6 = 9 & -3 \end{array}$$

Es sind also vor allem die Differenzen der Hydratationswärmern der Anionen, die hier den Gang bestimmen.

Auch bei den Alkalihalogeniden besteht angenäherter Parallelismus zwischen Löslichkeit und Lösungswärmern. Wie FAJANS¹ feststellte, zeigen die Löslichkeiten, die Lösungswärmern, die osmotische Wirkung und die Neigung zur Hydratbildung angenähert den gleichen, in Tabelle 55 für die Löslichkeiten, in Tabelle 56

Tabelle 55. Löslichkeit der wasserfreien Salze in Mol pro Liter bei 0° C.

	F	Cl	Br	J
Li	0,1 ²	(27,1)		
Na	↓ 1,0	↑ 6,1	↑ 10,9	↑ 17,9
K		↑ 3,85	↑ 4,43	↑ 7,60
Rb		↓ 6,37	↑ 5,70	↑ 6,24
Cs	↓	↓ 9,85	?	↑ 1,48

Tabelle 56. Lösungswärmern der wasserfreien Alkalihalogenide in viel Wasser in kcal/Mol bei 25°³.

	F	Cl	Br	J
Li	-1,0	+8,8	+11,7	+14,8
Na	↓ -0,6	↑ -0,9	↑ +0,1	↑ +1,8
K	↓ +4,2	↑ -4,1	-4,8	-4,9
Rb	↓ +5,8	-4,5	-6,0	-6,5
Cs	↓ +8,4	-4,7	-6,7	-8,2

für die Lösungswärmern angegebenen Gang. Den Zusammenhang dieses Ganges mit dem Atombau, der für die Löslichkeiten schon von EPHRAIM⁴ erkannt worden war, kann man nach FAJANS etwa folgendermaßen formulieren: Die Löslichkeit eines Salzes, ebenso die Lösungswärme (nach außen abgegebene Wärme positiv gerechnet), die osmotische Wirkung, die Neigung zur Hydratbildung, ist um so größer, je größer die Unterschiede in der durch die Hydratationswärme gemessenen hydrophilen Wirkung der Ionen sind⁵.

¹ K. FAJANS, Naturwissensch. Bd. 9, S. 729. 1921; K. FAJANS u. G. KARAGUNIS, ZS. f. angew. Chem. Bd. 43, S. 1046. 1930.

² Bei 18° C.

³ Zusammenstellung nach K. FAJANS u. E. SCHWARTZ, Bodenstern-Festband der ZS. f. phys. Chem. 1931, S. 718.

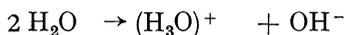
⁴ F. EPHRAIM, Chem. Ber. Bd. 53, S. 548. 1920.

⁵ Vgl. hierzu auch die Überlegungen von A. MAGNUS, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 124, S. 312. 1922.

Auch der Gang in anderen Salzreihen als den Alkalihalogeniden läßt sich durch diese Regel erklären. Z. B. lassen sich die negativen Ionen OH^- , CO_3^{--} , SO_4^{--} in bezug auf ihre hydrophile Wirkung folgendermaßen in die Reihe der Halogenionen einordnen: OH^- , F^- , CO_3^{--} , SO_4^{--} , Cl^- ; schwach hydrophil wie J^- sind große einwertige Ionen wie ClO_3^- , ClO_4^- und sehr große zweiwertige Ionen wie etwa $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ und PtCl_6^{--} . Dementsprechend zeigen die Hydroxyde und Karbonate im allgemeinen einen ähnlichen Löslichkeitsgang wie die Fluoride, die Sulfate wie die Chloride, die Chlorate usw. wie die Jodide. Vergleichbar ist im allgemeinen jedoch nur der *Gang* der Löslichkeit, die Absolutwerte können nur bei analog gebauten Ionen verglichen werden. Bei Erdalkalisalzen tritt infolge der erhöhten hydrophilen Wirkung der Kationen eine Verschiebung im Gang der Löslichkeiten gegenüber den Alkalisalzen auf. Bei ihnen zeigen die Hydroxyde eindeutig zunehmende Löslichkeit mit zunehmender Größe des Kations, die Fluoride und Karbonate weisen Minima der Löslichkeit auf wie bei den Alkalien die Chloride und Bromide, bei den Sulfaten der Erdalkalien findet sich der gleiche Gang wie bei den Jodiden der Alkalien usw.

Diese Regeln sind jedoch durch zahlreiche Ausnahmen durchbrochen. Um nur ein Beispiel zu nennen, läßt sich durch die Regeln der außerordentlich hohe Unterschied in der Löslichkeit und im Gang der Löslichkeiten der Na- und Ag-Halogenide nicht verstehen, da die hydrophile Wirkung des Na^+ und Ag^+ -Ions nicht sehr verschieden ist. Dieses Problem läßt sich jedoch mit Hilfe der Deformationsanschauungen einigermaßen verstehen, wie in Ziff. 66 gezeigt werden wird. Über Löslichkeitsbeziehungen vgl. ferner noch Ziff. 74.

56. Säuren und Basen. Als Säuren bezeichnet man bekanntlich Stoffe, welche bei der Auflösung in Wasser H^+ -Ionen, als Basen solche, welche OH^- -Ionen liefern. Die besondere Rolle, welche die Säuren und Basen in der Chemie spielen, beruht darauf, daß die von ihnen gelieferten Ionen dieselben sind, welche das Wasser aufbauen. Während jedoch in den Basen, z. B. in NaOH , das OH^- -Ion bereits vorgebildet ist, befinden sich in den wasserfreien Säuren, z. B. in HCl_{fl} , H_2O_{fl} , H_2S_{fl} , HNO_3_{fl} , $\text{H}_2\text{SO}_4_{fl}$ die H-Atome in homöopolarer Bindung (vgl. Ziff. 25, 27, 46). Das geht auch aus Untersuchungen von HANTZSCH¹ hervor, der aus dem Verlauf des Absorptionsspektrums im Ultravioletten schloß, daß z. B. Salpetersäure HNO_3 , die in wässriger Lösung die Ionen H_3O^+ und NO_3^- liefert, in wasserfreiem Zustand die Konstitution einer „Pseudosäure“ HONO_2 besitzt. Die wasserfreien Säuren hat man daher nur als „Säurebildner“, als Lieferanten von H^+ -Ionen, aufzufassen. Die geringe Leitfähigkeit dieser Säuren wird gewöhnlich dem Vorhandensein einer geringen Menge von H^+ -Ionen und negativen Säureresten zugeschrieben. Da jedoch der stark deformierende H^+ -Kern große Affinität zu anderen Atomen hat (vgl. Ziff. 27), ist wahrscheinlich, daß die in reinen Säuren auftretenden Ionen durch Überspringen eines H^+ -Kernes von einem Molekül auf ein zweites entstehen², z. B.



Von den dabei zu erwartenden positiven Ionen ist bisher jedoch nur das H_3O^+ -Ion experimentell nachgewiesen worden².

¹ A. HANTZSCH, ZS. f. Elektrochem. Bd. 29, S. 221. 1923. Vgl. auch Bd. XXI, Kap. 2, Ziff. 8–11 (H. LEY).

² Vgl. auch BRÖNSTED, Journ. phys. chem. Bd. 30, S. 777. 1926.

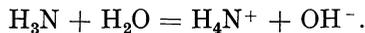
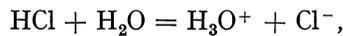
Wir diskutieren nun zunächst mit KOSSEL¹ die in Tabelle 57 aufgeführten Stoffreihen, bei denen die Wertigkeit des Nichtmetallatoms gegen Wasserstoff bzw. die Ladung des Anions von links nach rechts abnimmt, während die Größe der Moleküle bzw. Ionen von oben nach unten wächst. In den gleichen, durch

Tabelle 57.
Gang der Dissoziationskonstanten gelöster Hydride.

NH ₃	OH ₂	FH	Azidität
	10 ⁻¹⁴		
PH ₃	SH ₂	ClH	↓
	10 ⁻⁷		
AsH ₃	SeH ₂	BrH	
	1,7 · 10 ⁻⁴		
SbH ₃	TeH ₂	JH	
	10 ⁻²		

Pfeile angedeuteten Richtungen nimmt nun auch der saure Charakter der Verbindungen, d. h. die Fähigkeit, in wässriger Lösung H⁺-Ionen abzugeben, zu, wie dies teilweise die aufgeführten Dissoziationskonstanten *K* zeigen, HJ ist eine starke, H₂Te eine schwächere, H₂O eine sehr schwache Säure, NH₃ reagiert sogar basisch, d. h. es liefert beim Auflösen keine H⁺-Ionen, sondern OH⁻-Ionen. HANTZSCH² konnte nachweisen, daß der Dissoziationsgrad auch innerhalb der Reihe der „starken“ Säuren HCl bis HJ in der Pfeilrichtung zunimmt.

Wenn man nun auf Grund elektrostatischer Überlegungen annehmen darf, daß mit abnehmender Wertigkeit und zunehmender Größe der Nichtmetallatome die Ionisierungsarbeit zur Abtrennung eines H⁺-Kernes im Vakuum abnimmt, dann liegt es nahe, mit KOSSEL den Gang der Dissoziationskonstanten, z. B. in der Reihe H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te im wesentlichen als Folge des Ganges der Ionisierungsarbeiten zu deuten. Nach dieser Auffassung wäre das im H₂O-Molekül angenommene O⁻-Ion imstande, allen Ionen mit kleinerer Ladung, also F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻ und allen mit größerem Radius, also S⁻, Se⁻, Te⁻, ein H⁺-Ion zu entreißen, während es seinerseits von dem dreifach geladenen N³⁻-Ion zur Abgabe von H⁺-Ionen gezwungen würde:



FAJANS³ wies jedoch darauf hin, daß die Verhältnisse wesentlich komplizierter liegen, und daß man neben dem Gang der Ionisierungsarbeiten auch den der Hydratationswärmern zu berücksichtigen hat. Das Bild, das man sich heute

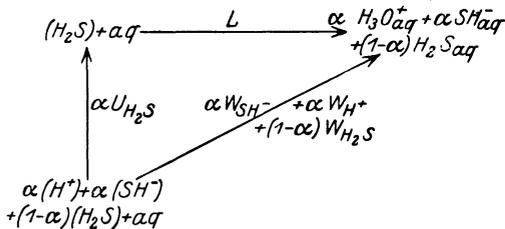


Abb. 46 b. Zerlegung der Lösungswärme von unvollständig dissoziierenden Stoffen.

auf Grund und unter Fortführung der Überlegungen von KOSSEL und FAJANS vom Vorgang der Auflösung einer Säuremolekel in Wasser und den dabei auftretenden Energieänderungen zu machen hat, wird durch das in Abb. 46b enthaltene Schema am Beispiel der schwachen Säure H₂S veranschaulicht, das an das von FAJANS gegebene der Abb. 46a

anschließt: Bezeichnet man mit α den Dissoziationsgrad für die erste Dissoziationsstufe von H₂S, und vernachlässigt man die zweite Dissoziationsstufe völlig, dann erhält man durch Auflösung von einem Mol H₂S in viel Wasser eine Lösung, die je α Mol hydratisierter OH₃⁺- und SH⁻-Ionen sowie (1 - α) Mol hydratisierter (H₂S)-Molekeln enthält. Die Entstehung dieser Lösung kann man

¹ W. KOSSEL, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 229. 1916.

² A. HANTZSCH, Chem. Ber. Bd. 58, S. 626. 1925.

³ K. FAJANS, Naturwissensch. Bd. 9, S. 729. 1921.

sich nach Abb. 46b auch so geleitet denken, daß man zunächst α H₂S-Molekeln unter Zuführung der Ionisierungsarbeit $\alpha U_{\text{H}_2\text{S}}$ je einen H⁺-Kern entreibt, wobei je α (H⁺)- und (SH⁻)-Ionen entstehen, die bei der Auflösung in Wasser die Hydratationswärmen $\alpha W_{\text{H}^+} + \alpha W_{\text{SH}^-}$ ergeben; die Auflösung von $(1 - \alpha)$ H₂S-Molekülen ergibt die Wärmetönung $(1 - \alpha) W_{\text{H}_2\text{S}}$. Die Lösungswärme des H₂S ist nunmehr wie folgt zu zerlegen:

$$L_{\text{H}_2\text{S}} = \alpha (W_{\text{SH}^-} + W_{\text{H}^+} - U_{\text{H}_2\text{S}}) + (1 - \alpha) W_{\text{H}_2\text{S}},$$

daraus folgt:

$$\alpha = \frac{L_{\text{H}_2\text{S}} - W_{\text{H}_2\text{S}}}{W_{\text{SH}^-} + W_{\text{H}^+} - U_{\text{H}_2\text{S}} - W_{\text{H}_2\text{S}}}. \quad (30)$$

Eine genaue Auswertung dieser Gleichung ist nicht möglich, da die meisten Größen nur annähernd bekannt sind.

Für die Verbindungen mit Hydroxylgruppen stellte KOSSEL¹ ähnliche Regelmäßigkeiten wie für die Hydride fest: Bei diesen in Tabelle 58 zusammengestellten Stoffen sind die variierten Atome nicht direkt, sondern durch Vermittlung von Sauerstoffatomen mit Wasserstoffatomen verknüpft; das hat zur Folge, daß sie bei der Reaktion mit Wasser auf zweierlei verschiedene Weisen gespalten werden können, nämlich bei Säuren in H⁺-Ionen und O-haltige Anionen, bei Basen in OH⁻-Ionen und Metallionen.

Tabelle 58. Gang der Basizität von Hydroxylverbindungen.

	→ Ladung bzw. Wertigkeit →						
	NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	Si(OH) ₄	PO(OH) ₃	SO ₂ (OH) ₂	ClO ₃ (OH)
	KOH	Ca(OH) ₂	Sc(OH) ₃	← Basizität			
	RbOH	Sr(OH) ₂	Y(OH) ₃				
↓	CsOH	Ba(OH) ₂	La(OH) ₃		↓		
Radius							

In Tabelle 58 wächst die Ladung bzw. Wertigkeit des Zentralatoms vom Na⁺ bis zum Cl^{VII}, und gleichzeitig sinkt sein Radius. Es muß daher die Arbeit zur Trennung der Zentralatom-Sauerstoffbindung von links nach rechts, und wegen des abnehmenden Radius auch von unten nach oben wachsen, während die Arbeit zur Abspaltung von H⁺-Ionen im umgekehrten Sinne wachsen muß. Tatsächlich beobachten wir, daß die Basizität, d. h. die Fähigkeit zur Abspaltung von OH⁻-Ionen, von rechts nach links, vom amphoteren Al(OH)₃ zum NaOH, von oben nach unten, z. B. vom Al(OH)₃ zum La(OH)₃ wächst; ferner daß vom Al(OH)₃ nach rechts die Fähigkeit zur OH⁻-Bildung enorm sinkt, die zur H⁺-Lieferung steigt, d. h. daß der Säurecharakter zunimmt. Es ist also wiederum ein auffälliger Parallelismus zwischen dem nach Größe und Ladung der Ionen zu erwartenden Gang der Trennungsarbeiten und der Fähigkeit, in Wasser OH⁻-Ionen zu bilden, vorhanden, doch zeigt auch hier die genauere Analyse, daß man außer den Trennungsarbeiten noch die Hydratationswärmen der Ionen und die Deformationseffekte zu berücksichtigen hat, welche eine zahlenmäßige Erfassung der Vorgänge heute noch ausschließen.

Wie SAMUEL und LORENZ² gezeigt haben, verschiebt sich die Grenze zwischen basen- und säurebildenden Oxyden bzw. Hydroxyden in ähnlicher Weise wie die zwischen Koordinations- und Molekülgittern bei Halogenverbindungen (vgl.

¹ W. KOSSEL, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 229. 1916; Valenzkräfte und Röntgenspektren. 2. Aufl. Berlin 1924.

² R. SAMUEL u. L. LORENZ, ZS. f. Phys. Bd. 59, S. 53. 1929. Vgl. auch A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, § 40.

Tab. 44, Ziff. 42). So sind typisch „amphotere“ Hydroxyde $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Nb}(\text{OH})_5$. Links bzw. unterhalb von diesen Stoffen sind die basischen, rechts bzw. oberhalb von ihnen die sauren Hydroxyde angeordnet. Auch der Übergang von basischen zu sauren Oxyden wird also von den Deformationsregeln beherrscht. Entsprechend der stärkeren polarisierenden Wirkung haben bei den Ionen mit 18 A.El. die Hydroxyde stärker sauren Charakter als bei den gleich großen Ionen mit 8 A.El. Nach CARTLEDGE¹ bilden die Ionen mit einem „Ionenpotential“ $\frac{z}{r}$ (s. Ziff. 14, 42) < 5 basische, die mit $5 < \frac{z}{r} < 10$ amphotere, die mit $\frac{z}{r} > 10$ saure Hydroxyde.

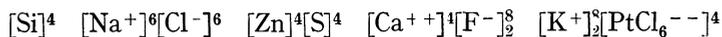
i) Rückblick über die verschiedenen Verbindungsklassen.

57. Zusammenfassende Charakterisierung der Verbindungsklassen. Die Bedeutung der chemischen Formeln. Nachdem wir die einzelnen Bindungsarten und Verbindungsklassen ausführlich besprochen haben, erscheint eine kurze Zusammenfassung angebracht. Tabelle 59 gibt eine gedrängte Übersicht über die Unterscheidungsmerkmale der *wichtigsten* Typen *fester* Stoffe. Die Tabelle bedarf keiner näheren Erläuterung.

Die üblichen chemischen Formeln geben in vielen Fällen nur ein unzureichendes oder gar fehlerhaftes Bild vom inneren Aufbau der Stoffe. Sie haben sich zwar hervorragend bewährt in der organischen Chemie, wo es sich fast ausschließlich um Atommoleküle handelt. Nur bei dieser Art von Stoffen kann man auch im festen Zustand von *Molekülen* sprechen, in allen anderen Stoffen liegen keine Moleküle vor, sofern man nicht die ganzen Kristalle als Riesenmoleküle ansehen will; Formeln wie NaCl , SiO_2 , MgSiO_3 usw. geben nur die stöchiometrische Zusammensetzung solcher Stoffe an und müßten alle mit n multipliziert werden. Auch der kristallographische Elementarkörper hat keine Beziehung zum Molekülbegriff; er kann eines oder mehrere Moleküle enthalten oder auch nur den Elementarbaustein eines Riesenmoleküls darstellen.

Die Bindungsstriche der chemischen Formeln haben nur dort eine physikalische Bedeutung, wo es sich um Atombindungen handelt (vgl. Ziff. 23), also hauptsächlich bei den Atommolekülen und evtl. noch bei den diamantartigen Stoffen, die jedoch nicht $\text{Si}=\text{C}$, $\text{Zn}=\text{S}$, $\text{Ag}-\text{J}$ usw. formuliert werden dürfen, sondern deren Formulierung die unendliche Ausdehnung des Moleküls zum Ausdruck bringen muß wie etwa die in Ziff. 32 im Anschluß an LEWIS' Diamantformel anknüpfenden Formulierungen.

Will man feste Stoffe, die nicht dem Typus der Atommoleküle angehören, näher charakterisieren als nur durch die Bruttoformeln, so gibt man zweckmäßigerweise noch die Kozl. im Kristallgitter an und formuliert nach einem Vorschlag von RHEINBOLDT² etwa folgendermaßen:



usw. Diese Formeln sagen aus, daß im Siliziummetall jedes Si-Atom von vier anderen umgeben ist, im NaCl jedes Na^+ -Ion von sechs Cl^- -Ionen und umgekehrt, im K_2PtCl_6 jedes K^+ -Ion von 8 PtCl_6^{--} -Ionen, jedes PtCl_6^{--} -Ion von 4 K^+ -Ionen usw.

¹ G. H. CARTLEDGE, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 2863. 1928.

² H. RHEINBOLDT, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 200, S. 168. 1931.

Tabelle 59. Charakterisierung der wichtigsten Verbindungsklassen.

	Ionenverbindungen			Atomverbindungen			Metalle	Edelgase
	Atomionen	Verbindungen mit Komplex- und Radikationen	1- bis 3-dimensionalen Riesenionen	Diamant-artige Stoffe	Atom-moleküle	Zellulose, Siloxen, CdJ ₂ usw.		
Bausteine	geladen	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	ungeladen	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Bausteine	einatomig	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	alle oder zum Teil mehratomig	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	alle oder zum Teil unendl. Ausdehnung	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Kristallkräfte in den drei Richtungen des Raumes	gleichartig	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	ungleichartig	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Beim Verdampfen treten auf	Atome	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	Atom-moleküle	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	Ionen-moleküle	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	völlige Zersetzung	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Einwirkung des Wassers	unlöslich	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	Dissoziation in Ionen	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	Hydrolyse	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	löslich ohne Veränderung	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Elektrizitätsleitung im festen Zustand	Leiter 1. Klasse	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	Leiter 2. Klasse	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	Isolatoren	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑

III. Die Zusammenhänge der Eigenschaften von Elementen und Verbindungen mit dem Bau der Atome und Moleküle.

Bei einer systematischen Behandlung der Zusammenhänge der chemischen Tatsachen mit dem Atombau hat man für eine größere Zahl bestimmter Stoffreihen und für eine größere Zahl von Eigenschaften zu untersuchen, in welcher Weise sich erstens der Einfluß der verschiedenen Atomeigenschaften (Ladung, Größe, Zahl der A.El., Deformierbarkeit usw.) auf den Gang der physikalischen und chemischen Eigenschaften geltend macht, und zweitens, inwiefern die verschiedenen Bindungsarten diese Eigenschaften beeinflussen.

In der folgenden Darstellung des noch sehr unvollständigen Materials über die in Frage stehenden Zusammenhänge wird zunächst der Einfluß der wichtigsten Atomeigenschaften, nämlich der Größe, der Zahl der A.El., der Deformierbarkeit, auf eine Reihe von Stoffeigenschaften aufgezeigt. In weiteren Ziffern werden sodann bestimmte Teilgebiete der Chemie, wie Thermochemie, analytische Chemie, Kristallchemie, Geochemie, Magnetochemie zusammenhängend behandelt werden.

a) Einfluß der Größe und der Zahl der Außenelektronen der Atome.

58. Der Gang der Atom- und Ionengrößen und die empirischen Tatsachen. Wir zeigen zunächst in Abb. 47, daß der durch Ungleichung (1) S. 935 festgelegte und in Ziff. 8 besprochene „charakteristische Anstieg“¹ im Gang der Größen der

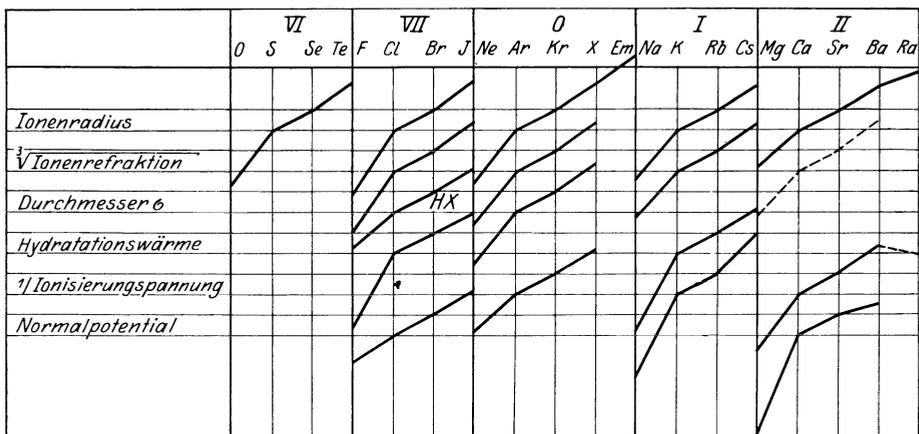


Abb. 47. Eigenschaften gasförmiger Ionen, Atome oder Moleküle.

Ionen vom Edelgasbau sich in allen Gruppen des periodischen Systems und bei den verschiedensten Eigenschaften freier Atome, Ionen und Moleküle wiederholt.

Um den Gang einer bestimmten Eigenschaft φ in homologen Reihen, d. h. in Abhängigkeit von der Stellung der variierten Elemente im periodischen System graphisch zu veranschaulichen, wählt man zweckmäßig als unabhängige Variable die Periodenziffer bzw. die Hauptquantenzahl n der äußeren Elektronen. Der Gang der Eigenschaften ist dann durch die Differenzwerte

$$\Delta_1 = \varphi_{\text{Ar}} - \varphi_{\text{Ne}}, \quad \Delta_2 = \varphi_{\text{Kr}} - \varphi_{\text{Ar}}, \quad \Delta_3 = \varphi_{\text{X}} - \varphi_{\text{Kr}}, \quad \Delta_4 = \varphi_{\text{Rn}} - \varphi_{\text{X}},$$

¹ H. G. GRIMM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 98, S. 367. 1921; Bd. 122, S. 177. 1926.

und zwar durch ihre relative Größe charakterisiert. In Abb. 47 wurde als Ordinateneinheit für jede Eigenschaft $\Delta_2 = \varphi_{Kr} - \varphi_{Ar}$ gewählt; die Beschriftung auf der linken Seite wurde so vorgenommen, daß sie auf gleiche Höhe mit den überall parallelen Kurvenstücken für Δ_2 zu stehen kam.

Man sieht, daß der Gang der Eigenschaften gut durch Ungleichung (1) wiedergegeben wird. Diese Ungleichung beherrscht jedoch nicht nur den Gang der Eigenschaften von gasförmigen Ionen, Atomen und Molekülen, sondern auch den der *Verbindungen*, und zwar sowohl von Ionen- wie von Atomverbindungen. Der Beweis hierfür wurde in der 1. Auflage ds. Handb. in den Abb. 27 bis 29 gegeben, auf die hier nur verwiesen sei¹.

59. Der Einfluß des Radienquotienten auf die physikalischen Eigenschaften. Bei gewissen Eigenschaften, z. B. bei der Löslichkeit, Lösungswärme u. a. (Ziff. 55), ergibt sich in homologen Verbindungsreihen kein eindeutiger Gang mit der Größe des variierten Ions. Für die erwähnten Fälle hat FAJANS² auf die Bedeutung der *relativen Größe* der Ionen zueinander hingewiesen. PAULING³ hat außerdem neuerdings gezeigt, daß in anderen Fällen, wo die Verhältnisse zunächst einfacher zu liegen scheinen als bei den Löslichkeitsdaten, die Radienquotienten das Verständnis der *Feinheiten* des Ganges ermöglichen.

So war schon länger beachtet worden⁴, daß bei den Gitterabständen der Alkalihalogenide die bei Berechnung der Ionenradien (Ziff. 7) angenommene Additivität nur in erster Näherung gilt, und daß die Differenzen der Abstände einen systematischen Gang zeigen (Tab. 60); dasselbe gilt für die Stoffe vom Typus MgO (Tab. 61). PAULING konnte zeigen, daß für die Anomalien der Gitterabstände die Variation des Verhältnisses r_k/r_a (r_k = Kationenradius, r_a = Anionenradius)

Tabelle 60. Atomabstände der Alkalihalogenide in Å.

	F	Δ	Cl	Δ	Br	Δ	J
Li	2,01	0,56	2,57	0,18	2,75	0,25	3,00
Δ	0,30		0,24		0,23		0,23
Na	2,31	0,50	2,81	0,17	2,98	0,25	3,23
Δ	0,36		0,33		0,31		0,30
K	2,67	0,48	3,14	0,15	3,29	0,24	3,53
Δ	0,15		0,13		0,14		0,13
Rb	2,82	0,45	3,27	0,16	3,43	0,23	3,66
Δ	0,18						
Cs	3,00		—		—		—

Tabelle 61. Atomabstände der Stoffe vom Typus MgO in Å.⁵

	O	Δ	S	Δ	Se	Δ	Te
Mg	2,10	0,50	2,60	0,13	2,73		—
Δ	0,30		0,24		0,23		
Ca	2,40	0,44	2,84	0,12	2,96	0,21	3,17
Δ	0,17		0,16		0,15		0,15
Sr	2,57	0,43	3,00	0,11	3,11	0,21	3,32
Δ	0,20		0,18		0,18		0,17
Ba	2,77	0,41	3,18	0,11	3,29	0,20	3,49

¹ Vgl. ferner H. G. GRIMM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 122, S. 177. 1926.

² K. FAJANS, Naturwissensch. Bd. 9, S. 729. 1921; vgl. auch F. EPHRAIM, Chem. Ber. Bd. 53, S. 548. 1920.

³ L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50, S. 1036. 1928; ZS. f. Krist. Bd. 67, S. 377. 1928.

⁴ K. FAJANS u. H. GRIMM, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 299. 1920.

⁵ Die Daten dieser Tabelle entstammen größtenteils den Arbeiten von V. M. GOLDSCHMIDT und Mitarbeitern; siehe Det. Norske Vid. Akad. Oslo Skr. Mat.-Nat. Kl. 1926, Nr. 8, Anhang.

verantwortlich ist, und daß sich mit Hilfe eines aus der Quantenmechanik unter Benutzung eines einfachen Modells abgeleiteten Ausdrucks, in den r_k/r_a eingeht, die Atomabstände der Alkalihalogenide in völliger Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen lassen. In ähnlicher Weise läßt sich der Gang der Differenzen der Gitterenergien deuten, da ja die Gitterenergien nach (8) den Atomabständen umgekehrt proportional sind.

Auch die Sublimationswärmern sowie die Schmelz-¹ und Siedepunkte der Alkalihalogenide werden durch das Radienverhältnis beeinflusst. Wie Abb. 48 und 49 zeigen, sind es besonders die Li-Salze, ferner NaBr und NaJ, die sich in die allgemeinen Regelmäßigkeiten nicht einordnen, also Stoffe mit besonders

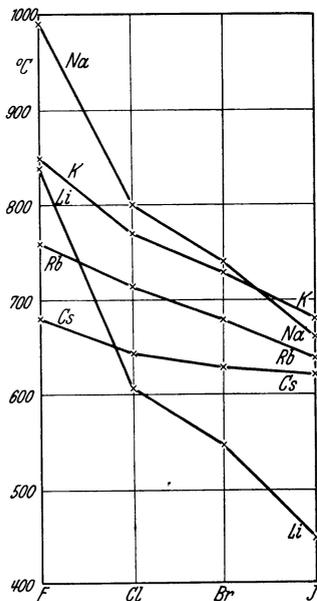


Abb. 48. Schmelzpunkte der Alkalihalogenide.

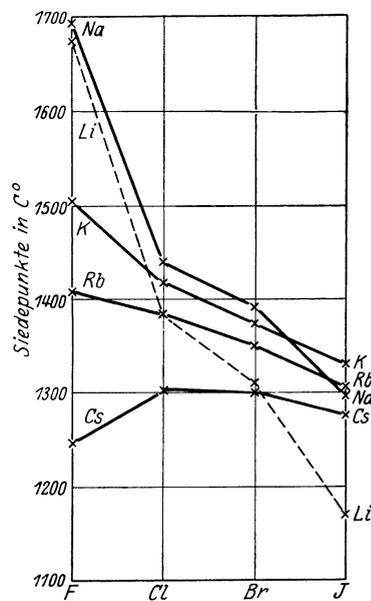


Abb. 49. Siedepunkte der Alkalihalogenide nach H. v. WARTENBERG.

kleinem Radienverhältnis r_k/r_a . PAULING konnte nachweisen, daß die Abweichungen im Gang dieser Größen von Ungleichung (1) weitgehend durch den Radienquotienten bedingt sind, und daß „idealisierte Alkalihalogenide“ mit konstantem $r_k/r_a = 0,75$ einen völlig regelmäßigen Verlauf der Gitterabstände, Gitterenergien, Schmelz- und Siedepunkte zeigen würden.

Neben diesem Einfluß des Radienquotienten ist für die Schmelz- und Siedepunktanomalien auch eine bereits früher von FAJANS² gegebene Deutung auf Grund der Deformationsvorstellungen zu berücksichtigen (Ziff. 63), die z. B. auch die durch Berücksichtigung der Radienverhältnisse allein nicht verständliche Anomalie beim Schmelz- und Siedepunkt des CsF erklärt³.

60. Die Zahl der Außenelektronen der Atome und Ionen und die empirischen Tatsachen. In Ziff. 19ff. wurde bereits erwähnt, daß die Zahl der Elektronen mit höchster Quantenzahl bei den neutralen Atomen im allgemeinen die Wertigkeit eines Elementes und damit einen ganzen Komplex von Eigenschaften bestimmt. Darüber hinaus macht sich nun auch der Einfluß der Zahl

¹ Vgl. auch E. FRIEDERICH u. L. SITTIG, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 145, S. 258. 1925.

² K. FAJANS, ZS. f. Krist. Bd. 61, S. 18. 1925.

³ Vgl. auch K. FAJANS u. E. SCHWARTZ, Bodenstein-Festband der ZS. f. phys. Chem. 1931, S. 717.

derjenigen Elektronen bemerkbar, die der Elektronenschale mit der nächstniederen Quantenzahl angehören, und zwar sowohl, wenn die Valenzelektronen, wie in Stoffen mit Atombindung, noch vorhanden sind, als auch besonders, wenn sie in Ionenverbindungen abgelöst sind und in den Ionen die Oberfläche von mehr oder weniger abgeschlossenen Elektronenschalen zutage tritt¹. Es läßt sich bis jetzt erkennen, daß die in Tabelle 4 aufgeführten Ionenarten zunächst in drei große Gruppen zerfallen, die bei der Verbindungsbildung Stoffe mit sehr verschiedenen Eigenschaften liefern, nämlich erstens in die Ionen der Elemente der Hauptreihen vom Edelgastypus mit 2 und 8 A.El., zu denen in vielen Fällen auch die Ionen der seltenen Erden, mit ebenfalls 8 A.El., zu rechnen sind, und zweitens die Ionen der Elemente der Nebenreihen mit 18 und $(18 + 2)$ A.El. Die 3. Gruppe enthält die Ionen mit einer unvollständigen Elektronenschale, einer A.El.-Zahl, die zwischen 8 und 18 liegt; diese „Übergangsi-onen“ bilden den Übergang zwischen den beiden ersten Gruppen und zeigen Besonderheiten, auf die namentlich LADENBURG² hingewiesen hat. Einige der wichtigsten Eigenschaftsunterschiede zwischen den verschiedenen Gruppen von Ionen bzw. Atomrümpfen sind folgende:

α) Die Elemente, die an den Anfängen der Hauptreihen stehen, haben erheblich größere Atomvolumina als die an den Anfängen der Nebenreihen. So stehen die Alkalimetalle (außer Li) in den Maximis, Cu, Ag und Au etwa in den Minimis der Atomvolumkurve (vgl. F. PANETH, ds. Handb. Bd. XXII/1, S. 427).

β) Bei den Elementen der Hauptreihen sind die Arbeiten zur Bildung von Ionen (Sublimationswärmen + Ionisierungsarbeiten) erheblich kleiner als bei den Elementen der Nebenreihen (vgl. Tab. 2 u. 66; Ziff. 89).

γ) Nach TAMMANN³ bilden nur die Elemente der Hauptreihen oder solche der Nebenreihen untereinander Mischkristalle; vgl. auch Ziff. 35.

δ) Die Edelgasanordnung wird sowohl durch Abgabe wie durch Aufnahme von Elektronen angestrebt; die 18- bzw. 20-Schale sowie die unvollständigen Schalen der Übergangsi-onen werden dagegen *nur* durch Elektronenabgabe erreicht; es gibt daher negative Atomionen nur bei den edelgasähnlichen (vgl. Ziff. 21, 22).

ε) Die deformierende Wirkung der Ionen mit 18 bzw. $(18 + 2)$ A.El. übertrifft die etwa gleich großer Ionen vom Edelgastypus erheblich⁴ (vgl. Ziff. 14).

ζ) Die Gitterenergien von Verbindungen mit Kationen mit 18 A.El. sind erheblich größer als die der Verbindungen der Kationen der gleichen Periode mit 8 A.El., z. B. $U_{Zn^{++}} > U_{Ca^{++}}$. Die Gitterenergien sind auch dann noch größer, wenn die Gitterabstände zufällig gleich sind, z. B. $U_{Ag^+} > U_{Na^+}$ (vgl. Ziff. 72).

η) Die Ionenabstände von Halogeniden der ein- und zweiwertigen Elemente steigen mit zunehmendem Anionenradius bei den Salzen mit Kationen mit 2 und 8 A.El. viel stärker an als bei denen mit Kationen mit 18 und $(18 + 2)$ A.El. (vgl. Ziff. 62). Dem verschiedenartigen Gang der Ionenabstände entspricht der Gang der Gitterenergien (vgl. Abb. 56a u. b).

θ) Die Löslichkeitsverhältnisse sind bei entsprechenden Verbindungen der Elemente der Haupt- und Nebenreihen sehr verschieden (Ziff. 66). Große Unterschiede zeigen auch die Normalpotentiale (vgl. Ziff. 75) sowie die Bildungswärmen von Verbindungen mit gleichem Anion (Ziff. 89).

¹ Vgl. etwa H. G. GRIMM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 98, S. 358. 1921.

² R. LADENBURG, Naturwissensch. Bd. 8, S. 6. 1920; ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 262. 1920.

³ G. TAMMANN, ZS. f. angew. Chem. Bd. 53, S. 446. 1907.

⁴ K. FAJANS, Naturwissensch. Bd. 11, S. 165. 1923; K. FAJANS u. O. HASSEL, ZS. f. Elektrochem. Bd. 29, S. 495. 1923.

i) Die Übergangionen mit einer unvollständigen Außenschale und die Ionen der seltenen Erden mit einer unvollständigen Schale im N-Niveau zeichnen sich durch Farbigkeit (Ziff. 64) und Paramagnetismus (Ziff. 91) aus¹.

z) Die Übergangionen sind typische Komplexbildner (Ziff. 51).

b) Die Deformation der Elektronenhüllen und die empirischen Tatsachen.

Im Anschluß an die bereits in Ziff. 11 ff. aufgeführten Tatsachen, die für eine Deformation der Elektronenhüllen von Atomen, Ionen und Molekülen sprechen, soll in den folgenden Ziff. 61 bis 66 gezeigt werden, daß sich viele chemische Tatsachen nur ungenügend verstehen lassen, wenn man lediglich die Eigenschaften *starrer* Ionen, nämlich Ladung, Größe und Zahl der A.El. berücksichtigt. Namentlich durch Arbeiten von FAJANS², dessen zusammenfassenden Darstellungen wir hier vielfach folgen, wurde nachgewiesen, daß sich eine ganze Reihe bisher schwerverständlicher Erscheinungen wenigstens qualitativ vom Standpunkt der Deformationsauffassung erklären lassen. Die Zusammenhänge zwischen der Deformation und der elektrischen Leitfähigkeit von Salzen wurden in Kap. 5 von A. SMEKAL behandelt.

61. Die Gitterenergien und die Deformation der Elektronenhüllen. Die BORN-LANDÉsche Theorie (Ziff. 20) rechnete mit starren Elektronenhüllen und berücksichtigte die Deformationserscheinung nicht. Diese Vernachlässigung scheint für Alkalihalogenide berechtigt zu sein, da man mit BORN und HEISENBERG³ annehmen kann, daß im Gitter eines solchen Salzes jedes Ion so symmetrisch von entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben ist, daß es keine einseitige Deformation, sondern nur eine geringe Volumänderung erleidet, und daß die mit (8) berechneten Gitterenergien durch die Deformation nicht merklich beeinflußt werden. Daß die Deformation aber auch bei diesen Stoffen eine Rolle spielt, zeigte der in Ziff. 14 besprochene Vergleich der Molrefraktionen fester Alkalihalogenide mit der Summe der Refraktionen der gasförmigen Ionen.

Bei stärker deformierend wirkenden Kationen kommt die Deformation auch im Wert und in der Abstufung der Gitterenergien zum Ausdruck. So zeigt ein von FAJANS und STELLING⁴ durchgeführter Vergleich (Tab. 62) der „experimentellen“ Gitterenergien der Na⁺- und Ag⁺-Salze, daß die Differenzen der Gitterenergien je nach Art des Anions ganz verschiedene Werte annehmen können. Bei Aufbau eines Silberhalogenidgitters aus Ag⁺- und Halogenionen ist nämlich außer der positiven Arbeit der anziehenden Kräfte der Überschlußladungen und der negativen, gegen die Abstoßung der Elektronenhüllen zu leistenden Arbeit (die beide bei Kationen mit verschiedener A.El.-Zahl etwas verschieden sein

Tabelle 62. Zusammenhang der Deformierbarkeit des Anions mit verschiedenen Eigenschaften nach FAJANS.

X	F ⁻	NO ₃ ⁻	$\frac{1}{2}$ SO ₄ ²⁻	$\frac{1}{2}$ CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻	$\frac{1}{2}$ O ²⁻	$\frac{1}{2}$ S ²⁻	$\frac{1}{2}$ Se ²⁻
$U_{AgX} - U_{NaX}$ in kcal ⁵ pro Mol	1,8	5,8	6,7	12,2	20,0	25,2	33,0	40,9	45,1	58,9
Refraktion R *	2,5	3,66	3,65	4,08	9,0	12,7	19,2	7	20	25
Farbe des Ag-Salzes	gelb	farblos	farblos	farblos	farblos	hellgelb	gelb	braunschwarz	schwarz	

¹ Siehe Fußnote 2, S. 1061.

² K. FAJANS, ZS. f. Krist. Bd. 61, S. 18. 1925; Bd. 66, S. 321. 1928; ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 502. 1928.

³ M. BORN u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 388. 1924.

⁴ Zitiert nach FAJANS, l. c. ⁵ Neu berechnet.

* Pro Mol Atomionen bzw. pro Oktett des O in komplexen Anionen (vgl. Ziff. 27).

müßten), noch eine positive Deformationsenergie zu berücksichtigen, durch welche der Verzerrung der zunächst starr gedachten Ionen Rechnung getragen wird. Diese Zusatzenergie muß mit steigender Deformierbarkeit der Anionen wachsen, was nach Tabelle 62 tatsächlich der Fall ist. FAJANS und SCOTT¹ haben gezeigt, daß sich dieses Ergebnis auf Verbindungen von Haupt- und Nebenreihen verallgemeinern läßt.

Während FAJANS und SCOTT den Deformationszustand von Ag-Verbindungen durch die Differenz der Gitterenergien $U_{\text{AgX}} - U_{\text{NaX}}$ charakterisieren, versucht KLEMM² neuerdings eine Charakterisierung des Deformationszustandes eines Stoffes durch den Quotienten $U_{\text{exp}}/U_{\text{norm}}$, wobei U_{norm} die Gitterenergie unter Annahme des Aufbaues aus starren Ionen bedeutet. Zur Berechnung von U_{norm} benutzt er dabei eine empirische Näherungsformel, der die Annahme zugrunde liegt, daß für Stoffe, die aus edelgasähnlichen Ionen gebaut sind, U_{exp} annähernd $= U_{\text{norm}}$ ist. Für die Silberhalogenide berechnet KLEMM z. B. die folgenden Werte $U_{\text{exp}}/U_{\text{norm}}$:

AgF	AgCl	AgBr	AgJ
1,05	1,15	1,19	1,24

62. Die Atomabstände. In Ziff. 7 wurde bereits darauf hingewiesen, daß man bei der Berechnung von Ionenradien aus Atomabständen möglichst wenig deformierte Stoffe benutzen müsse. Tatsächlich lassen sich die Atomabstände der Alkalihalogenide und der Stoffe vom Typus MgO annähernd additiv aus den Radien der Ionen zusammensetzen, da die in Ziff. 59 erwähnten Abweichungen von der Additivität relativ klein sind. Bei Verbindungen mit stark deformierend wirkenden Kationen und bzw. oder stark deformierbaren Anionen ergeben sich jedoch große Diskrepanzen zwischen den durch Addition der Ionenradien berechneten und den beobachteten Atomabständen, und zwar in dem Sinne, daß die berechneten Werte zu groß sind. Ferner zeigt z. B. ein Vergleich von Na- mit Ag-Salzen oder von Mg- mit Mn-Salzen:

NaF 2,31	NaCl 2,81	NaBr 2,98	NaJ 3,23	MgF ₂ 1,99	MgO 2,10	MgS 2,59	MgSe 2,73
AgF 2,46	AgCl 2,77	AgBr 2,87	AgJ 3,05 ³	MnF ₂ 2,12	MnO 2,22	MnS 2,59	MnSe 2,73
Δ -0,15	0,04	0,11	0,18	-0,13	-0,12	0	0

daß hier von einer Additivität der Gitterabstände keine Rede mehr sein kann. Der verschiedene Gang der Atomabstände der Halogenide von Na und Ag wiederholt sich bei den Halogeniden von Kationen mit 8 A.El. einerseits und Kationen mit 18 bzw. (18 + 2) A.El. andererseits (vgl. Ziff. 60); man muß daher annehmen, daß das verschiedene Abstoßungspotential und die damit zusammenhängende verschieden stark deformierende Wirkung der verschieden gebauten Kationen einen Einfluß auf den Gang der Atomabstände haben muß. Nach FAJANS sind die Verhältnisse nun folgendermaßen zu erklären: Im AgF ist die Deformation des relativ kleinen F⁻-Ions noch gering, von AgCl ab macht sich die Deformation des Anions in steigendem Maße bemerkbar. Das hat zur Folge, daß die zunächst undeformiert gedachten freien Ionen beim Zusammentritt zum Kristallgitter in steigendem Maße zur Abgabe von Deformationsenergie gezwungen werden, wobei gleichzeitig eine zunehmende Verringerung der Ionenabstände stattfindet, die den Gang der obigen Δ -Werte zur Folge hat. Analog liegen die Verhältnisse bei den Mn-Verbindungen. Beim AgJ kommt nun noch eine Komplikation hinzu, denn im reinen Zustande kristallisiert es nicht im NaCl-

¹ Zitiert nach FAJANS, l. c.

² W. KLEMM, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 12, S. 1. 1931.

³ Aus Mischkristallen Ag(Br, J) nach T. BARTH u. G. LUNDE, ZS. f. phys. Chem. Bd. 122, S. 293. 1926. Vgl. auch Ziff. 32.

Gitter, sondern im Wurtzit- und Diamantgitter, in denen der Atomabstand 2,81 Å beträgt, und in denen wahrscheinlich die homöopolare, diamantartige Bindungsart vorliegt. Der Übergang von einem Gittertypus zum anderen führt also hier zu einer weiteren Verringerung der Atomabstände.

Der Einfluß der „Kontrapolarisation“ auf die Atomabstände innerhalb von Radikationen wurde bereits in Ziff. 50 besprochen.

63. Die Siede- und Schmelzpunkte der Alkalihalogenide. Bei der Verdampfung eines festen Salzes wird der Kristallgitterverband unter Bildung gasförmiger Moleküle, die aus je einem positiven und negativen Ion bestehen, gelöst. Die hierbei zu leistende Arbeit muß bei Annahme starrer Ionen nach REIS¹ bei gleichem Gittertypus einen konstanten Bruchteil der Gitterenergie ausmachen, so daß man für die Sublimationswärmen der Salze dieselbe Abstufung wie für die Gitterenergien, nämlich Abfall sowohl mit steigendem Radius des Kations wie des Anions, zu erwarten hätte. In Wirklichkeit zeigt jedoch der Verlauf der Siedepunkte erhebliche Abweichungen von dem zu erwartenden Verhalten (Abb. 48 und 49), und es war in Ziff. 59 gezeigt worden, daß diese Abweichungen von PAULING auf die Verschiedenheit der Radienquotienten bei den einzelnen Salzen zurückgeführt werden konnten. Diese Erklärung von PAULING macht zwar viele Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Siedepunkte verständlich, sie erklärt aber z. B. nicht den anomal tiefen Siedepunkt von CsF. Zu einer Erklärung der Siedepunktanomalien gelangt man nun auch durch Betrachtungen von FAJANS über den Einfluß der Deformation. Man kann sich nämlich den Verdampfungsvorgang eines Salzes so vorstellen, daß zunächst Moleküle aus dem Gitterverband abgetrennt werden, die aus starren Ionen aufgebaut sind, und daß diese Ionen sich sodann einseitig deformieren, wobei eine gewisse Deformationsenergie frei wird, die von BORN und HEISENBERG² für Alkalihalogenide modellmäßig zu 15 bis 20 kcal berechnet wurde.

Durch das Freiwerden von Deformationsenergie wird nun die Sublimationswärme und damit der Siedepunkt vermindert, und zwar muß diese Verminderung um so größer sein, je größer die Deformationsenergie, d. h. je stärker die deformierende Wirkung der Ionen aufeinander ist. Betrachtet man zunächst nur die Wirkung der Kationen auf die Anionen, dann hat man zu erwarten, daß die Siedepunktserniedrigung von den Cs- zu den Li-Salzen, von den Fluoriden zu den Jodiden zunimmt, was nach Abb. 49 auch zutrifft. Bei den Fluoriden kommt weiter hinzu, daß das F⁻-Ion seinerseits deformierend auf die Kationen wirkt, und zwar zunehmend von Na⁺ bis Cs⁺, so daß bei CsF im Einklang mit der Erfahrung ein besonders niedriger Siedepunkt zu erwarten ist.

Zur Erklärung der Anomalien der Siedepunkte — wie auch der Schmelzpunkte, für die ähnliche Betrachtungen gelten — muß also sowohl der in Ziff. 59 besprochene Einfluß des Radienquotienten wie der der Deformation herangezogen werden; eine quantitative Abschätzung der Anteile beider Einflüsse ist nach FAJANS³ heute jedoch noch nicht möglich.

64. Die Farbe anorganischer Verbindungen. Die Deformation der Elektronenhüllen gebundener Atome oder Ionen muß sich naturgemäß nicht nur durch Veränderungen der Refraktion (Ziff. 14 u. 65), sondern auch durch solche der Absorption des Lichtes nachweisen lassen. Tatsächlich erlaubt das vorhandene experimentelle Material über die Farben salzartiger Verbindungen wenigstens qualitativ einen Zusammenhang mit der Deformationsvorstellung nachzuweisen.

¹ A. REIS, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 294. 1920.

² M. BORN u. W. HEISENBERG, ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 388. 1924.

³ K. FAJANS u. E. SCHWARTZ, Bodenst.-Festband der ZS. f. phys. Chem. 1931, S. 730.

In älteren Arbeiten von K. A. HOFMANN und Mitarbeitern¹ über den Zusammenhang der Farbe mit der Konstitution anorganischer Verbindungen wurde darauf hingewiesen, daß die Farbe mit dem Vorhandensein von Elementen zusammenhängen müsse, die wie Fe, Co, Ni, Cu in mehreren Valenzstufen auftreten können. Um die Farbe zu erklären, wurde die Vorstellung eines „oszillierenden Valenzaustausches“ entwickelt, derzufolge z. B. im Pb_2O_3 jedes der Pb-Atome im Wechsel zwei- und vierwertig sein sollte. Diese Vorstellung wurde auch herangezogen, um die Farbe bestimmter organischer Verbindungen, z. B. der Triphenylmethanfarbstoffe² und der „merichinoiden“ Verbindungen³ zu erklären. ZINTL und RAUCH⁴ konnten jedoch an Pb_2O_3 mit Hilfe der Methode der radioaktiven Indikatoren zeigen, daß der vermutete Valenzaustausch hier nicht stattfindet. W. BILTZ⁵ wies sodann auf Grund eines größeren Materials auf einen Zusammenhang zwischen der Farbe und der Bindungsfestigkeit bzw. „Valenzbeanspruchung“ hin.

Der erste Versuch, die Farbe mit dem Bau der Atome in Zusammenhang zu bringen, stammt von LADENBURG⁶. Er nahm an, daß die Farbigkeit der Ionen der Triadenelemente und ihrer Vorgänger im periodischen System sowie die Farbe der Ionen der seltenen Erden durch die Annahme von besonders leicht beweglichen Elektronen in einer „Zwischenschale“ verständlich zu machen sei. MEISENHEIMER⁷ machte sodann auf die Vertiefung der Farbe zahlreicher Halogenide in der Reihenfolge Cl, Br, J aufmerksam und schloß daraus auf eine zunehmende Verzerrung der Elektronenbahnen. In eingehenderer Weise hat dann FAJANS⁸ die Farbe mit der Deformationsvorstellung zu verknüpfen versucht. Er weist z. B. auf die Farbenänderungen in den Salzreihen hin, die in Tabelle 63 aufgeführt sind. Aus der Farblosigkeit von CuF_2 und wasserfreiem

Tabelle 63. Farbe anorganischer Verbindungen.

	F	Cl	Br	J	O	S	Se	SO_4	ClO_4	H_2O	NH_3
^{II} Ni	gelblich ⁹	gelbbraun	dunkelbraun	schwarz	dunkelgrün	schwarz	graublau	gelb ⁹	gelb ⁹	grün	blau
^{II} Cu	farblos ⁹	gelbbraun	braunschwarz	unstabil	schwarz	dunkelblau — schwarz	grünlich — schwarz	farblos		blau	blau
Na	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Ag	gelb	farblos	hellgelb	gelb	braunschwarz	schwarz		farblos	farblos	farblos	farblos

CuSO_4 schließt er zunächst auf Farblosigkeit des gasförmigen Cu^{++} -Ions und deutet dann die blaue Farbe wässriger oder ammoniakalischer Kupferlösungen, ferner von Hydraten und Ammoniakaten des Kupfers, als Farbe des von H_2O - bzw. NH_3 -Molekülen umgebenen Cu^{++} -Ions. Ebenso schreibt er die grüne Farbe der Nickelsalzlösungen nicht dem freien, sondern dem hydratisierten Ni^{++} -Ion

¹ K. A. HOFMANN u. F. RESENSCHECK, Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 342, S. 364. 1905; K. A. HOFMANN u. W. METZNER, Chem. Ber. Bd. 38, S. 2482. 1905; K. A. HOFMANN u. K. HÖSCHELE, ebenda Bd. 48, S. 20. 1915.

² A. v. BAEYER, Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 354, S. 163. 1907.

³ R. WILLSTÄTTER u. J. PICCARD, Chem. Ber. Bd. 41, S. 1458. 1908.

⁴ E. ZINTL u. A. RAUCH, Chem. Ber. Bd. 57, S. 1739. 1924.

⁵ W. BILTZ, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 127, S. 169. 1923.

⁶ R. LADENBURG, Naturwissensch. Bd. 8, S. 6. 1920; ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 262. 1920.

⁷ J. MEISENHEIMER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 97, S. 304. 1921.

⁸ K. FAJANS, Naturwissensch. Bd. 11, S. 165. 1923. Ferner ZS. f. Krist. Bd. 66, S. 333. 1928.

⁹ A. HOLSTAMM, Dissert. München 1923.

zu, da das freie Ni^{++} -Ion farblos, oder nach der Farbe des NiF_2 zu schließen, schwach gelblich sein muß. Die zunehmende Vertiefung der Farbe vom Fluorid zum Jodid deutet FAJANS als Folge der zunehmenden Deformation des Anions, als ein Herüberziehen der Elektronenbahnen des Anions zum Kation, die bei CuJ_2 so stark geworden sein muß, daß ein Jodion in ein Jodatomb übergeht, denn CuJ_2 ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht existenzfähig. Die Tatsache, daß die Salze CuSO_4 (farblos), NiSO_4 und NiClO_4 (gelblich) ähnliche Farben wie die Fluoride haben, während die Oxyde viel dunkler, und zwar CuO schwarz, NiO dunkelgrün gefärbt sind, wird folgendermaßen plausibel gemacht: in den Oxyden werden die Elektronenbahnen des relativ leicht deformierbaren O^{--} -Ions stark durch die doppelt geladenen Kationen deformiert, in den Salzen der Sauerstoffsäuren dagegen ist das O^{--} -Ion bereits durch die Bindung an den Komplexkern dermaßen „verfestigt“ — seine Refraktion ist von 7 für das freie O^{--} -Ion auf 3,71 im SO_4^{--} und 3,34 im ClO_4^- gesunken (vgl. Tab. 45) —, daß es viel weniger beeinflussbar geworden ist. Vgl. hierzu auch die in Ziff. 44 erwähnten Schlüsse aus den magnetischen Messungen an Cu- und Ni-Verbindungen.

Aus dem vorhandenen Material über die Farbe anorganischer Verbindungen ist zusammenfassend zu schließen, daß es namentlich die stark deformierenden edelgasunähnlichen Kationen mit 18 bzw. $(18 + 2)$ A.El. sowie einige Übergangskationen (Tab. 4) sind, welche die Elektronenbahnen der Anionen derartig verzerren, daß Absorption im sichtbaren Gebiet des Spektrums auftritt, während die edelgasähnlichen Kationen mit 2 und 8 A.El., namentlich die niedrig geladenen, farblose Verbindungen liefern. Dieser Satz stellt also fest, daß stark deformierende Ionen häufig Farbe hervorrufen, eine Tatsache, deren endgültige Erklärung noch aussteht.

Über die Ursache der Farbe von MnO_4^- , CrO_4^{--} und ähnlicher Verbindungen vgl. Ziff. 92.

65. Die Molrefraktion von Elektrolytlösungen. Die Molrefraktion gelöster Elektrolyte, die man durch Messung von Brechungsindex und Dichte der Lösungen und Subtraktion der Refraktion des in der Lösung enthaltenen Wassers bestimmt, ist nur in erster Annäherung als unabhängig von der Konzentration anzusehen. FAJANS¹ hat nämlich durch systematische Untersuchungen mit einer Anzahl von Mitarbeitern gezeigt, daß bei verschärfter Meßmethodik ein charakteristischer positiver oder negativer Gang der Refraktion mit der Konzentration auftritt². Wie bereits in Ziff. 55 erwähnt wurde, wurde dieser Gang zurückgeführt auf die Bildung assoziierter Ionenkomplexe bzw. undissoziierter Moleküle des Elektrolyten.

Abb. 50 zeigt das Resultat der Untersuchungen von FAJANS, KOHNER und GEFFCKEN¹, ergänzt durch Ergebnisse von HÜTTIG, KELLER und KÜKENTHAL³ an HCl , LiBr , LiJ . Wie man sieht, ist die Abhängigkeit der Refraktion von der Konzentration nahezu geradlinig und für die verschiedenen untersuchten Stoffe stark verschieden. Deutet man diese Effekte mit FAJANS als Folge der Bildung von assoziierten Ionenkomplexen, so wird man die Neigung der Geraden zurückführen müssen auf a) den Dissoziationsgrad, b) die Stärke der mit der Dissoziation verbundenen refraktometrischen Effekte. Diese Effekte sind selbst zusammengesetzter Natur, denn bei der Bildung der Ionenkomplexe werden

¹ K. FAJANS, H. KOHNER u. W. GEFFCKEN, ZS. f. Elektrochem. Bd. 34, S. 19. 1928; K. FAJANS, ebenda S. 502; W. GEFFCKEN, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 5, S. 81. 1929. Weitere Literatur ist in diesen Arbeiten angegeben.

² Ältere Literatur über Refraktionsdaten von Lösungen ist bei H. KOHNER, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 1, S. 427. 1928 besprochen.

³ G. HÜTTIG, M. KELLER u. H. KÜKENTHAL, ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 390. 1925; Bd. 34, S. 14. 1928.

zunächst die Wassermoleküle von den Ionen losgelöst, was eine Refraktionserhöhung zur Folge hat, da die Kationen auf das Wasser verfestigend wirken; weiterhin wirken die dehydratisierten Ionen aufeinander in der Weise, daß Verfestigung der Anionen durch die Kationen, also Refraktionserniedrigung, stattfindet. Die lockernde Wirkung der Anionen auf Wassermoleküle und auf Kationen ist im allgemeinen von geringerer Größe als die beiden erstgenannten Effekte, in besonderen Fällen ist aber auch sie zu berücksichtigen. Bis jetzt ist daher nur die folgende qualitative Diskussion des Inhalts der Abb. 50 möglich:

Bei den Alkalihalogeniden zeigt die Refraktionsänderung, daß bei der Bildung der Ionenkomplexe aus den hydratisierten Ionen die Verhältnisse ähnlich liegen wie bei der Bildung des Kristalls aus gasförmigen Ionen; die Refraktionsverminderungen nehmen zu in den Reihen:
 $\text{CsCl} < \text{RbCl}, \text{KCl} < \text{NaCl} < \text{LiCl}$
 $\text{LiCl} < \text{LiBr} < \text{LiJ}$
 $\text{NaCl} < \text{NaBr}$

Man hat dies so zu deuten, daß bei diesen Stoffen annähernd gleichen Dissoziationsgrades die verfestigende Wirkung der Kationen auf die Anionen überwiegt gegenüber dem entgegengesetzten Effekt, der durch das Freiwerden der H_2O -Moleküle bewirkt wird. Bei KF macht sich wie bei dem Vergleich gasförmige Ionen—Kristall die lockernde Wirkung von F^- auf K^+ bemerkbar, die zu einer Refraktionserhöhung führt, welche noch verstärkt wird durch die Aufhebung der verfestigenden Wirkung von K^+ auf H_2O . Bei Stoffen mit ClO_4^- -Ionen überwiegt der H_2O -Effekt, da das ClO_4^- -Ion sehr wenig deformierbar ist. Im SO_4^{2-} -Ion hat das O-Oktett etwa dieselbe Molrefraktion wie im H_2O , dem entspricht, daß hier nur ein sehr geringer Gang mit der Konzentration auftritt. Der starke Effekt bei HCl konnte auf die Bildung von H_3OCl -Komplexen zurückgeführt werden, die, wie FAJANS¹ gezeigt hat, unter beträchtlicher Refraktions-

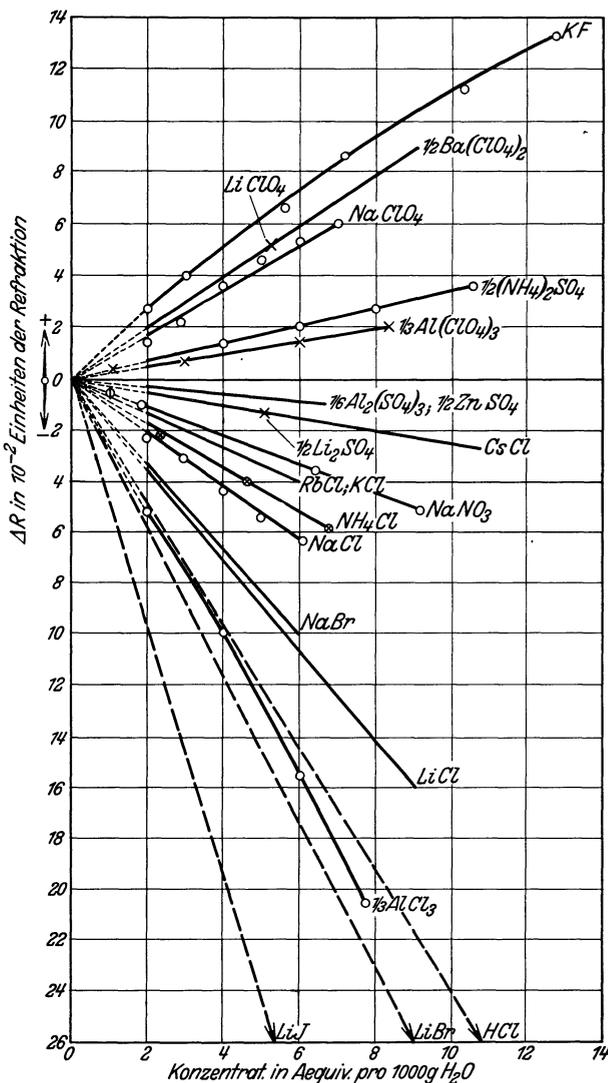


Abb. 50. Konzentrationsabhängigkeit der Molrefraktion gelöster Elektrolyte nach FAJANS und Mitarbeitern.

¹ K. FAJANS, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 137, S. 361. 1928.

verminderung vor sich gehen muß. Allgemein ließen sich die Untersuchungen an Säuren so deuten, daß in konzentrierten Säurelösungen „Hydroxoniumsalze“ H_3OCl , H_3OClO_4 usw. vorliegen, ähnlich wie dies auch HANTZSCH¹ angenommen hat.

66. Löslichkeit und Deformation. In Ziff. 55 wurde bereits erwähnt, daß die Frage der stark verschiedenen Löslichkeiten von Na- und Ag-Salzen mit der dort gegebenen Regel nicht zu beantworten ist, daß sie sich jedoch einigermaßen lösen läßt mit Hilfe der Deformationsauffassung. Um dies zu zeigen, zerlegen wir mit FAJANS die Lösungswärmen eines beliebigen Na- und Silbersalzes mit dem Anion Y nach (10) und erhalten durch Subtraktion:

$$L_{AgY} - L_{NaY} = (W_{Ag^+} - W_{Na^+}) - (U_{AgY} - U_{NaY}),$$

$$\Delta L_{Ag,Na} = \Delta W_{Ag,Na} - \Delta U_{Ag,Na}. \tag{31}$$

Man sieht, daß die Differenz der Lösungswärmen eines Ag- und eines Na-Salzes mit gleichem Anion Y durch die bei allen Ag- und Na-Salzen konstante Differenz

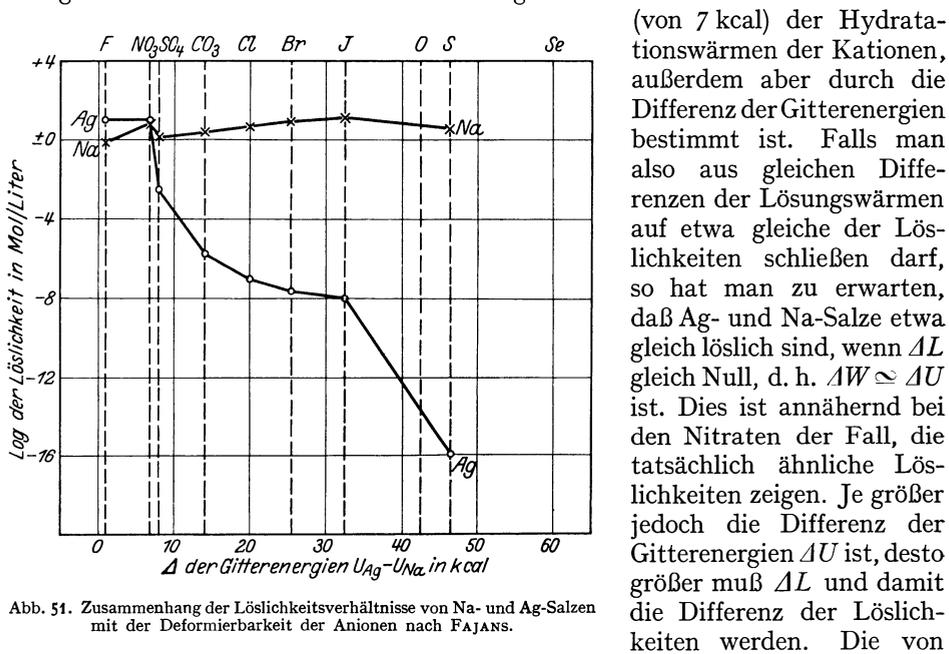


Abb. 51. Zusammenhang der Löslichkeitsverhältnisse von Na- und Ag-Salzen mit der Deformierbarkeit der Anionen nach FAJANS.

FAJANS² gezeichnete Abb. 51 zeigt nun, daß die Tatsachen mit der Erwartung übereinstimmen. Trägt man den Logarithmus der Löslichkeit von Na- und Ag-Salzen als Ordinate gegen die Differenzen $U_{Ag} - U_{Na}$ ihrer Gitterenergien (vgl. Ziff. 61, Tab. 62) als Abszisse auf, dann sieht man zunächst, daß die Löslichkeiten aller Na-Salze von ähnlicher Größenordnung sind (NaF 1 Mol/l, NaJ 18 Mol/l), daß dagegen die Löslichkeit der Ag-Salze vom Fluorid und Nitrat ab mit steigendem ΔU gewaltig abnimmt und von 10 Mol/l beim Nitrat auf etwa 10^{-16} Mol/l beim Sulfid sinkt. Mit FAJANS hat man den Inhalt von Abb. 51 so zu deuten, daß bei den Ag-Salzen das stark deformierende Kation die Anionen im Vergleich zu den Na-Salzen zunehmend stärker deformiert, was zur Abgabe von Deformationsenergie und Erhöhung der Gitterenergie führt. In (31) wird daher ΔU immer größer, ΔL immer stärker negativ, die Löslichkeit der Ag-Salze immer kleiner. Während also z. B. bei

¹ A. HANTZSCH, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 134, S. 406. 1928.

² K. FAJANS, ZS. f. Krist. Bd. 66, S. 343. 1928.

Na₂S die Hydratationswärmen der Ionen zur Überwindung der Gitterenergie voll ausreichen, ist die Gitterenergie von Ag₂S infolge der starken Deformation größer als die Summe der Hydratationswärmen, so daß die Lösungswärme sehr stark negativ wird. Diese Überlegung behält auch ihre Gültigkeit, wenn im Ag₂S die große Deformation der S⁻-Ionen bereits dazu geführt hat, daß die Ionenbindung in die Atombindung übergegangen sein sollte.

c) Atombau und Volumverhältnisse.

67. Die Kurve der Atomvolumina. Das „Atomvolumen“ kristallisierter Elemente, besser als „Grammatomvolumen“ bezeichnet, ist eine Größe, die nicht nur vom Wirkungsbereich der Atome, sondern auch von der Stärke der zwischen den Atomen wirkenden Kräfte abhängt. Zum Verständnis der bekannten Atomvolumkurve von LOTHAR MEYER (ds. Handb. Bd. XXII/1, S. 427) ist zu berücksichtigen, daß sich unter den kristallisierten Elementen Vertreter der verschiedensten Verbindungsklassen befinden, bei denen die Art der Bindungskräfte variiert.

Wir betrachten zur Erläuterung der Verhältnisse den Gang der Atomvolumina oder besser der Atomabstände (die einander auch in polymorphen Modifikationen nahestehen) und einiger anderer Eigenschaften der Elemente der 2. und 3. Periode, die in Tabelle 64 zusammengestellt sind¹. In jeder Periode

Tabelle 64. Eigenschaften der Elemente der 2. und 3. Periode.

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Atomvolumen in ccm	13,0	4,90	6,26	3,42 Diam. 5,4 Graph.	17,5*	14,3*	17,1*	16,8*
Atomabstand in 10 ⁻⁸ cm	3,00	2,24	—	1,42—1,54	1,09	1,20	1,28	—
Schmelzpunkt abs. . .	453	1550	2500—2600	∞ 3800	63	54	50	24
Siedepunkt abs. . . .	∞ 1600	—	—	∞ 4200	77	90	86	27
Sublimationswärme in kcal	46	—	—	150	0,8	0,9	—	(0,6)
Ionisierungsspannung in Volt	5,36	—	8,3	11,2	14,5	13,56	(17,4)	21,5
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Atomvolumen in ccm	23,7	14,0	10,0	12,0	20,9*	17,7*	22,4*	33*
Atomabstand in 10 ⁻⁸ cm	3,67	3,19	2,86	2,35	—	1,60	1,41	3,84
Schmelzpunkt abs. . .	371	923	931	1680	317	402	172	84
Siedepunkt abs. . . .	1150	∞ 1400	∞ 2300	2600—2700	560	717	239	87
Sublimationswärme in kcal	30	41	60	81	—	13,9	3,2	1,5
Ionisierungsspannung in Volt	5,12	7,61	5,96	8,12	10,3	10,3	12,96	15,68

stehen am Anfang Metalle, deren Volumina und Atomabstände von Li bis Be und von Na bis Al sinken, deren Schmelzpunkte und Sublimationswärmen, die wir als Maß der zwischenatomaren Kräfte benutzen (vgl. Ziff. 38 u. 39), steigen. Mit wachsendem *Z* und wachsender Zahl von Außenelektronen nimmt also die Bindungsfestigkeit zu, der Atomabstand dagegen ab. SOMMERFELD² hat dieses Fallen der Atomvolumina durch folgende Betrachtung verständlich zu machen

¹ Die Daten sind größtenteils den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommen.

* Beim K.P.

² A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien. 4. Aufl., S. 177. Braunschweig 1924.

versucht: Bei den neutralen Atomen Na, Mg, Al befinden sich außerhalb der Ne-Schale 1, 2, 3 Valenzelektronen im Feld von Atomresten mit den Überschußladungen 1, 2, 3. Die Zunahme der anziehenden Überschußladung überwiegt bei weitem die Zunahme der gegenseitigen Abstoßung der Valenzelektronen und bewirkt, daß die Bahndimensionen der letzteren von Na zu Al abfallen. Bei diesem Erklärungsversuch muß man natürlich im Auge behalten, daß man über das Wesen der metallischen Bindung und über den Anteil der Valenzelektronen an dieser Bindung nichts Sicheres weiß, und daß man nicht übersieht, in welcher Weise der Abfall der Größe der Einzelatome sich in den Kristallgittern der Metalle auswirkt. Man kann nur konstatieren, daß dem aus Modellvorstellungen zu entnehmenden Abfall der Atomgrößen im Periodenanfang eine Abnahme des Abstandes der verbundenen Atome parallelläuft. Bei den Elementen der Nebenreihen versagen die Modellvorstellungen jedoch völlig (s. unten). Vom 5. Element ab setzt in beiden Perioden ein Eigenschaftssprung ein, der besonders groß ist zwischen dem kristallisierten, hochschmelzenden Diamanten und dem zweiatomigen Gas Stickstoff (vgl. Ziff. 32, Tab. 28). Die physikalischen Daten von N_2 , O_2 , F_2 , die jetzt folgen, zeigen keinen regelmäßigen Gang und erheblich vergrößerte Volumina, denen niedrige Sublimationswärmen bzw. Siedepunkte, d. h. geringe zwischenmolekulare Kräfte, entsprechen. Der Anstieg der Volumina der Elemente der 5. bis 7. Gruppe des periodischen Systems hängt, worauf KOSSEL¹ zuerst hinwies, damit zusammen, daß das Volumen bei den Metalloiden durch zwei Faktoren bestimmt ist, nämlich erstens durch die zwischen den verbundenen Atomen wirksamen Kräfte und zweitens durch die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte (vgl. Ziff. 38). Erstere sind erfahrungsgemäß meist erheblich größer als letztere, wie man aus Tabelle 65 sieht, in der die Dissoziationswärmen als Maß der zwischenatomaren Kräfte und die Verdampfungswärmen als Maß der zwischenmolekularen Kräfte aufgeführt sind. Die innermolekularen

Tabelle 65. Verdampfungswärmen λ und Dissoziationswärmen D in kcal/g-Atom.

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	H_2	N_2	O_2
λ	1,6	2,39	3,3	7,5	0,1	0,8	0,9
D	33,4	28,4	22,6	17,8	50,5	104	59

Abstände der Reihe $N \equiv N$, $O = O$, $F - F$ nehmen zu, da die Bindungsfestigkeit stark abnimmt; die zwischenmolekularen Kräfte haben keinen regelmäßigen Gang, wie die Siedepunkte bzw. Verdampfungswärmen zeigen, und bewirken offenbar, daß auch die Atomvolumina unregelmäßig ansteigen, denn bei N und O, selbst noch bei Ge und As ist der Volumenanstieg unterbrochen (s. ds. Handb. Bd. XXII/1, Abb. 1, S. 427). Der weitere Anstieg vom Halogen zum Edelgas (außer bei Ne) ist die Folge der weiteren Abnahme der zwischenmolekularen bzw. zwischenatomaren Kräfte, die hier wesensgleich sind. Da das Ar-Atom eine erheblich kleinere Elektronenhülle haben muß als das zweiatomige Chlormolekül, ist die Verschieblichkeit dieser Hülle und damit auch die Verdampfungswärme des Ar kleiner als die des Cl_2 , sein Gramm-Atomvolumen also größer. Der Anstieg des Atomvolumens vom Edelgas zum Alkalimetall besagt, daß trotz des starken Anwachsens der Sublimationswärmen, z. B. von Ne \approx 0,6 kcal auf Na = 30 kcal, der Ansatz von Elektronen in einer neuen Schale nicht verdeckt wird. Bei He und Li tritt ein solches Verdecken tatsächlich ein, da He mit 21 bis 33 cm^3 ein viel größeres Atomvolumen als Li mit 13 cm^3 hat.

Vergleicht man dagegen die den Radien der isolierten Atome proportionalen $1/I$ -Werte (Abb. 1) oder die von GOLDSCHMIDT aus den Atomabständen be-

¹ W. KOSSEL, ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 322. 1920.

rechneten Radien der Wirkungssphären metallisch verbundener Atome (Abb. 7), so ergibt sich zwar am Anfang der Perioden ein ähnlicher Abfall wie der der Gramm-Atomvolumina (der bei den $1/I$ -Werten bei B, Al usw. durch einen Anstieg infolge Ansatz einer neuen Elektronenuntergruppe unterbrochen ist), im Gegensatz zum Verhalten der Gramm-Atomvolumina setzt sich aber dieser Abfall fort bis zum Halogen bzw. Edelgas. Dieser Abfall mit dem anschließenden starken Anstieg zum Alkaliatom entspricht den SOMMERFELDSchen Modellvorstellungen weit besser als der Gang der Gramm-Atomvolumkurve.

Wir betrachten jetzt den Abfall der Atomvolumina in einer großen Periode, z. B. von K zum Cu. Der Abfall vom K zum Ca ist ebenso zu verstehen wie der bereits beschriebene vom Na zum Mg, und der weitere Abfall vom Ti bis Ni ist relativ verständlich, wenn man bei diesen Metallen konstante Valenzelektronenzahl 2 annimmt¹, während der darunterliegende Atomrest seine Größe schrittweise mit steigendem Z verringert. Ganz unverständlich bleibt jedoch die Lage des Minimums der großen Perioden, da z. B. für die Metalle Cu, Zn, Ga, Ge der tatsächliche Anstieg der Atomvolumina den oben für Na, Mg, Al angestellten Überlegungen am Modell zuwiderläuft. Auch die GOLDSCHMIDTSchen Radien der Wirkungssphären zeigen hier den gleichen unverständlichen Gang, da sie aus den Atomabständen der metallischen Elemente gewonnen sind. Diese sind den dritten Wurzeln der Gramm-Atomvolumina proportional und die Proportionalitätskonstanten bei verschiedenen Gittern nur wenig verschieden. Die $1/I$ -Werte zeigen hier einen völlig abweichenden, ebenfalls nicht ohne weiteres verständlichen Verlauf.

Vergleicht man nun die Atomvolumina *homologer*, d. h. in der gleichen Gruppe und Untergruppe des periodischen Systems stehender Elemente, so sieht man im allgemeinen Anstieg mit Z , z. B. von Li bis Cs, von Be bis Ra, doch gibt es auch Ausnahmen: z. B. He 33,0, Ne 17; Pd 9,28, Pt 9,12 cm³. Der Anstieg der Atomvolumina der homologen Metalle erscheint plausibel, denn erstens nehmen die Größen der Atomreste zu, wie wir aus der Abnahme der Ionisierungsarbeiten entnehmen können (Tab. 2), und zweitens nehmen die zwischenatomaren Kräfte, wie die Sublimationswärmen in Tabelle 66 zeigen, ab; beide Faktoren bewirken Abstandsvergrößerung.

Der Anstieg der Volumina der Edelgase (außer He) ist weniger selbstverständlich. Bei den Edelgasen wachsen die Atomradien mit Z , was abstandsvergrößernd wirkt, gleichzeitig wachsen aber auch die zwischenatomaren Kräfte mit den Radien, was abstandsverringern wirkt. Beide Faktoren überlagern sich und erzeugen ein Minimum zwischen He und Ar beim Ne. Erst vom Ne ab überwiegt der Anstieg der wahren Atomgrößen. Eine entsprechende Überlegung gilt für die Volumina flüssiger Metalloide beim Siedepunkt, z. B. der Halogene. Die wahren Molekülgrößen wachsen, das zeigt z. B. die Zunahme der Molekularrefraktionen und die Abnahme der Dissoziationsarbeiten. Dieser Volumzunahme wirkt nun entgegen, daß auch die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte zunehmen; man sieht das aus dem Anstieg der Verdampfungswärmen (Tab. 65; vgl. auch Ziff. 39). Die Tatsache des Anstiegs der Molekulare volumina der flüssigen Elemente von F₂ zu J₂ besagt somit nur, daß das volumvergrößernde Anwachsen der Atom- und Molekülgrößen das gleichzeitige Sinken der zwischenmolekularen Abstände überdecken muß.

Besonders bemerkenswert ist noch, daß der Anstieg der Atomvolumina bzw. Atomabstände und der $1/I$ -Werte *homologer Elemente* in einer ganz ähnlichen Weise erfolgt wie der Anstieg der Größen homologer Ionen (vgl. Abb. 8).

¹ Vgl. z. B. R. SWINNE, ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 417. 1925.

Nach HUME-ROTHERY¹ läßt sich der durch Ungleichung (1) bzw. (2) gekennzeichnete Gang der Atomabstände durch eine verhältnismäßig einfache Funktion der Ordnungszahl erfassen; es gilt nämlich:

$$\frac{d}{n} = a \left(\frac{1}{Z} \right)^x$$

(d = Atomabstand, n = Hauptquantenzahl der äußersten Elektronen des Atomrumpfs nach Entfernung der Valenzelektronen, Z = Ordnungszahl, a und x = Konstanten für die einzelnen Gruppen des periodischen Systems). x hat für solche Elemente, die edelgasähnliche Ionen geben, annähernd den Wert $1/3$, für andere Elemente meist höhere Werte bis zu 0,42.

Weiter fand HUME-ROTHERY, daß der oben gekennzeichnete Abfall der Atomabstände beim Beginn der einzelnen Perioden in der 2., 3., 4. und 5. Periode proportional $1/Z$ (Li, Be, C), $1/Z^2$ (Na, Mg, Si), $1/Z^3$ (K, Ca, Ti) und $1/Z^5$, nicht $1/Z^4$ (Rb, Sr, Zr) erfolgt. Alle diese Beziehungen sind in sehr guter Annäherung erfüllt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Gramm-Atomvolumkurve nur an einzelnen Stellen den Gang der Größen der Einzelatome widerspiegelt, und daß dieser vielfach verdeckt ist durch den Einfluß der zwischen den Atomen wirkenden ganz verschiedenartigen und verschieden starken Kräfte. Für den Gang der Gramm-Atomvolumina gelten folgende Sätze:

1. Wenn die Zahl der Außenelektronen bei den Elementen an den Periodenanfängen von 1 bis 3 steigt, dann sinkt meistens das Atomvolumen bei diesen Elementen, die den Anfang der sog. absteigenden Äste bilden. Bei diesen Elementen dürfte der Gang der Atomvolumina dem der wahren Atomgrößen entsprechen.

2. Wenn die Zahl der Außenelektronen 5 bis 7 beträgt, dann bilden sich mehratomige Moleküle, deren Molekularvolumina von innermolekularen und zwischenmolekularen Kräften abhängen. Da letztere meistens gering sind, sind die „Atomvolumina“ der Metalloide der 5. bis 7. Gruppe größer als die der Elemente der vorangehenden Gruppen; es bilden sich die sog. aufsteigenden Äste der Nichtmetalle. Der unregelmäßige Volumanstieg derselben wird fortgesetzt durch die Edelgase (außer Ne), deren großes Volumen auf den besonders geringen zwischenatomaren Kräften beruht.

3. Die Maxima der Atomvolumina liegen bei den Alkalimetallen (außer Li) und sind die Folge des Auftretens von Elektronen der nächsthöheren Quantenzahl. Bei den Metallen Cu, Ag, Au kommt das Auftreten solcher Elektronen jedoch keineswegs in den Atomvolumina zum Ausdruck, da diese Elemente die Minima der Atomvolumkurve einnehmen. Diese Tatsache ist ebenso unverstänlich wie der Volumanstieg der auf Cu, Ag, Au folgenden Metalle.

4. Der Volumanstieg der homologen Elemente der gleichen Gruppe zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit dem der entsprechenden Ionen.

d) Atombau und thermochemische Daten.

Die der Messung zugänglichen thermochemischen Daten, die Bildungs-, Lösungs-, Hydratations-, Neutralisationswärmern, die Schmelz-, Verdampfungs-, Verbrennungswärmern der verschiedenen Elemente und Verbindungen zeigen beim systematischen Vergleich gewisse mehr oder weniger lose Beziehungen zur Stellung der verglichenen Atome im periodischen System. Es besteht jedoch außer bei den Verdampfungs-wärmern der Elemente kein einfacher Zusammen-

¹ W. HUME-ROTHERY, Phil. Mag. (7) Bd. 10, S. 217. 1930.

Au, statt, bei denen auch die Ionisierungsarbeiten (Tab. 2) infolge der Umbildung der *N*-Schale bei den seltenen Erden ein anormales Verhalten aufweisen (vgl. Ziff. 8).

β) Bei Nichtmetallmolekülen fallen die Dissoziationsarbeiten innerhalb der gleichen Gruppe des periodischen Systems mit steigender Molekülgröße; in gleicher Richtung nehmen die Sublimationswärmen zu, so daß in bezug auf die Atombildungsarbeiten eine gewisse Kompensation dieser beiden Größen stattfindet. Z. B. sind die Atombildungsarbeiten von Br $(4,9 + 22,6) = 27,5$ und J $(7,5 + 17,8) = 25,3$ nahezu gleich; im allgemeinen überwiegt aber der Gang der Dissoziationsarbeiten.

Die unter α) und β) aufgeführte Tatsache, daß in der 1. bis 7. Gruppe des periodischen Systems die Atombildungsarbeiten mit steigender Ordnungszahl abnehmen, muß natürlich damit im Zusammenhang stehen, daß in derselben Richtung die Quantenzahl der die metallische bzw. homöopolare Bindung besorgenden Valenzelektronen steigt, daß ihre Ablösearbeit sinkt (Tab. 2), und daß mit steigender Ordnungszahl die Atomabstände und die Größe der Atomrümpfe zunehmen.

Regel α) und β) zeigen im Zusammenhang mit dem in Ziff. 20 über die Gitterenergie Gesagten, daß bei *allen* besprochenen Bindungsarten, bei Salzen, Metallen, diamantartigen Stoffen und Nichtmetallmolekülen die Kräfte zwischen den Atomen bzw. Ionen, mit steigender Größe derselben abnehmen. Die bedeutende Ausnahme von diesem Satz, daß die zwischen Edelgasatomen und Molekülen wirkenden *zwischenmolekularen* Kräfte mit der Molekülgröße *wachsen*, wurde in Ziff. 39 und 67 besprochen.

γ) In der zweiten und dritten Periode nimmt die Atombildungsarbeit von der 1. zur 4. Gruppe zu und fällt dann bis zur 7. Gruppe wieder ab. Es ist bemerkenswert, daß dieser Gang durchaus dem Gang der Valenzzahlen gegen Wasserstoff (Ziff. 18, Regel 4) entspricht. Auch in den höheren Perioden scheint für die eine bis fünf oder sechs Stellen vor einem Edelgas stehenden Elemente das Maximum der Atombildungsarbeit in der 4. Gruppe zu liegen.

63. Die Bildungswärmen von Ionenverbindungen. Das namentlich durch die Untersuchungen von THOMSEN¹ sowie BERTHELOT² und ihrer Schüler erschlossene Zahlenmaterial über die Bildungswärmen anorganischer Verbindungen aus den Elementen zeigt eine Reihe bemerkenswerter Regelmäßigkeiten, deren einige in Abb. 52 durch Auftragen der Bildungswärmen gegen die Periodenziffer der variierten Ionen veranschaulicht sind; hierbei wurden die alten Zahlen für die Fluoride sämtlich durch Werte ersetzt, die v. WARTENBERG³ auf Grund neuer Messungen der Bildungswärme von HF berechnet hat. Für die Bildungswärmen aller untersuchten Halogenide gilt z. B., daß sie mit steigender Größe des Halogenions abfallen, und zwar in einer Abstufung, die dem Gange der Ionengrößen gemäß (1) (S. 935) entspricht. Bei Variation einwertiger Kationen sind die Verhältnisse schon weniger einfach. So zeigen bei den Alkaliverbindungen die Fluoride und Oxyde Abfall, die Chloride, Bromide und Jodide Anstieg der Bildungswärmen (abgekürzt B.W.) von Li zu Cs, ebenso zeigen die Erdalkalihalogenide teils Anstieg, teils Abfall der B.W. mit steigender Größe des Kations. In anderen Reihen homologer Verbindungen treten Maxima und Minima auf⁴. Die besprochenen Verhältnisse werden erst durchsichtig, wenn man eine Zer-

¹ JULIUS THOMSEN, Thermochem. Untersuch. I—IV. Leipzig 1882—1886.

² D. BERTHELOT, Essai de mécanique chimique, fondé sur la thermochimie. Paris 1879.

³ H. v. WARTENBERG, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 151, S. 326. 1926; Bd. 206, S. 65. 1932; vgl. auch O. RUFF u. W. MENZEL, ebenda Bd. 198, S. 375. 1931.

⁴ Vgl. W. A. ROTH u. G. BECKER, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 159, S. 1. 1932.

legung des Ganges der B.W.¹ in homologen Reihen mit Hilfe des bereits in Ziff. 20 besprochenen BORNschen Kreisprozesses vornimmt.

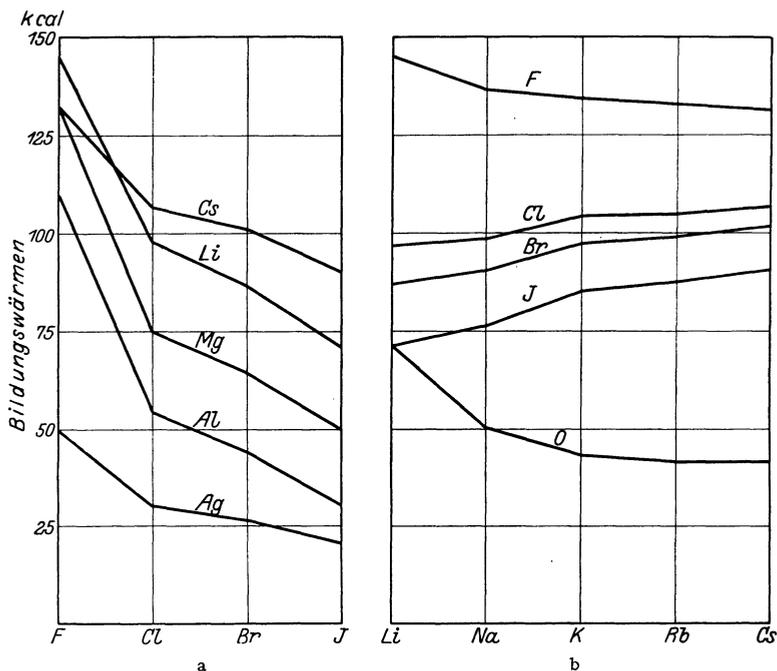


Abb. 52a und b. Bildungswärmen von Ionenverbindungen.

Betrachtet man z. B. die B.W. der Natriumhalogenide NaX (aus festem Na und gasförmigen Halogenen)

	NaF	NaCl	NaBr	NaJ
Q	136,6	97,69	90,45	76,50
$\Delta Q_{X'X''}$		38,9	7,2	14,0

dann hat man festzustellen, wie der durch $Q_{X'X''}$ (X' und X'' sind zwei verschiedene Halogenionen) bezeichnete Gang zustande kommt. Man entnimmt aus dem Kreisprozeß [Gleichung (10)]

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{NaF}} &= U_{\text{NaF}} - I_{\text{Na}} + E_{\text{F}} - D_{\text{F}} - S_{\text{Na}} \\
 Q_{\text{NaCl}} &= U_{\text{NaCl}} - I_{\text{Na}} + E_{\text{Cl}} - D_{\text{Cl}} - S_{\text{Na}} \\
 \hline
 \Delta Q_{\text{F,Cl}} &= \Delta U_{\text{F,Cl}} + \Delta E_{\text{F,Cl}} - \Delta D_{\text{F,Cl}}
 \end{aligned}
 \tag{32}$$

Der Gang der Bildungswärmen von Salzen mit gleichem Kation und verschiedenen Anionen ist somit durch den Gang von drei Größen bestimmt, die in eindeutiger, wenn auch nicht quantitativ bekannter Abhängigkeit von den Fundamentalgrößen des Atomes stehen, nämlich den Gang der Gitterenergien U der Salze, der Elektronenaffinitäten E und der Dissoziationswärmen D der homöopolaren Metalloidmoleküle. Da die vorhandenen Daten für $E - D$ bei allen Halogenen wahrscheinlich etwa gleiche Werte haben²:

	F	Cl	Br	J
$E - D$	61,9	58,1	58,9	56,4

¹ H. G. GRIMM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 102, S. 113, 141, 504. 1922.

² H. G. GRIMM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 102, S. 116—117. 1922. Die dort angegebenen Werte für $E - D$ sind zu korrigieren. Vgl. Tab. 15 u. 32.

sind die in (32) auftretenden Differenzen dieser Ausdrücke stets klein, und so ergibt sich, daß

$$\Delta Q_{X'X''} \approx \Delta U_{X'X''}, \quad (33)$$

d. h. daß der Gang der B.W. der Halogenide nahezu gleich ist dem Gange der Gitterenergien, ein Resultat, das früher¹ durch die falschen Werte für alle Fluoride nur zum Teil erkennbar war. Die Ähnlichkeit der ΔQ - und der ΔU -Werte läßt auch verstehen, warum der Abfall der B.W. dem charakteristischen Anstieg der Ionengrößen nach (1) Seite 935 entspricht. Diese bestimmen ja die Ionenabstände, denen die Gitterenergien offenbar nicht nur bei den Alkali- und Erdalkalihalogeniden [vgl. BORNS Formel (9)], sondern auch bei anderen Verbindungen umgekehrt proportional sind. In entsprechender Weise entnimmt man aus dem BORNSchen Kreisprozeß ohne weiteres bei festgehaltenem Anion und variiertem Kation

$$\Delta Q_{M'M''} = \Delta U_{M'M''} - \Delta I_{M'M''} - \Delta S_{M'M''}, \quad (34)$$

d. h. daß in diesem Fall der Gang der B.W. außer durch den Gang der Gitterenergien durch den Gang der Ionisierungsarbeiten I und der Sublimationswärmern S der Metalle bestimmt ist.

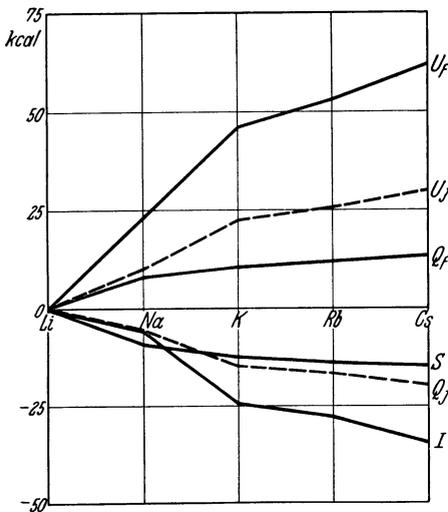


Abb. 53. Zerlegung der Bildungswärmen der Fluoride und Jodide der Alkalimetalle.

Wir veranschaulichen uns die Zerlegung der B.W. am Beispiel der Alkalifluoride und -jodide in Abb. 53 dadurch, daß wir den Gang der Größen Q , U , I , S vom Nullpunkt des Koordinatensystems aus so einzeichnen, daß die in (34) mit positivem Vorzeichen auftretenden Δ -Werte nach oben, die mit negativem nach unten aufgetragen sind; ein Abfall der B.W. mit der Ionengröße erscheint hierbei in der Abbildung als Anstieg. Jede Ordinate der Q -Kurve stellt dann die algebraische Summe der drei anderen Größen dar. Die Abb. 53 zeigt, daß, je nachdem, ob der bei Fluoriden und Jodiden verschiedene Gang der Gitterenergien den Gang der Ionisierungsspannungen und Sublimationswärmern überwiegt oder nicht, ein Anstieg oder Abfall der Q -Werte zustande kommt.

70. Die Bildungswärmen gelöster Stoffe. Für die B.W. gelöster, in Ionen dissoziierter Stoffe, d. h. für die Summe von B.W. und Lösungswärmern, gilt bekanntlich das Gesetz der Thermoneutralität von HESS: „Die Differenz der B.W. zweier Salzlösungen mit einem gemeinsamen Ion ist eine für die beiden anderen Ionen charakteristische Konstante und unabhängig von der Natur des gemeinsamen Ions².“ Abb. 54 veranschaulicht dieses Gesetz an einigen Beispielen; im Gegensatz zu der analogen Abb. 52 erhält man genau parallele Kurvenzüge. Zur Zerlegung des Ganges der B.W. benutzt man den von FAJANS³ durch die Einbeziehung der Lösungswärmern L erweiterten BORNSchen Kreisprozeß (Abb. 13 u. 46a), aus dem leicht zu entnehmen ist:

$$Q + L = Q_{aq} = W_M + W_X - I_M + E_X - S_M - D_X, \quad (35)$$

¹ H. G. GRIMM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 102, S. 113, 141, 504. 1922.

² Zitiert nach W. NERNST, Theoretische Chemie, 11. bis 15. Aufl., S. 684.

³ K. FAJANS, Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 539, 549, 709, 714. 1919.

durch Differenzbildung folgt:

$$\Delta Q_{\text{aq}} = \Delta W_{X'X''} + \Delta E_{X'X''} - \Delta D_{X'X''} \text{ bei Variation des Anions,} \quad (36a)$$

$$\Delta Q_{\text{aq}} = \Delta W_{M'M''} - \Delta I_{M'M''} - \Delta S_{M'M''} \text{ bei Variation des Kations,} \quad (36b)$$

worin der Index aq anzeigt, daß es sich um die Bildungswärmen gelöster Stoffe handelt; für diese gilt $Q_{\text{aq}} = Q + L$. Man sieht aus (36a), daß die konstante Größe des HESSschen Gesetzes bei variiertem Anion durch die Differenzen der Hydratationswärmen, der Elektronenaffinitäten E und der Dissoziationswärmen D bestimmt ist. E und D hängen natürlich nur von dem Bau des Metalloidatoms ab; W könnte noch durch das Kation beeinflusst sein, doch beziehen sich die Q_{aq} -Werte stets auf so große Verdünnungen, daß W praktisch die Hydratationswärme bei unendlicher Verdünnung darstellt, die natürlich vom Kation unabhängig sein muß. Da $(E - D)$ für alle Halogenionen nahezu den gleichen Wert besitzt (Ziff. 69), so gilt für die Halogenide:

$$\Delta Q_{\text{aq}X'X''} \sim \Delta W_{X'X''}, \quad (37)$$

d. h. der Gang der Q_{aq} -Werte fällt wie der der Q -Werte annähernd mit dem Gang einer Fundamentalgröße, hier der Hydratationswärme W , zusammen (vgl. die 1. Aufl. ds. Handb. Abb. 33). Bei Variation des Kations ist analog nach (36b) der Gang unabhängig vom Anion. Näheres vgl. Ziff. 75.

71. Die Bildungswärmen von Atommolekülen. Auch homöopolar gebaute Verbindungen zeigen Regelmäßigkeiten der B.W., die in komplizierterer Weise mit dem Bau der Atome zusammenhängen. So erkennt man in Abb. 55, daß die B.W. der flüchtigen Halogenide von Wasserstoff und Silizium in ganz ähnlicher Weise mit steigender Größe des Halogenatoms abfallen, wie die B.W. der Salze der Abb. 52. Einen ganz entsprechenden Abfall zeigen auch die B.W. der Halogenide von Bor und Kohlenstoff. Fragt man jetzt z. B., wie der ähnliche Gang der B.W. der Halogenwasserstoffe und der Ionenverbindungen zustande kommt, dann hat man die B.W. in Fundamentalgrößen zu zerlegen. Es gilt (vgl. Tab. 32):

	Q	$=$	α	$-$	D_X	$-$	D_H
HF	64	$=$	148	$-$	33,4	$-$	50,5
HCl	22	$=$	101	$-$	28,4	$-$	50,5
HBr	12	$=$	85	$-$	22,6	$-$	50,5
HJ	1,5	$=$	70	$-$	17,8	$-$	50,5

Hierin bedeutet D_X die Dissoziationswärme des Halogens pro g-Atom, D_H die des Wasserstoffs. Die Zahlen zeigen, daß der stark ausgeprägte Gang der B.W. dem Gang der schon in Tabelle 32 mitgeteilten Spaltungsarbeiten α deshalb ähnlich bleibt, weil die Abhängigkeit der Dissoziationswärmen der Halogene von der Atomgröße weniger ins Gewicht fällt, D_H aber konstant ist. Da bereits in Ziff. 33 gezeigt wurde, daß der Gang der Atomspaltungsarbeiten von Atomverbindungen ähnlich ist wie der der Ionengrößen und somit auch der Gitterenergien von Ionenverbindungen, und da weiter nach Ziff. 69 bei Salzen der Gang der Bildungs-

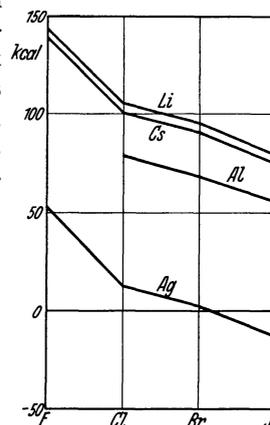


Abb. 54. Bildungswärmen gelöster Stoffe (Gesetz der Thermoneutralität).

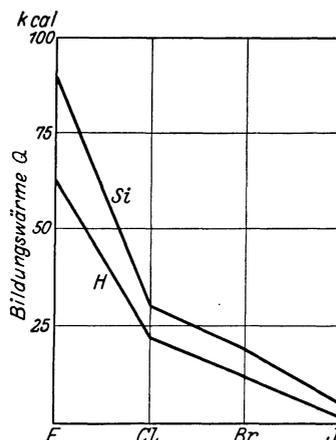


Abb. 55. Bildungswärmen homöopolar gebauter Halogenide.

wärmen ungefähr gleich dem der Gitterenergien ist, so wird auch verständlich, daß sich im Gange der B.W. homöopolarer (Abb. 55) und salzartiger (Abb. 52) Halogenide keine auffälligen Unterschiede zeigen.

72. Die Abhängigkeit der Gitterenergien von den Ioneneigenschaften.

Jede der Größen, in die die B.W. einer Substanz mit Hilfe des BORNschen Kreisprozesses (Abb. 13) zu zerlegen ist, hängt, soweit es sich übersehen läßt, in einfacher Weise vom Atombau ab. Für die Ionisierungsarbeiten I der Metalle wurde dies bereits in Tabelle 2 gezeigt. Sie fallen bei den Elementen der Hauptreihen mit steigender Größe des Atomrumpfes in charakteristischer Weise etwa gemäß (1) (S. 935) ab. In gleichem Sinne fallen die Sublimationswärmen der

Metalle (vgl. Tab. 66), die Dissoziationswärmen (Tab. 32 u. 66) und Elektronenaffinitäten der Halogene (Tab. 15) sowie die Hydratationswärmen der Anionen und der Kationen (Tab. 54). Die einzige Größe, die gleichzeitig von mehreren Partnern abhängt, ist die Gitterenergie U . Diese für die Thermochemie wichtige Größe zeigt nun alle diejenigen Gesetzmäßigkeiten, die man früher bei den Bildungswärmen gesucht hat; die Gitterenergien hängen nämlich stets eindeutig von der Größe, dem Bau, der Deformierbarkeit und der Ladung der verglichenen Ionen ab.

Um das vorhandene Material über Gitterenergien bzw. Differenzen von Gitterenergien, die man mit Hilfe experimenteller Daten aus dem Kreisprozeß (Abb. 13) berechnen kann¹, zu veranschaulichen, sind in Abb. 56a und 56b die Absolutwerte der Gitterenergien einiger Verbindungsreihen aufgetragen.

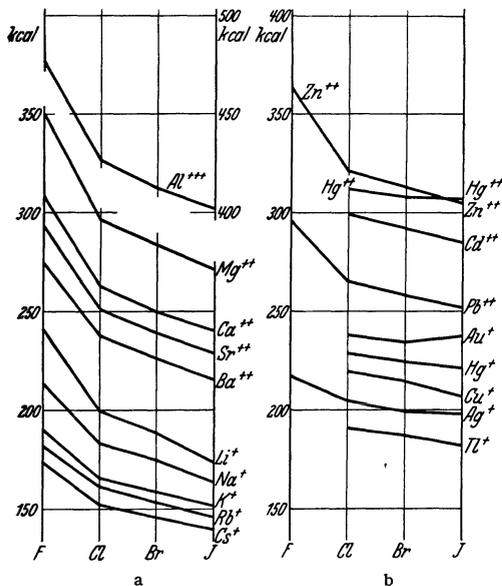


Abb. 56a und b. Gitterenergien von Halogeniden pro Grammäquivalent.

Die Abb. 56a und 56b lassen nun zunächst über den Zusammenhang von Gitterenergie und Ionengröße folgende Schlüsse ziehen:

α) Die Gitterenergien von Ionenverbindungen fallen mit steigendem Radius sowohl des Anions wie des Kations, wenn die verglichenen Anionen bzw. Kationen die gleiche Zahl von Außenelektronen haben.

β) Die Gitterenergien zeigen im allgemeinen denselben charakteristischen Gang wie die Ionengrößen.

γ) Die Differenzen zwischen den Gitterenergien der Verbindungen zweier außen gleichgebauter Anionen (Kationen) mit einem gemeinsamen Kation (Anion) mit derselben Außenschale fallen mit steigendem Radius des gemeinsamen Ions. Z. B. gilt:

$$U_{\text{NaCl}} - U_{\text{NaBr}} > U_{\text{KCl}} - U_{\text{KBr}} > U_{\text{RbCl}} - U_{\text{RbBr}}$$

δ) Die Arbeiten zur Zerlegung diamantartig gebauter Stoffe, wie CuCl, CuBr, CuJ, in Ionen zeigen ähnlichen Gang wie die Gitterenergien entsprechender

¹ H. G. GRIMM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 102, S. 113, 141, 504. 1922. Für Abb. 56a u. b wurden für die Alkalihalogenide die Werte der Tab. 12, für die übrigen Stoffe „experimentelle“ Werte eingesetzt, die nach (10) neu berechnet wurden.

vermutlich heteropolar gebauter Stoffe, wie TiCl , TiBr , TiJ . Auch Atomverbindungen wie AlCl_3 , AlBr_3 , AlJ_3 und Stoffe mit Schichtengittern wie CdCl_2 , CdBr_2 , CdJ_2 zeigen keinen abweichenden Gang.

Die Abhängigkeit der Gitterenergie von der Ionengröße gemäß Satz α) bis γ) folgt ohne weiteres aus der BORNschen Formel (9)

$$U = k/r,$$

in der r gleich der Summe der Ionenradien ist, und aus der Abstufung dieser Radien.

Über den Einfluß des Baues der Ionen auf die Gitterenergien kann man aus Abb. 56a und 56b folgende Sätze entnehmen:

ϵ) Die Gitterenergien von Verbindungen mit Kationen mit 18 A.El. (Cu^+ , Ag^+ , Zn^{++}) sind erheblich größer als die der Verbindungen mit Kationen der gleichen Periode mit 8 A.El. So gilt z. B.:

$$U_{\text{Cu}^+} > U_{\text{K}^+}; \quad U_{\text{Zn}^{++}} > U_{\text{Ca}^{++}}.$$

ζ) Die Halogenide der Kationen mit 18 A.El. zeigen eine viel geringere Abhängigkeit der Gitterenergie vom Anionenradius als die Halogenide der Kationen mit 8 A.El.

Die Regeln ϵ) und ζ) lassen sich auf die verschieden starke deformierende Wirkung der Ionen mit 8 und 18 A.El. zurückführen (s. Ziff. 61).

η) Die Ionen vom Heliumtypus (Li^+) lassen keine Besonderheiten gegenüber denen vom Edelgastypus mit 8 A.El. (Na^+ , K^+ usw.) erkennen. Die Ionen mit $(18 + 2)$ A.El. wie Tl^+ , Pb^{++} verhalten sich in bezug auf den Gang der Gitterenergien etwa wie die Ionen mit 18 A.El. Im einzelnen gilt:

$$U_{\text{H}^+} > U_{\text{Li}^+} > U_{\text{Na}^+}; \quad U_{\text{Cu}^+} > U_{\text{Ag}^+} > U_{\text{Tl}^+}; \quad U_{\text{Zn}^{++}} > U_{\text{Cd}^{++}} > U_{\text{Pb}^{++}}.$$

Die Gitterenergien isomorpher Substanzen, also von Stoffen mit gleichem Gittertypus und ähnlichen Gitterabständen (Ziff. 81) zeigen ähnliche Gitterenergien nur, wenn die verglichenen Ionen gleichen Bau haben, z. B. K^+ - und Rb^+ -Salze oder Cl^- - und Br^- -Verbindungen. Bei Verbindungen mit verschieden gebauten Ionen sind die Unterschiede der Gitterenergien erheblich, von der Größenordnung 10%, z. B. bei NaCl und AgCl , NaBr und AgBr , Substanzpaaren, welche lückenlose Reihen von Mischkristallen bilden¹.

θ) Mit wachsender Ladung steigen die Absolutwerte der Gitterenergien, z. B. von Na- zu Mg- zu Al-Salzen, von Ag- zu Zn-Salzen. Im allgemeinen nimmt auch der Anstieg der Gitterenergien vom Jodid zum Fluorid mit steigender Ladung zu.

ι) Bei den Elementen der Nebenreihen macht sich wie bei anderen Eigenschaften (Ionisierungsspannung, Atomabstände s. Ziff. 8) der Einfluß der Lanthanidenkontraktion in einer Erhöhung der Gitterenergien des schwersten Elements bemerkbar. Es gilt:

$$U_{\text{Au}^+} > U_{\text{Cu}^+} > U_{\text{Ag}^+}, \\ U_{\text{Zn}^{++}} > U_{\text{Hg}^{++}} > U_{\text{Cd}^{++}}.$$

73. Gitterenergien der Ammoniakate. Die Gitterenergien U' der bereits in Ziff. 52 besprochenen, namentlich von W. BILTZ thermochemisch untersuchten Ammoniakate zeigen zum Teil die gleichen Regelmäßigkeiten wie die ammoniakfreien Salze; U' ist definiert als diejenige Arbeit, die zur Zerlegung

¹ C. SANDONINI u. G. SCARPA, *Lincei Rend.* Bd. 22, S. 517. 1913; C. SANDONINI, ebenda Bd. 20, S. 760. 1911; W. BOTTA, *Zentralbl. f. Miner.* 1911, S. 138; S. F. ZEMCZUZYNY, *ZS. f. anorg. Chem.* Bd. 153, S. 47. 1926.

eines Ammoniakates in seine gasförmigen Ionen und NH_3 -Moleküle nötig ist. Diese Gitterenergien lassen sich ohne weiteres mit $U' = U + Q_n$ berechnen, worin U die Gitterenergie des reinen Salzes, Q_n die Wärmetönung bei Anlagerung des ersten bis n ten Moleküls NH_3 bedeuten. In Abb. 57 sind als Beispiel die Gitterenergien der Ammoniakate von Halogeniden zweiwertiger Kationen in Abhängigkeit von der Anzahl der angelagerten NH_3 -Moleküle aufgetragen¹. Abb. 57 läßt außer den bereits bei den reinen Salzen festgestellten Tatsachen folgendes erkennen:

α) Die Gitterenergien der verschiedenen Ammoniakate ein und desselben Salzes steigen mit der Zahl der angelagerten NH_3 -Moleküle. Der Zuwachs der

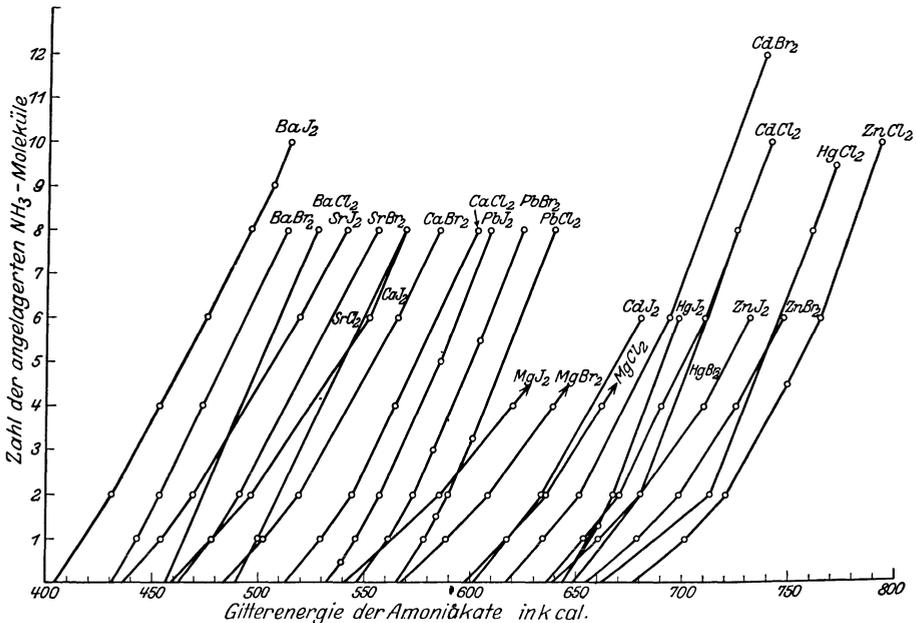


Abb. 57. Gitterenergien der Ammoniakate von Salzen mit zweiwertigen Kationen.

Gitterenergie für je 1 Mol NH_3 nimmt mit der Zahl der schon angelagerten Ammoniakmoleküle ab; die Kurven der Abb. 57 sind daher gegen die Gitterenergieachse konvex.

β) Der Zuwachs an Gitterenergie für die gleiche Zahl angelagerter NH_3 -Moleküle ist bei den verschiedenen Salzen von Kationen mit gleicher A.El.-Zahl um so größer, je höher die Ladung und je kleiner der Radius des Kations ist, z. B. bei Mg-Salzen größer als bei Ba-Salzen.

Bemerkenswert ist außerdem die Feststellung, daß der Gang der Gitterenergien der Ammoniakate von Salzen mit verschieden gebauten Kationen, z. B. von $\text{Li}(\text{NH}_3)_n\text{X}$ und $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n\text{X}$, worin X ein Halogen sein soll, mit wachsender Zahl der angelagerten NH_3 -Moleküle immer ähnlicher wird, und zwar offenbar deshalb, weil mit zunehmender Umhüllung der Kationen die individuellen Unterschiede derselben verwischt werden.

e) Atombau und analytische Chemie.

74. Löslichkeit und Ioneneigenschaften. Die wichtigste Methode, die in der analytischen Chemie zur Erkennung, Trennung und quantitativen Bestimmung der Elemente in Gemischen und Verbindungen angewandt wird, besteht

¹ W. BILTZ u. H. G. GRIMM, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 145, S. 63. 1925.

darin, daß man Stoffe herstellt, die sich durch große Löslichkeitsunterschiede unterscheiden. Wenn man also Tatsachen der analytischen Chemie mit dem Atombau verknüpfen will, hat man vornehmlich die Löslichkeitsverhältnisse bestimmter Stoffreihen zu berücksichtigen. Daneben spielt auch die Überführung in Stoffe mit großen Flüchtigkeitsunterschieden eine Rolle, eine Methode, auf die hier nicht weiter eingegangen wird.

Über die komplizierte Natur der Löslichkeitsverhältnisse wurde bereits in Ziff. 55 gesprochen. In manchen Stoffreihen lassen sich dennoch die Einflüsse von Größe, Bau und Ladung erkennen. So zeigt z. B. Tabelle 67, daß die Abstufung der *Ionengrößen* edelgasähnlicher Ionen auch die Löslichkeiten einiger Reihen zum Teil schwer löslicher Salze stark beeinflusst¹. Man erkennt, daß die

Tabelle 67. Löslichkeit in Mol/l².

X =	F	Cl	Br	J	
AgX	9,8	$1,41 \cdot 10^{-5}$	$8,06 \cdot 10^{-7}$	$1,05 \cdot 10^{-8}$	
M =	Na	K	Rb	Cs	
MClO ₄	leicht löslich	0,11	0,041	0,05	
M ₂ PtCl ₆	„ „	$23 \cdot 10^{-4}$	$2,44 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	
MAl(SO ₄) ₂	2,4	0,285	0,043	0,011	
M =	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
MSO ₄	2,16	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-8}$
M(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	

Salze, welche das Ion vom Ne-Bau enthalten, in der Löslichkeit stets stärker von den Salzen abweichen, in denen Ionen vom Bau der Ar-, Kr-, X-Schale auftreten. Die verschiedene Richtung des Ganges bei den Hydroxyden und Sulfaten der zweiwertigen Metalle wurde in Ziff. 55 mit den Unterschieden der Hydratationswärmen in Zusammenhang gebracht.

Man kann also z. B. aus einer Lösung, die F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻ nebeneinander enthält, das F⁻ ohne weiteres durch Zugabe von Ag⁺-Ionen und Erzeugung der schwer löslichen Verbindungen AgCl, AgBr, AgJ abtrennen; in gleicher Weise kann man den rechten Nachbarn des Ne, das Na⁺ von K⁺, Rb⁺, Cs⁺ durch Zugabe von H₂PtCl₆ oder von HClO₄ abtrennen, da die entsprechenden Na⁺-Salze leicht, die von K⁺, Rb⁺, Cs⁺ schwer löslich sind. Um jedoch die in der Größe ähnlichen Ionen K⁺, Rb⁺ und Cs⁺ voneinander zu trennen, muß man schon zur Methode der fraktionierten Kristallisation, z. B. der Chloroplatinate, greifen, da man keine Verbindungen kennt, deren Löslichkeitsdifferenzen genügend groß sind, um die Trennung in einer Operation zu erreichen. Auf den regelmäßigen Gang der Löslichkeiten der Salze von K, Rb und Cs, von Ca, Sr und Ba und anderer „eutropischer“ Reihen, die auch zu den isomorphen Reihen gehören (Ziff. 81), wies schon vor längerer Zeit LINCK³ hin.

Die Einflüsse von *Bau und Ladung* der Ionen auf die Löslichkeitsverhältnisse sind ziemlich komplizierter Art. Sie lassen sich jedoch deutlich an der sog. Gruppeneinteilung der qualitativen chemischen Analyse nachweisen. Durch diese in Tabelle 68 dargestellte Einteilung werden die kationenbildenden Elemente je nach dem Verhalten der wässrigen Lösungen ihrer Verbindungen gegen

¹ H. G. GRIMM, Chem.-Ztg. Bd. 46, S. 1922; ZS. f. phys. Chem. Bd. 122, S. 177. 1926.

² Die Daten entstammen dem LANDOLT-BÖRNSTEIN. Sie beziehen sich durchweg auf Zimmertemperatur.

³ G. LINCK, Grundriß der Kristallographie. 4. Aufl., S. 254 ff. Jena 1920.

die „Gruppenreagenzien“ HCl, H₂S, (NH₄)₂S und (NH₄)₂CO₃ zunächst in fünf größere Gruppen zerlegt, innerhalb deren dann die weitere Scheidung der Elemente nach bekanntem Analysengang erfolgt. Aus dem unteren Teil der Tabelle 68 sieht man nun, daß die Lösungen von mit HCl und H₂S ausfallenden Elementen fast sämtlich Ionen mit 18 oder (18 + 2) A.El. liefern; nur die besonders hochwertigen Elemente V und W mit einem Atomrumpf von 8 A.El. erscheinen in dieser Gruppe, weil sie in Säuren schwer lösliche Sulfide bilden. Im Gegensatz

Tabelle 68. Gruppeneinteilung der analytischen Chemie und Ioneneigenschaften.

	HCl	H ₂ S (Saure Lösung)				(NH ₄) ₂ S (Ammoniakalische Lösung)				(NH ₄) ₂ CO ₃	In Lösung bleiben
	Ag ⁺	Cd ⁺⁺	Ge ⁺⁺	Cu ⁺⁺	V V	Fe ⁺⁺	IV Ti	Al ⁺⁺⁺	Be ⁺⁺	Mg ⁺⁺⁺ Li ⁺	Na ⁺
	Tl ⁺	Hg ⁺⁺	Sn ⁺⁺	Ru ⁺⁺⁺	VI W	Co ⁺⁺	IV Zr	Sc ⁺⁺⁺		Ca ⁺⁺	K ⁺
	Pb ⁺⁺	V As	Pb ⁺⁺	Rh ⁺⁺⁺		Ni ⁺⁺	IV Ce	Y ⁺⁺⁺		Sr ⁺⁺	Rb ⁺
	Hg ⁺	V Sb	III As	Pd ⁺⁺		Cr ⁺⁺⁺	IV Th	La ⁺⁺⁺		Ba ⁺⁺	Cs ⁺
		V Bi	III Sb	Os ⁺⁺⁺⁺		Zn ⁺⁺		Ce ⁺⁺⁺		Ra ⁺⁺	
		IV Sn	III Bi	Ir ⁺⁺⁺ Pt ⁺⁺⁺⁺		Mn ⁺⁺		Seltene Erden			
Zahl der Valenz elek.	1-2	2-5	2-3	2-4	5-6	2-3	4	3	2	2	1
Zahl der A.El. der Ionen	18	18 (18+2)	Ü*	8		18 Ü*	8	8	2	8	2
		edel ←				→ unedel					

dazu treten in den beiden letzten Gruppen nur Ionen mit 2 und 8 A.El. auf. In der mittleren, der (NH₄)₂S-Gruppe, in der namentlich auch die Übergangsenionen (Ziff. 6, 60) auftreten, überschneiden sich die Einflüsse des verschiedenen Baues der Ionen offenbar. In Ziff. 66 war bereits gezeigt worden, daß die von der A.El.-Zahl abhängige deformierende Wirkung von großem Einfluß auf die Löslichkeitsverhältnisse ist. Der Zusammenhang der Gruppeneinteilung mit der Ionenladung bzw. Wertigkeit läßt sich insofern erkennen, als diese Größe bei den Ionen vom Edelgastyp von rechts nach links von 1 auf 6 steigt.

Schließlich zeigt Tabelle 68 noch, daß die Ionen der elektrochemisch „edleren“ Elemente links, die der „unedleren“ rechts stehen, daß also der verschiedene Bau der Ionen mit 18 und (18 + 2) A.El. einerseits, mit 2 und 8 A.El. andererseits nicht nur die Gruppeneinteilung der analytischen Chemie, sondern auch die Reihe der Normalpotentiale beeinflussen muß, worauf wir in Ziff. 75 zurückkommen werden.

Die Grade der analytischen Trennbarkeit sind außerordentlich verschieden und lassen sich eindeutig mit dem Bau der Ionen und mit der Tendenz zur Mischkristallbildung (Ziff. 81) in Zusammenhang bringen. Auf Grund der Tatsachen lassen sich etwa folgende Feststellungen machen:

α) Isotope sind durch chemische Methoden nicht zu trennen, weil bei ihnen alle Ioneneigenschaften übereinstimmen.

β) Zwei Elemente sind schwierig trennbar, wenn die Ladung gleich, die Größe ähnlich und die Zahl der A.El. gleich ist. (Beispiele: Seltene Erden;

¹ Mg⁺⁺ fällt mit CO₃⁻⁻-Ion nur bei Anwesenheit von NH₄⁺-Ion aus.

* Ü bedeutet Übergangsenionen mit einer zwischen 8 und 18 liegenden Zahl von A.El.

Ba²⁺ und Ra²⁺; Y³⁺ und Ho³⁺; Zr und Hf; Nb und Ta; K, Rb und Cs; Cl, Br und J.) Mit wachsender Verschiedenheit der Radien nimmt die Trennbarkeit zu. (Beispiele: Ce³⁺ und Cp³⁺, F⁻ und Cl⁻, Na⁺ und K⁺, Cl⁻ und J⁻.)

γ) Die Trennbarkeit nimmt zu, wenn bei Ionen ähnlicher Größe und ähnlichen Baues leicht Ladungsunterschiede erzeugt werden können. Dies ist z. B. bei den Übergangselementen Cr, Mn, Fe, Co, Ni der Fall.

δ) Ionen mit verschiedener Ladung, z. B. K⁺ und Ca⁺⁺, oder stark verschiedener A.El.-Zahl, z. B. Na⁺ und Ag⁺, sind leicht trennbar.

Von großer Bedeutung für die analytische Chemie ist ferner die „Säure- und Basenstärke“ der Hydroxyde, von der die Löslichkeit in Wasser, Laugen und Säuren sowie die Hydrolisierbarkeit der Salze, die Zersetzlichkeit der Carbonate u. a. Eigenschaften abhängen. Was sich vom Standpunkt der Atomchemie über die Säuren- und Baseneigenschaften der OH-Verbindungen aussagen läßt, wurde bereits in Ziff. 56 besprochen.

75. Der Gang der Normalpotentiale. Das Normalpotential ist bekanntlich als diejenige Spannungsdifferenz definiert, die ein Element gegen eine Lösung seines eigenen Ions von der Konzentration ein Grammäquivalent pro Liter zeigt, bezogen auf eine Normalelektrode, die Wasserstoffelektrode. Die Reihe der

Tabelle 69. Normalpotentiale in Volt.

Li -3,02		Be -1,7	↑	(F ₂) +2,85	↑
Na -2,71		Mg -(2,35)		(Cl ₂) +1,36	
K -2,92	I	Ca -(2,76)		Zn -0,76	Br _{II} +1,07
Rb -2,92	Cu +0,52			Cd -0,40	[J] +0,58
	Ag +0,80				
	Au +1,5				
				II	
				Hg +0,86	

Normalpotentiale zeigt nun gewisse Beziehungen zur Stellung der Elemente im periodischen System, die man Tabelle 69 entnimmt:

α) Die Metalle der Nebenreihen, welche Ionen mit 18 A.El. liefern, haben höhere Normalpotentiale als diejenigen der Hauptreihen, welche Ionen mit 8 A.El. liefern.

β) Bei den Metallen der Nebenreihen steigen die Normalpotentiale mit zunehmender Periodennummer.

γ) Bei den anionenliefernden Elementen der 7. Gruppe fallen die Normalpotentiale mit steigender Periodennummer.

Bei den Metallen der Hauptreihen lassen die wenigen vorliegenden Daten noch keine sicheren Schlüsse zu.

Die in Satz α) und β) enthaltenen Regelmäßigkeiten lassen sich mit den mehrfach erwähnten fundamentalen Energiegrößen in Beziehung setzen¹, wenn man beachtet, daß man bei einer Reihe von galvanischen Ketten, zu denen die meisten Kombinationen der Tabelle 69 gehören, den Temperaturkoeffizienten der elektrischen Arbeit $d\varepsilon/dT$ vernachlässigen, also in der HELMHOLTZschen Fassung des zweiten Hauptsatzes $T \cdot d\varepsilon/dT \simeq 0$ setzen darf². In diesen Fällen gilt nach dem zweiten Hauptsatz, daß die elektrische Arbeit der Kette annähernd gleich der Abnahme U der Gesamtenergie ist:

$$\varepsilon - U = T \cdot d\varepsilon/dT \simeq 0.$$

Die Änderung der Gesamtenergie U ist identisch mit der Differenz der kalorimetrisch meßbaren Bildungswärmen der gelösten Salze. Es gilt also:

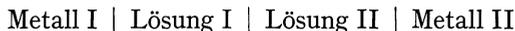
$$\varepsilon \simeq U \simeq (Q'_{\text{aq}} - Q''_{\text{aq}}), \quad (38)$$

¹ H. G. GRIMM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 102, S. 160. 1922.

² THOMSONSche Regel. Vgl. etwa W. NERNST, Theoret. Chemie, 11. bis 15. Aufl., S. 831. Stuttgart 1926.

und man sieht, daß man den Gang der Normalpotentiale auf den Gang der B.W. gelöster Salze zurückführen kann, deren Zerlegung in fundamentalere Größen bereits in Ziff. 70 vorgenommen wurde.

Um obige Sätze α) und β) verständlich zu machen, wenden wir (36b) und (38) auf eine galvanische Kette



an, d. h. auf den Vorgang $[M_I] + M_{II\text{aq}}^+ \rightarrow [M_{II}] + M_{I\text{aq}}^+ + \Delta Q_{\text{aq}I,II}$, wobei nach (38) das Vorzeichen von ΔQ_{aq} die Richtung des Vorgangs, der Wert von ΔQ_{aq} annähernd die Potentialdifferenz bestimmt. Für die Paare Na—Ag, Mg—Zn [Regel α)] ergibt sich z. B.:

$$\begin{array}{rcccl} \Delta Q_{\text{aq}I,II} = & -\Delta I_{I,II} & -\Delta S_{I,II} & +\Delta W_{I,II} & \\ I = \text{Na}, II = \text{Ag} & +80 & = & +56 & +31 & -7 \\ I = \text{Mg}, II = \text{Zn} & +35 & = & +54 & -4 & -15 \end{array}$$

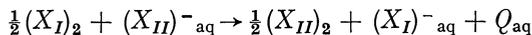
und man sieht, daß in beiden Fällen das positive Vorzeichen von ΔQ_{aq} , und damit der elektrochemisch edlere Charakter des Elements der Nebenreihe, der positiven Differenz der Ionisierungsspannungen parallel geht, daß aber im ersten Fall die Sublimationswärmen den Effekt der Ionisierungsspannungen noch verstärken, während im zweiten Fall die Sublimationswärmen, und namentlich die Hydratationswärmen im Sinne einer Verminderung der Potentialdifferenz wirken. Die Differenz der Normalpotentiale ergibt in kalorischem Maß $23,07 \cdot 3,51 = 81$ kcal bzw. $23,07 \cdot 1,59 = 37$ kcal; (38) ist somit für beide Fälle gut erfüllt.

Für Satz β) wählen wir das Beispiel Zn—Cd:

$$\begin{array}{rcccl} \Delta Q_{\text{aq}I,II} = & -\Delta I_{I,II} & -\Delta S_{I,II} & +\Delta W_{I,II} & \varepsilon \text{ in kcal} \\ I = \text{Zn}, II = \text{Cd} & +9 & = & -17 & -2 & +28 & +8,3 \end{array}$$

Die Zahlen zeigen, daß hier der Einfluß der Hydratationswärmen so groß ist, daß er das Vorzeichen bestimmt, so daß Cd trotz der niedrigeren Ionisierungsspannung edler als Zn ist.

Bei den anionenbildenden Elementen ist der elektrochemische Vorgang entgegengesetzter Natur wie bei Metallen; beim Lösungsvorgang eines Halogens werden Elektronen aufgenommen, bei der Auflösung eines Metalls solche abgegeben. Bei den Halogenen wird daher das Element niedrigeren Potentials durch das höheren Potentials aus der Lösung verdrängt. Hat also bei dem Vorgang



ΔQ_{aq} positiven Wert, so muß, wenn die durch (38) begangene Vernachlässigung berechtigt ist, X_I höheres Potential haben als X_{II} . Die Anwendung von (36a) auf die vier Halogene ergibt:

$$\begin{array}{rcccl} Q_{\text{aq}I,II} = & \Delta E_{I,II} & -\Delta D_{I,II} & +\Delta \lambda_{I,II} & +\Delta W_{I,II} & \varepsilon \text{ in kcal} \\ I = \text{F}, II = \text{Cl} & +36 & = & +8,5 & -5 & +0 & +32 & (34,5) \\ I = \text{Cl}, II = \text{Br} & +11 & = & +5 & -6 & +3,5 & +8 & 6,7 \\ I = \text{Br}, II = \text{J} & +15 & = & +6,5 & -5 & +4 & +9 & 11,5 \end{array}$$

Man sieht, daß der durch Regel γ) gekennzeichnete Gang hier in erster Linie durch den Gang der Hydratationswärmen bedingt ist, während der Gang der E -Werte durch den der D - und λ -Werte fast völlig kompensiert wird, was ja in Ziff. 70, Gleichung (37) schon zum Ausdruck kam.

Der bekannte angenäherte Parallelismus¹ zwischen der Reihenfolge der Normalpotentiale und der der B.W. von Oxyden, Chloriden usw. läßt sich eben-

¹ Vgl. etwa F. EPHRAIM, Anorg. Chemie. 4. Aufl., S. 362. Dresden u. Leipzig 1929.

falls mit Hilfe des BORNschen Kreisprozesses qualitativ verstehen. Für die Potentialdifferenz zweier Metalle gilt nach (38) und (36b)

$$\varepsilon \propto \Delta W - \Delta I - \Delta S, \quad (39)$$

andererseits gilt für die Differenz der Bildungswärmen zweier Verbindungen mit gleichem Anion nach (34):

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta I - \Delta S.$$

Die Gitterenergien sind nun, wie aus Abb. 58 hervorgeht, in homologen Reihen proportional den Hydratationswärmern¹; der Gang der Normalpotentiale muß daher dem Gang der B.W. parallel gehen. Beim Vergleich verschieden gebauter oder verschieden geladener Ionen besteht zwar keine Proportionalität zwischen Gitterenergie und Hydratationswärme; der Gang der beiden Größen ist aber ein sehr ähnlicher.

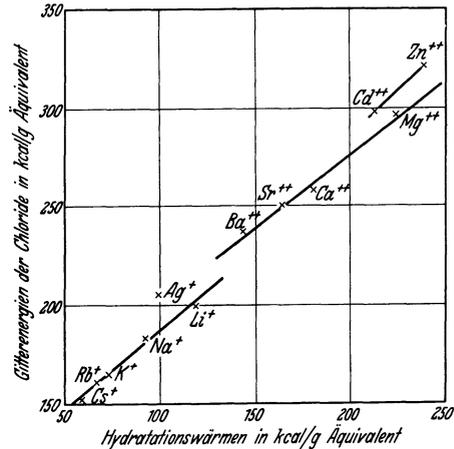


Abb. 58. Gang der Gitterenergien und Hydratationswärmern.

f) Atombau und Kristallchemie.

76. Allgemeines. Das Gebiet der „chemischen Kristallographie“² oder „Kristallchemie“ behandelt die Beziehungen, welche zwischen der chemischen Zusammensetzung einer Verbindung und den Eigenschaften ihrer Kristalle bestehen, genauer gesagt, die Beziehungen, welche zwischen dem Bau der in den einzelnen Punkten des Raumgitters befindlichen Bausteine, der Atome, Ionen oder Moleküle, und den Eigenschaften des zugehörigen Kristallgitters vorhanden sind. Die einzelnen Fragestellungen der Kristallchemie pflegen im wesentlichen durch die Begriffe Polymorphie (MITSCHERLICH), Morphotropie (GROTH) und Isomorphie (MITSCHERLICH) gekennzeichnet zu werden.

Um diese in der Literatur vielfach in etwas verschiedenem Sinne gebrauchten Begriffe so festzulegen, wie sie hier benutzt werden, charakterisieren wir sie in der Übersichtstabelle 70 unter Vorwegnahme späterer Ergebnisse durch genauere Angaben und Beispiele. Die Tabelle enthält außerdem Angaben über einige Sonderfälle kristallchemischer Verwandtschaft, die mit den Ausdrücken Isotypie (RINNE), Isopolymorphie, Antiisomorphie (V. M. GOLDSCHMIDT), polymere Isomorphie (SCHEERER, V. M. GOLDSCHMIDT) und anormale Mischkristallbildung (JOHNSEN³) bezeichnet werden. Ferner sind der chemische Bautypus und die Bindungsart angegeben, da diese den Kristallgittertypus weitgehend beeinflussen.

¹ H. WOLFF, unveröffentlicht.

² Zusammenfassende Darstellungen finden sich bei A. ARZRUNI, in Graham-Ottos Lehrb. d. anorg. Chemie, Bd. I. Braunschweig 1893; P. GROTH, Einleitung in die chemische Kristallographie, Leipzig 1904; Elemente der physikalischen und chemischen Kristallographie, S. 273ff. München u. Berlin 1921; Entwicklungsgeschichte der mineralogischen Wissenschaften. Berlin 1926; G. BRUNI, Über feste Lösungen. Sammlung chem. und chem.-techn. Votr. (AHRENS) Bd. 6, S. 415. 1904; Feste Lösungen und Isomorphismus. Leipzig 1908; H. STEINMETZ, Fortschr. d. Miner., Krist. u. Petrogr. Bd. 9, S. 5. 1924; A. JOHNSEN, Naturwissensch. Bd. 13, S. 529. 1925; B. GOSSNER, Handwörterbuch d. Naturwissensch. Bd. V, S. 1056ff. Jena 1914; G. FRIEDEL, Leçons de Cristallographie. Paris 1926; V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. d. Miner., Krist. u. Petrogr. Bd. 15, S. 73. 1931; M. C. NEUBURGER, Kristallchemie der anorganischen Verbindungen. Sammlung Ahrens, Heft 17. 1933 (Zusammenfassung der Arbeiten von V. M. GOLDSCHMIDT).

³ A. JOHNSEN, Neues Jahrb. f. Min. Bd. 2, S. 93. 1903.

Tabelle 70. Kennzeichnung der wichtigsten kristallchemischen Begriffe.

	Chemischer Formeltypus (Vgl. Ziff. 77)	Kristallgittertypus	Bindungsart	Atomabstände	Misch- und Schichtkristallbildung, Parallelverwachsung usw.	Beispiele
Polymorphie	Formel identisch	Verschieden	Gleich oder verschieden	Teils gleich, teils verschieden	Keine Mischkristallbildung; Parallelverwachsung häufig	Srhomb und Smonoklin, Diamant und Graphit, AgJ _{kub} und AgJ _{hexag}
Morphotropie	Zunächst gleich, dann ähnlich, dann verschieden		Gleich	Zunächst ähnlich, dann verschieden	Zunächst Mischbarkeit, dann keine M. mehr	M ₂ SO ₄ [M = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl, NH ₄ , H usw.] NO ₂ C ₆ H ₄ X [X = H, CH ₃ , C ₂ H ₅ , Cl, Br, J, NO ₂ , HSO ₃ usw.]
Isotypie	Verschieden	Gleich	Beliebig	Beliebig	Nein	Mg und AgJ
Isomorphie im weiteren Sinne	Gleich	Gleich	Gleich	Verschieden	Nein	NaF und RbJ, NaF und NaJ, PbO und MgS, NH ₄ Cl und CsJ
Isomorphie im engeren Sinne	Gleich	Gleich	Gleich	Ähnlich	Ja	KCl und KBr, BaSO ₄ und KMnO ₄
Antisomorphie	Gleich, Ladungssinn der Partner vertauscht	Gleich	Gleich	Ähnlich oder verschieden	Nein	Na ₂ ⁺ O ⁻ , F ₂ ⁻ Mg ⁺⁺ ; Ca ⁺⁺ F ₂ ⁻ , [PtCl ₆] ⁻ -K ₂ ⁺⁺
Isodimorphie	Gleich	Verschieden	Gleich	Ähnlich	Ja	MgSO ₄ · 7 H ₂ O, FeSO ₄ · 7 H ₂ O; RbCl, CsCl; AgBr, AgJ
Polymere Isomorphie	Einfaches Zahlenverhältnis, z. B. MX ₂ und (MX ₂) _n	Elementarbereiche von (MX ₂) ∞ 1 El.Ber. von (MX ₂) _n	Gleich	Ähnlich oder verschieden	Bisweilen vorhanden	TiO ₂ und FeNb ₂ O ₆ , FeTa ₂ O ₆ (Rutil und Polyrutile)
Anormale Mischbarkeit	Verschieden	Verschieden	Gleich	Ähnlich oder verschieden	Ja	LiF, MgF ₂ ; NH ₄ Cl, FeCl ₃ ; CaF ₂ , YF ₃

In den folgenden Ziffern wird das schon heute recht umfangreiche Tatsachenmaterial der Kristallchemie nur insofern besprochen, als sich Zusammenhänge mit dem Bau der Atome usw. erkennen lassen.

77. Chemischer Bautypus, Gittertypus und Bindungsart. Für die Kristallchemie hat es sich als besonders zweckmäßig erwiesen, die Stoffe nach dem chemischen Bautypus einzuteilen. Unter Stoffen von gleichem chemischem Bautypus werden hierbei solche verstanden, deren stöchiometrische Formel auf eine gleiche allgemeine Form gebracht werden kann, z. B. die Form MX für $NaCl$, PbS , MgO , AlN , SiC oder die Form $MM'X_4$ für $BaSO_4$, $KMnO_4$, KBF_4 , YPO_4 . Die „Pseudoatome“ der Nichtmetallhydride (Ziff. 27) sind in den allgemeinen Formeln Atomen gleich zu achten, die H-Atome also nicht eigens zu rechnen, z. B. gehören die Stoffe $Na(OH)$, $Na(NH_2)$, $Na(CH_3)$, $(H_3O)Cl$, $(NH_4)Cl$, auch $(NH_4)(CN)$ zu den MX -Verbindungen.

An verschiedenen früheren Stellen (Ziff. 32, 43) wurde bereits erwähnt, daß in vielen Fällen ein naher Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und chemischer Bindung besteht. Dies soll im folgenden näher gezeigt werden; dabei ist vor allem nochmals daran zu erinnern, daß die den Zusammenhalt des Kristalls bewirkenden Kräfte mit den „chemischen Kräften“ identisch sind, die wir als Ionen-, Atom- (homöopolare), metallische und VAN DER WAALSSche Bindung bezeichnet haben. In Ziff. 49 bis 54 wurde ferner gezeigt, daß in vielen kristallisierten Stoffen gleichzeitig verschiedene Arten von Bindungskräften wirksam sein können. Im Sinne der dortigen Ausführungen lassen sich die Kristallgitter einteilen in Atomgitter, Ionengitter, Radikal- und Komplexionengitter, Molekülgitter, Schichtengitter, Wabengitter usw. (vgl. auch Artikel KRONIG, Ziff. 7). Diese Gittereinteilung wurde in erster Linie von REIS¹ vorgenommen und von WEISSENBERG² mathematisch begründet und zu einer umfassenden Theorie ausgebaut.

In Tabelle 71 wird versucht, eine für die Kristallchemie zweckmäßige Einteilung der Kristallgitter nach der Bindungsart für die Stoffe vom Typus AB und AB_2 vorzunehmen. In der letzten Spalte der Tabelle sind noch einige Beispiele von gleicher Bindungsart, aber beliebigem chemischem Bautypus, aufgeführt. Außer der Bindungsart bzw. Verbindungsklasse und dem chemischen Bautypus erweist sich für eine solche Einteilung auch noch die Koordinationszahl (abgekürzt Kozl.) als bedeutungsvoll, wie dies bereits früher (Ziff. 35) erwähnt wurde. Die Symmetrieeigenschaften, die in der reinen Kristallgraphie die größte Rolle spielen, sind dagegen für die Kristallchemie von sekundärer Bedeutung. Die Tabelle 71 zeigt, daß jeder Verbindungsklasse nur wenige Gittertypen von gleichem chemischem Bautypus zuzuordnen sind. Stoffe von gleichem Gittertypus und gleichem Bautypus haben fast immer auch gleiche Bindungsarten; die einzigen bekannten Ausnahmen von dieser Regel sind einige metallische Substanzen, wie $CuZn$, TiC , die die gleiche Gitteranordnung zeigen wie gewisse einfache Ionenverbindungen $CsCl$, $NaCl$ (vgl. Ziff. 36) sowie die Edelmetalle und viele in Molekülgittern kristallisierenden Substanzen, die wie viele Metalle das kubisch flächenzentrierte Gitter aufweisen. Ferner geht aus der Tabelle 71 noch hervor, daß einer und derselben Verbindungsklasse sehr verschiedene Gittertypen zugehören können.

Die Gittertypen, in denen gleiche Bindungsart herrscht, wurden von GOLDSCHMIDT als *kommensurable* Gitter bezeichnet.

¹ A. REIS, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 205. 1920; Bd. 2, S. 57. 1920; ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 412. 1920; vgl. auch I. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 38, S. 2221. 1916; W. KOSSEL, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 395. 1920.

² K. WEISSENBERG, ZS. f. Krist. Bd. 62, S. 13, 52. 1925; ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 406, 420, 433. 1925; ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 530. 1925.

Tabelle 71. Einteilung der Kristallgitter nach der Bindungsart.

Bindungsart	Art des Gitters (Verbindungsklasse)	Verbindungen AB		Verbindungen AB ₂		Weitere Beispiele von verschiedenem chem. Bautypus und Gittertypus
		Gittertypus	Kozl.	Gittertypus	Kozl. ¹	
Ionenbindung	Ionengitter (Ionenverbindungen)	CsCl	8	CaF ₂	8,4	AlF ₃ ZrF ₄
		NaCl	6	TiO ₂ (Rutil) TiO ₂ (Anatas)	6,3 6,3	
Metallische Bindung	Atomgitter (Metalle)	CuZn ²	8			K Cu ₅ Zn ₈ Fe ₅ Zn ₂₁
		TiC ³	6	LaC ₂		
		NiAs (?)	6	FeS ₂ (?)		
Atombindung (Homöopolare Bindung)	Atomgitter (diamantart. Stoffe)	ZnS (Wurtzit)	4	SiO ₂	4,2	Al ₂ O ₃ Si ₃ N ₄
		ZnS (Zinkblende)	4	OCu ₂ ⁴	4,2	
Atombindung bzw. Ionenbindung in zwei Richtungen, VAN DER WAALSsche Bindung in einer Richtung	Schichtengitter	BN	3	CdJ ₂	6,3	CrCl ₃ AsJ ₃
		LiOH	4	MoS ₂ CdCl ₂	6,3	
VAN DER WAALSsche Bindung zwischen den Molekülen; Atombindg. innerhalb der Moleküle	Molekülgitter (Atommoleküle)	CO	1	CO ₂	2,1	CCl ₄ CO(NH ₂) ₂
		Cl ₂	1			
		CH ₃ Cl	1			

78. Morphotropie. Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und Atombau. Die Aufgabe der Morphotropieforschung ist die Aufklärung des Zusammenhanges der Kristallstruktur mit der chemischen Konstitution der kleinsten Bausteine. Als „morphotropische Änderung“ bezeichnete GROTH die Änderung des Kristallbaues einer Substanz bei Substitution eines seiner Atome durch ein anderes.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Forschungsrichtung bis zur Entdeckung der Interferenz der Röntgenstrahlen in Kristallen lassen sich etwa durch folgende Sätze zusammenfassen:

α) In einer Reihe von Fällen ist die Krystallsymmetrie die gleiche, die man für die Symmetrie der den Kristall aufbauenden Moleküle anzunehmen hat, z. B. bei dem kubischen CJ₄, dem hexagonalen CHJ₃. So zeigen ferner optisch aktive Isomere, deren Moleküle spiegelbildlich gleichgebaut sind, auch Kristallformen, die im Verhältnis der Enantiomorphie stehen (PASTEURS Gesetz).

β) Je komplizierter die chemische Formel einer Verbindung ist, desto niedriger symmetrisch ist im allgemeinen ihre Kristallstruktur⁵.

γ) Ersetzt man in einem Kristall ein Atom oder eine Atomgruppe der Reihe nach durch gleichwertige Atome (Atomgruppen), so ist in zahlreichen Fällen zu beobachten, daß die kristallographischen Eigenschaften sich in gesetzmäßiger Weise ändern.

Die Kristallstrukturanalyse hat sodann gezeigt, daß jedem der einfacheren chemischen Bautypen nur eine verhältnismäßig geringe Zahl von Kristallgittertypen entspricht. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß unter den rönt-

¹ Die erstgenannte Kozl. (=Koordinationszahl) bezieht sich auf die Atome A, die zweite auf die Atome B.

² Geometrische Anordnung wie im CsCl-Typus.

³ Geometrische Anordnung wie im NaCl-Typus.

⁴ Bindung vielleicht teilweise metallisch, vgl. Anm. 2 auf S. 1014.

⁵ J. W. RETGERS, ZS. f. phys. Chem. Bd. 14, S. 7, 1894.

genographisch untersuchten Stoffen die hochsymmetrischen wegen der geringeren Schwierigkeit der Deutung der Aufnahmen vorwiegen, die Auswahl daher keine ganz zufällige ist. Immerhin ist interessant, daß unter etwa 60 untersuchten Elementen (von denen einige in verschiedenen Gittern kristallisieren) 19 im kubisch-flächenzentrierten, 12 im kubisch-raumzentrierten, 14 in der hexagonalen dichtesten Kugelpackung, 4 im Diamantgitter und nur 14 in anderen Gittertypen auftreten. Von den Stoffen vom Typus AB und AB₂ kristallisieren weitaus die meisten ebenfalls in nur wenigen Gittertypen, die in Tabelle 71 aufgeführt sind. (Vgl. auch Artikel KRONIG, Ziff. 6.)

Nach V. M. GOLDSCHMIDT¹, der den Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und Atombau neuerdings systematisch an einfach gebauten anorganischen Verbindungen studiert hat, läßt sich die Fragestellung der Morphotropie durch folgenden allgemeinen Satz beantworten:

„Der Bau eines Kristalls ist bedingt durch Mengenverhältnis, Größenverhältnis und Polarisationsseigenschaften seiner Bausteine. Als Bausteine sind Atome (resp. Ionen) und Atomgruppen zu bezeichnen.“ (Kristallchemisches Grundgesetz.)

Das Mengenverhältnis bestimmt den chemischen Bautypus, z. B. AB, AB₂, ABC₃ usw.; zusammen mit dem durch die Ionenradien gegebenen *Größenverhältnis* bestimmt das Mengenverhältnis bei einfachen Ionenverbindungen weitgehend den Gittertypus². Zum Verständnis von Einzelheiten sind bereits bei Ionenverbindungen, noch mehr aber für den Übergang von Ionengittern zu Molekül-, Schichten- und diamantartigen Gittern usw. die Deformations- oder *Polarisationsseigenschaften* der Bausteine maßgebend, wie zum Teil schon aus Ziff. 42 bis 45 hervorging. Die Polarisationsseigenschaften sind allerdings nach den Regeln von FAJANS und JOOS von den Größen der Bausteine abhängig; jedoch sind sie außer durch die Größe auch noch durch Bau und Ladung bestimmt. Sie müssen daher als dritter Faktor, der nur in bestimmten Spezialfällen (in Reihen gleichgebauter und gleichgeladener Ionen) durch die Größenverhältnisse gegeben ist, bei der Diskussion berücksichtigt werden.

Im folgenden wollen wir den Einfluß der Größenverhältnisse und weiterhin den der Polarisationsseigenschaften auf die Kristallstruktur an zwei Fällen gleichen Mengenverhältnisses, nämlich an den Verbindungen vom Bautypus AB und AB₂ besprechen. Durch Betrachtung der geometrischen Verhältnisse dichtester Kugelpackungen zeigte GOLDSCHMIDT, daß man bei Variation der Radienverhältnisse der als starre Kugeln idealisierten Ionen zu Grenzwerten der einzelnen Anordnungen kommt, bei deren Überschreitung sich nicht mehr Anion und Kation, sondern die Anionen (bzw. in selteneren Fällen die Kationen) gegenseitig berühren, was zur Instabilität der betreffenden Struktur führen sollte. Diese Grenzwerte der Radienquotienten entsprechen völlig denen, welche MAGNUS sowie HÜTTIG und STRAUBEL zur Erklärung der Kozl. in Komplexverbindungen berechnet haben (vgl. Ziff. 54). Tabelle 72 zeigt die Grenzwerte für die einfachsten Gitteranordnungen der Bautypen AB und AB₂; die Zahlen zeigen, daß die Existenzbereiche der einzelnen Gitter um so enger sind, je größer die Kozl. ist, und daß die Bereiche sich in den mittleren Gebieten überschneiden.

In Abb. 59 sind die verschiedenen r_k/r_a -Bereiche durch verschiedenartige Schraffierung gekennzeichnet; horizontale Schraffierung bedeutet $r_k/r_a < 0,41$;

¹ V. M. GOLDSCHMIDT, Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente VII und VIII. Det Norske Vid. Akad. Oslo Skr. Mat.-Nat. Kl. Nr. 1, Nr. 8. 1926; Chem. Ber. Bd. 60, S. 1263. 1927; Trans. Faraday Soc. (6) Bd. 25, S. 253. 1929.

² Auf diese Tatsache hat auch E. J. CUVY (Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 49, S. 201. 1927) hingewiesen, der allerdings unrichtige Ionenradien benutzte.

Tabelle 72. Grenzradienverhältnisse für Gitter AB und AB₂ (nach V. M. GOLDSCHMIDT).

Gitter	Koordinationszahl	Untere Grenze für r_k/r_a	Obere Grenze für r_k/r_a
CsCl	8	$\sqrt{3} - 1 = 0,73$	$\frac{1}{\sqrt{3} - 1} = 1,37$
NaCl	6	$\sqrt{2} - 1 = 0,41$	$\frac{1}{\sqrt{2} - 1} = 2,42$
ZnS ¹	4	$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0,22$	$\frac{1}{\sqrt{\frac{3}{2}} - 1} = 4,54$
CaF ₂	8,4	$\sqrt{3} - 1 = 0,73$	$\frac{1}{\sqrt{\frac{3}{2}} - 1} = 4,54$
TiO ₂ (Rutil)	6,3	$\sqrt{2} - 1 = 0,41$	$\sqrt{3} - 1 = 0,73$
SiO ₂	4,2	$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0,22$	

hier sollten also nur ZnS-Gitter möglich sein. Vertikale Schraffierung bedeutet $0,73 > r_k/r_a > 0,41$; hier sollten also NaCl- und ZnS-Gitter möglich sein. Schräge

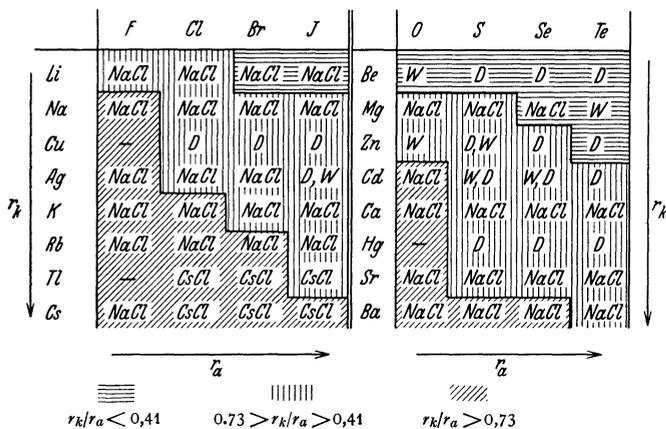


Abb. 59. Kristallgitter von AB-Verbindungen.

Schräge Schraffierung endlich bedeutet $r_k/r_a > 0,73$; hier sollten also sowohl CsCl- wie NaCl- und ZnS-Gitter möglich sein. In den Bereichen, wo die geometrischen Bedingungen verschiedene Strukturen gestatten, wird die Kristallstruktur einerseits durch das Anstreben möglichst hoher Kozi., das heißt möglichst dichter Packung, andererseits auch durch die Polarisierungseinflüsse bestimmt.

Die geometrischen Bedingungen sind nun in ganz wenigen Fällen, nämlich bei LiBr, LiJ, MgSe, nicht erfüllt. Bei diesen Stoffen ist nämlich $r_k/r_a < 0,41$; dennoch kristallisieren sie im NaCl-Typus; bei Annahme starrer kugelförmiger Ionen findet also bei ihnen „Anionenkontakt“² statt, während die Kationen gewissermaßen „in der Luft schweben“. In allen anderen Fällen sind die Existenzbereiche der Tabelle 72 eingehalten. Für den CsCl-Typus gilt nach GOLDSCHMIDT die Forderung, daß die Polarisierbarkeit der Bausteine nicht zu verschieden sein darf, aus dieser Einschränkung erklärt sich, daß dieser Typus relativ selten beobachtet wird. Der an sich sehr weite geometrische Bereich der Zinkblende- und Wurtzittypen wird durch die Bedingungen γ) und ζ) der Ziff. 32 eingeschränkt; sind diese Bedingungen erfüllt, so ist vielfach der D- bzw. W-Typus vor dem NaCl-Typus bevorzugt. Auch für das Auftreten des NiAs-

¹ Zinkblende- und Wurtzitmodifikation haben die gleichen Radienbedingungen.

² Dadurch erklären sich zum Teil die besonders hohen Abweichungen der Radiendifferenzen der Tab. 60 bei Li-Salzen. Vgl. A. LANDÉ, ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 191. 1920; J. A. WASASTJERNA, Comm. Fenn. Bd. 38, S. 1. 1923; L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 49, S. 765. 1927; ZS. f. Krist. Bd. 67, S. 374. 1928.

Typus scheinen Spezialbedingungen zu gelten, darunter ebenfalls die eines starken Polarisationszustandes, da als „Kationen“ bei diesen Stoffen nur die stark deformierend wirkenden Kationen der Übergangselemente, als „Anionen“ nur die stark deformierbaren Ionen S^{--} , Se^{--} , Te^{--} , As^{---} , Sb^{---} , Sn^{----} beobachtet wurden.

Bei den Verbindungen AB_2 besetzen die Atome A und B verschiedenartige Punktlagen im Gitter; die oberen und unteren Radiengrenzwerte der Tabelle 72 stehen daher nicht im Verhältnis der Reziprozität wie bei den Stoffen AB. Abb. 60 gibt einen Überblick über die hier vorkommenden morphotropen Übergänge. Den angegebenen Radiengrenzwerten zwischen Fluorit-, Rutil-, SiO_2 - und Molekülgittern entsprechen die beobachteten Verhältnisse bei den Fluoriden zweiwertiger und Oxyden vierwertiger Elemente ausgezeichnet, wie Tabelle 73 a und 73 b zeigt. In den mittleren Gebieten, wo mehrere Strukturtypen geometrisch möglich sind, entscheidet hier im allgemeinen die Tendenz zur Erreichung der

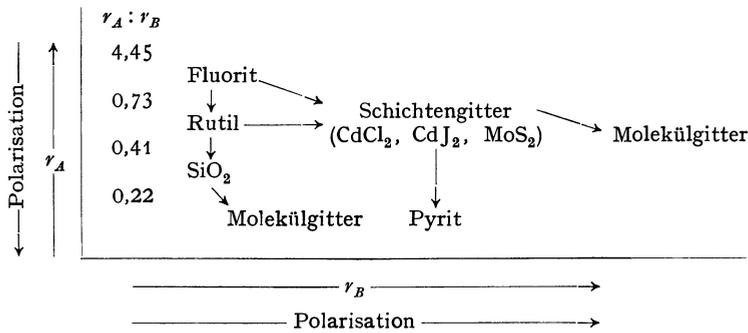


Abb. 60. Schema der morphotropen Übergänge bei Verbindungen vom Typus AB_2 nach V. M. GOLDSCHMIDT.

höheren Kozl. Vergrößert man die Anionen dieser Stoffe, also beim Übergang zu den Chloriden, Bromiden, Jodiden, Sulfiden usw., so kommt man zu Stoffen mit Schichtengittern. Interessant ist, daß man den Übergang durch „künstliche“ Vergrößerung des Kations wieder rückgängig machen kann; eine solche Vergrößerung ist zu erreichen durch Komplexbildung. Beispiel: $NiCl_2(CdCl_2$ -Typus) $\rightarrow Ni(NH_3)_6Cl_2$ (Fluorittypus)¹.

Der Pyrittypus dürfte in der Bindungsart dem NiAs-Typus nahestehen; auch bei diesen Stoffen gehören die „Kationen“ den Übergangselementen an, als „Anionen“ kennt man S, Se, Te, die hier in Form von zweiatomigen Radikalen auftreten. Von den in Schichtengittern kristallisierenden Disulfiden, -seleniden, -telluriden der Übergangselemente kommt man durch Verkleinerung des Metallatoms zu den im Pyritgitter kristallisierenden², z. B. von PtS_2 zu FeS_2 (Tab. 73 c).

Ganz analoge Gesetzmäßigkeiten wurden bei den Verbindungen vom Typus $MM'O_4$, $M_2M'O_4$, M_2O_3 und $MM'O_3$ gefunden. Bei den letztgenannten gelten z. B. für das Auftreten der sog. Perowskitstrukturen, die dem kubischen Perowskit $SrTiO_3$ nahestehen, die Bedingungen:

$$R_M + R_O = \sqrt{2}(R_{M'} + R_O),$$

$$R_M + R_{M'} = \sqrt{3}(R_{M'} + R_O).$$

Hierin bedeutet R den Ionenradius, der Index bezeichnet die Atome M, M' und O. Die Tatsachen zeigen, daß eine gewisse Abweichung von diesen Bedingungen

¹ V. M. GOLDSCHMIDT, Det Norske Vid. Akad. i Oslo Skr., Mat.-Nat. Kl. Nr. 2, S. 76. 1926.

² V. M. GOLDSCHMIDT, I. OFTEDAL u. L. THOMASSEN, zitiert nach V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. d. Miner., Krist. u. Petrogr. Bd. 15 II, S. 100. 1931.

vorkommt, die man durch einen „Toleranzfaktor“ t berücksichtigen kann. Wenn in

$$R_M + R_O = t\sqrt{2}(R_{M'} + R_O)$$

$t = 0,8$ bis 1 ist, treten kubische oder pseudokubische Perowskitstrukturen auf, wenn $t < 0,8$, entstehen Gitter vom Korund- (Al_2O_3 -) Typus bzw. vom Ilmenit- (FeTiO_3 -) Typus (vgl. auch Ziff. 50), so wie das Tabelle 74 zeigt:

Tabelle 74. Einfluß des Größenverhältnisses der Ionenradien auf den Gittertypus bei Stoffen $\text{MM}'\text{O}_3$ nach V. M. GOLDSCHMIDT.

	MgTiO ₃ 0,76			} Korund- Ilmenit- typus
	FeTiO ₃ 0,78			
LiNbO ₃ 0,74	MnTiO ₃ 0,80	AlAlO ₃ 0,71	GaGaO ₃ 0,71	
NaNbO ₃ 0,81	CaTiO ₃ 0,86	YAlO ₃ 0,89	LaGaO ₃ 0,93	} Perowskit- typus
	SrTiO ₃ 0,91	LaAlO ₃ 0,95		
KNbO ₃ 0,93	BaTiO ₃ 0,99			

Sinkt der Radius von M' unter eine gewisse Grenze, so kommt man zu Stoffen vom Kalzit- bzw. Aragonit-Typus (vgl. Tabelle 75).

Vom theoretischen Gesichtspunkt ist die Abhängigkeit der Gitterstruktur von Mengenverhältnis und Polarisations-eigenschaften der Bausteine unter stark vereinfachenden Bedingungen bereits früher von HUND¹, neuerdings von PAULING² behandelt worden. Dabei ergab sich in allen behandelten Fällen ausgezeichnete Übereinstimmung mit den empirischen Befunden von GOLDSCHMIDT (vgl. hierzu Kap. 4 von BORN und GÖPPERT-MAYER).

79. Atombau und Polymorphie. GOLDSCHMIDT hat weiterhin gezeigt, daß bestimmte Beziehungen zwischen Morphotropie und Polymorphie bestehen. Er weist darauf hin, daß in Substanzreihen mit Radikalionen ein Parallelismus im Gang der Größen der Kationen und der Umwandlungstemperaturen der polymorphen Modifikationen existiert. So ist z. B. bei CaCO_3 und KNO_3 der Kalzittypus bei höherer Temperatur stabiler als der Aragonittypus. Ersetzt man nun in CaCO_3 das Ca^{++} - durch das stärker kontrapolarisierende Mg^{++} -Ion, dann sinkt offenbar die Umwandlungstemperatur zwischen den beiden Gittertypen so tief herab, daß man MgCO_3 nur in der Modifikation vom Kalzittypus kennt. Umgekehrt bewirkt Ersatz des Ca durch Sr und Ba offenbar eine solche Heraufsetzung der Umwandlungstemperatur, daß man bei SrCO_3 und BaCO_3 nur den Aragonittypus kennt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Nitraten einwertiger und den Boraten dreiwertiger Elemente (Tabelle 75). GOLDSCHMIDT

Tabelle 75. Atombau und Polymorphie bei Verbindungen vom Typus $\text{MM}'\text{O}_3$.

LiNO ₃			} Kalkspattypus
NaNO ₃	MgCO ₃	ScBO ₃ ³	
KNO ₃	CaCO ₃	InBO ₃ ³	
KNO ₃	CaCO ₃		} Aragonittypus
	SrCO ₃		
	BaCO ₃	LaBO ₃ ³	

kommt nun auf Grund umfangreicher Untersuchungen zu der Ansicht, daß allgemein bei Erhöhung der Temperatur die gleiche Umwandlung des Gittertypus eintritt, welche man auch durch Ersatz des Kations durch ein stärker kontrapolarisierend wirkendes Ion erreichen kann. Es scheint so, als ob die Zunahme

¹ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 833. 1925.

² L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 49, S. 765. 1927.

³ V. M. GOLDSCHMIDT u. H. HAUPTMANN, Göttinger Nachr., Math.-Phys. Kl. 1932.

der Wärmeschwingungen in ähnlicher Weise vergrößernd auf die Atomabstände, und damit auch verkleinernd auf die Bindungsfestigkeit innerhalb der Radikationen einwirkt wie etwa die Substitution von K^+ durch Na^+ bzw. Li^+ oder von Ca^{++} durch Mg^{++} oder Be^{++} . Ganz analog wie bei Kalzit-Aragonit vollzieht sich bei den Stoffen vom Typus $M_2M'O_4$ der Übergang vom Olivin- (Mg_2SiO_4 -) Typus zum Phenakit- (Be_2SiO_4 -) und Spinell- (Al_2MgO_4 -) Typus. Bei den Oxyden M_2O_3 der seltenen Erden¹, die in drei Gittertypen *A*, *B* und *C* kristallisieren, wurden ebenfalls wichtige Feststellungen von allgemeinerer Bedeutung gemacht, die in Abb. 61 graphisch veranschaulicht sind. Man sieht, daß die trigonale Modifikation *A* bei höheren Temperaturen und bei Oxyden mit größeren Kationen bevorzugt ist, während die kubische Modifikation *C* bei tieferen Temperaturen und bei Oxyden der kleineren Ionen die stabilere ist. Die weniger

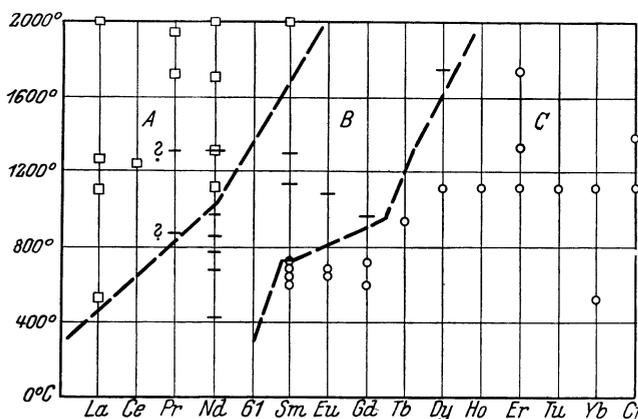


Abb. 61. Polymorphieverhältnisse der Sesquioxyde der seltenen Erden nach V. M. GOLDSCHMIDT.

□ Typus A, — Typus B, ○ Typus C.

symmetrische Kristallart *B* nimmt eine Mittelstellung ein. Auch hier bewirkt die Lockerung der Bindungsfestigkeit durch Temperaturerhöhung dieselbe Änderung des Gittertypus wie die Lockerung infolge Vergrößerung des Kations. Der entgegengesetzte Fall liegt bei $CsCl$, $CsBr$, CsJ vor; bei Temperaturerhöhung tritt hier das $NaCl$ -Gitter auf, das auch bei Ersatz des Cs^+ durch die *kleineren* Ionen Rb^+ bis Li^+ erhalten wird.

80. Allgemeines über Isomorphie. Die im Jahre 1821 von E. MITSCHERLICH entdeckte Erscheinung der Isomorphie besteht in der Hauptsache darin, daß chemisch ähnlich zusammengesetzte Substanzen, wie z. B. KH_2AsO_4 und KH_2PO_4 , auch ähnliche kristallgeometrische Verhältnisse, ähnliche Symmetrie- und Kohäsionsverhältnisse aufweisen, daß diese Substanzen Mischkristalle und Schichtkristalle zu bilden vermögen bzw. sich aufeinander orientiert ausscheiden können. KOPP fand 1840, daß derartige „isomorphe“ Substanzen auch ähnliche Molekularvolumina haben, deren Differenzen bis zu ca. 25% betragen können. Spätere Untersuchungen von RETGERS², LIEBISCH, GOSSNER³, TUTTON⁴, BARKER⁵ u. a. ergaben sodann, daß auch die Befähigung zur Misch- und Schichtkristallbildung mit steigender Ähnlichkeit der Molekularvolumina wächst. GROTH⁶ definierte 1904 isomorphe Verbindungen im engeren Sinne als Stoffe „mit Kristallstrukturen, deren Raumeinheiten bei gleicher Symmetrie nahe gleiche lineare Dimensionen (Gitterabstände) und folglich auch nahe gleiche Volumina besitzen“, und betonte dabei mit KOPP die Relativität des Isomorphiebegriffes. BRUNI⁷ unterscheidet zwei Arten von Isomorphieerscheinungen: Ähn-

¹ V. M. GOLDSCHMIDT, Det Norske Vid. Akad. Oslo Skr. Mat.-Nat. Kl. 1925, Nr. 5 u. 7. Vgl. auch H. MARK, Naturwissensch. Bd. 14, S. 629. 1926.

² J. W. RETGERS, ZS. f. phys. Chem. 1889—1896.

³ B. GOSSNER, ZS. f. Krist. Bd. 44, S. 417—518. 1908.

⁴ A. E. H. TUTTON, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 96, S. 156. 1919.

⁵ TH. V. BARKER, ZS. f. Krist. Bd. 45, S. 1. 1908.

⁶ P. GROTH, Einleitung in die chemische Kristallographie. Leipzig 1904.

⁷ G. BRUNI, Feste Lösungen und Isomorphismus. Leipzig 1908, S. 50, 67.

lichkeit der Kristallformen (Morphotropie, Syngonismus) und Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden (Synmorphismus). Beide Erscheinungen sollen auch unabhängig voneinander auftreten und mehr oder weniger ausgeprägt in die Erscheinung treten können.

Das Bestreben, die Erscheinungen der Isomorphie im weiteren Sinne auf eine fundamentale Konstante der Gitterbausteine zurückzuführen, führte LANGMUIR¹ und NIGGLI² zu den ersten Versuchen, Atomforschungsergebnisse heranzuziehen. LANGMUIR sprach den Gedanken aus, daß die Ähnlichkeit der kristallographischen Verhältnisse bei einer Reihe chemisch recht verschiedener Substanzen, auf die zuerst BARKER³ hingewiesen hat, auf „Isosterismus“ (vgl. Ziff. 26) beruhe, d. h. damit zusammenhänge, daß in den verglichenen Substanzen die Bausteine gleiche Zahl und Anordnung der äußeren Elektronen besitzen müssen. Entnimmt man z. B. der nach BARKER und LANGMUIR zusammengestellten Tabelle 76 das Substanzpaar CaCO_3 und NaNO_3 , deren Gittertypen identisch sind und deren Gitterabstände einander sehr nahe stehen, dann soll diese Ähnlichkeit darauf beruhen, daß Ca^{++} und Na^+ je 8 A.El. haben, und daß am Aufbau des CO_3^{--} - und NO_3^- -Ions je 24 Elektronen beteiligt sind. LANGMUIR sagte verschiedene Fälle kristallographischer Verwandtschaft richtig voraus, z. B. von MgO und NaF , von NaHSO_4

Tabelle 76. Kristallographisch ähnliche und „isostere“ Substanzen.
(Nach BARKER und LANGMUIR.)

Trigonal		Rhombisch		
	a : c		a : b : c	
NaNO_3	1 : 0,8297	KClO_4	0,7817	1 : 1,2793
KNO_3	1 : 0,8259	RbClO_4	0,7966	1 : 1,2879
MgCO_3	1 : 0,8095	CsClO_4	0,8173	1 : 1,2976
MnCO_3	1 : 0,8259	NH_4ClO_4	0,7932	1 : 1,2808
CaCO_3	1 : 0,8543			
Rhombisch				
	a : b : c			
KNO_3	0,5910 : 1 : 0,7011	KMnO_4	0,7972	1 : 1,2982
CaCO_3	0,6228 : 1 : 0,7204	RbMnO_4	0,8311	1 : 1,3323
SrCO_3	0,6090 : 1 : 0,7237	CsMnO_4	0,8683	1 : 1,3705
BaCO_3	0,5949 : 1 : 0,7413	CaSO_4	0,8932	1 : 1,0008
		SrSO_4	0,7790	1 : 1,2800
		BaSO_4	0,8152	1 : 1,3136
		SrCrO_4	0,9496	1 : 1,0352
		BaCrO_4	0,8231	1 : 1,3232
		α	β	γ
NaHSO_4	0,6460 : 1 : 0,8346	$85^\circ 6'$	$88^\circ 57'$	$86^\circ 47'$
CaHPO_4	0,6467 : 1 : 0,8244	$84^\circ 57'$	$89^\circ 43'$	$85^\circ 38'$
SrHAsO_4	0,6466 : 1 : 0,8346	$86^\circ 32'$	$89^\circ 14'$	$87^\circ 56'$

und CaHPO_4 , von Aziden und Zyanaten. Ein ausgezeichnetes Beispiel für die Isomorphie isosterer Stoffe bieten auch die in Tabelle 75 aufgeführten Nitrate, Karbonate und Borate. LANGMUIRS Idee ist jedoch nicht von allgemeiner Anwendbarkeit, da das Auftreten gleicher Kristallstruktur nicht nur an die Bedingung des Isosterismus geknüpft ist, sondern auch, wie in Ziff. 79 gezeigt wurde, sehr stark von den Größen- und Polarisationsverhältnissen der Bausteine abhängt.

Inzwischen erlaubte die Erforschung der Kristallstrukturen mit Röntgenstrahlen die Bedingungen der Isomorphie schärfer zu fassen. Wir bezeichnen dementsprechend im folgenden alle Stoffe von gleichem chemischen Bautypus und gleichem Kristallgittertypus als isomorph im weiteren Sinne und fügen

¹ I. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 41, S. 1543. 1919.

² P. NIGGLI, ZS. f. Krist. Bd. 56, S. 12, 167. 1921.

³ TH. V. BARKER, ZS. f. Krist. Bd. 45, S. 1. 1908.

hinzu, daß der Grad der Isomorphie um so größer und die Äußerungen kristallchemischer Verwandtschaft um so zahlreicher und ausgeprägter sind, je ähnlicher die Gitterdimensionen sind. Den in Tabelle 77 angeführten Beispielen sind jeweils die über ihnen stehenden Verwandtschaftsäußerungen zuzuordnen; die Spitzen der Pfeile zeigen die Grenzen der links von ihnen angegebenen Verwandtschaftsäußerungen an.

Tabelle 77. Übersicht über die Grade kristallochemischer Verwandtschaft bei Stoffen, die im weiteren Sinne isomorph sind.

Gleicher chemischer Bautypus und gleicher Kristallgittertypus → Die Gitterabstandsdifferenzen wachsen →						
Im Innern des Gitters	Mischbarkeit bei Zimmertemperatur → (Lückenlos → begrenzt)		Keine merkliche Mischbarkeit			
	Mischbarkeit bei höherer Temperatur →		Keine Mischbarkeit			
An der Oberfläche des Gitters	Schichtkristallbildung (Isom. Fortwachsung) →		Orientierte Ausscheidung →		Keine orientierte Ausscheidung	
	Keimwirkung →				Keine Keimwirkung	
Bezeichnung des Verwandtschaftsgrades	Isomorphie im engeren → im weiteren Sinne					
Beispiele	NaCl ³⁵	MgSO ₄ · 7 aq	KCl	LiCl	NaCl	NaF
	NaCl ³⁷	ZnSO ₄ · 7 aq	KBr	NaCl	KJ	NaJ
Gitterabstandsdifferenz in %	0		4,8	18,9	22,8	25

Die über Isomorphie im engeren Sinne bekannten Tatsachen wurden von GRIMM¹ in folgende Regel zusammengefaßt: für die Befähigung zur Mischkristallbildung gelten folgende drei Bedingungen:

α) Der chemische Bautypus muß gleich sein (vgl. Ziff. 77).

β) Der Gittertypus der Kristalle muß gleich sein.

γ) Die Atom- oder Ionenabstände der Kristalle müssen ähnlich sein; der erforderliche Grad der Ähnlichkeit hängt von der Temperatur und vom Bindungstyp ab.

Dieser Satz wurde zunächst nur auf Stoffe mit Ionen- (Atom- und Radikationen-) Gittern angewendet; neuere Arbeiten (vgl. Ziff. 83) haben jedoch gezeigt, daß seine Brauchbarkeit nicht auf solche Stoffe beschränkt ist.

Die oft erhobene Forderung nach der chemischen Ähnlichkeit der zu mischenden Substanzen kommt in diesen drei Bedingungen nicht vor; sie steht auch mit vielen Tatsachen, z. B. der Mischbarkeit von NaCl und AgCl einerseits, der Nichtmischbarkeit von NaCl und KCl (bei Zimmertemperatur) andererseits in Widerspruch, denn Na⁺ und Ag⁺ sind in ihrem chemischen Verhalten unzweifelhaft unähnlicher als Na⁺ und K⁺. Ob jedoch umgekehrt alle Stoffe, die den obigen Bedingungen entsprechen, auch Mischkristalle bilden, ist erst zu prüfen (vgl. Ziff. 82).

Es ergab sich weiterhin die Frage, wie die erwähnten drei Bedingungen mit dem Bau der Atome zusammenhängen. In bezug auf den chemischen Bautypus wird diese Fragestellung durch die chemische Valenzlehre beantwortet (vgl. Ziff. 25). Auch die LANGMUIRSche Bedingung des Isosterismus fällt weitgehend mit der des gleichen Bautypus zusammen. Der Zusammenhang von Gittertypus und Atombau wurde durch die Morphotropieforschungen GOLDSCHMIDTS weitgehend geklärt (s. Ziff. 78). Die Frage des Zustandekommens ähnlicher Gitterabstände soll für Ionenverbindungen in der folgenden Ziffer behandelt werden.

¹ H. G. GRIMM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 98, S. 353. 1921; ZS. f. Elektrochem. Bd. 28, S. 75. 1922; Bd. 30, S. 467. 1924; ZS. f. Krist. Bd. 57, S. 574. 1923.

81. Atomabstände und Isomorphie bei Ionenverbindungen. Die Gitterabstände von Ionenverbindungen wurden von FAJANS und HERZFELD¹ auf Grund der Kristallgittertheorie von BORN und LANDÉ (Ziff. 20) durch die Beziehung

$$r = \alpha a + \beta k \quad (40)$$

wiedergegeben, in welcher a und k die nach dieser Theorie berechneten Ionenradien, α und β Konstanten bedeuten, die vom Gittertypus sowie von Bau und Ladung der Ionen abhängen. Rechnet man mit den Ionenradien von PAULING oder GOLDSCHMIDT (Ziff. 7), so gilt statt (40) definitionsgemäß die einfache Beziehung

$$r = r_a + r_k, \quad (41)$$

in welcher r_a bzw. r_k die Radien von Anion und Kation bedeuten, in denen der Einfluß von Bau und Ladung bereits implizite enthalten ist. Bei Benutzung dieser Gleichung ist daran zu erinnern, daß ihre Gültigkeit für kommensurable Gittertypen in erster Annäherung erfüllt ist (Ziff. 7), daß jedoch bei starker Polarisierung $r < (r_a + r_k)$ sein kann (Ziff. 62). Die Diskussion des Zusammenhangs von Gitterabstand und Atombau wurde von GRIMM² an Hand von (40) durchgeführt; die Überlegungen lassen sich jedoch sinngemäß natürlich auch auf Gleichung (41) übertragen.

Der einfachste Fall von Isomorphie ist der, daß die beiden betrachteten Stoffe sich nur durch *ein* Ion unterscheiden. Für diesen Fall folgt aus (41) ohne weiteres, daß ähnlicher Gitterabstand zustande kommt, wenn die variierten Ionen von ähnlicher Größe sind. Das zeigt sehr deutlich Tabelle 78, in der die Erfahrungstatsachen über die isomorphe Ersetzbarkeit edelgasähnlicher Ionen bzw. Atomrümpfe zusammengefaßt sind. Die Tabelle läßt z. B. erkennen, daß Verbindungen mit Ionen vom Bau des Ar und Kr, die nach Ungleichung (1) (S. 935) besonders ähnliche Ionengrößen haben, lückenlose Reihen von Misch-

Tabelle 78. Zusammenhang von Mischkristallbildung und Ionengröße.

Bau des	Ladung					Valenzbetätigung				
	-2	-1	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	
He			Li	Be	B	C	N			Diese Elemente vertreten die unter ihnen stehenden teilweise gar nicht, teils erst bei hoher Temperatur, bei hoher Valenzbetätigung oder in großen Molekülen. Grund: Zwischen He- und Ne-Schale Unterschiede in Radius und Bau, zwischen Ne- und Ar-Schale Unterschiede im Ionenradius.
Ne	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
Ar	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	
Kr	Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		
X	Te	J	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W		
										Die untereinanderstehenden Elemente gehören „isomorphen Reihen“ an
Ar	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr		
X	Te	J	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W		Die untereinander stehenden Elemente sind die Endglieder der „isomorphen Reihen“.

Zeichenerklärung:

= Mischbarkeit wurde nicht festgestellt.

— Mischbarkeit nur bei hohen Temperaturen oder in großen Molekülen.

... Spurenmäßig Mischbarkeit festgestellt.

|| Lückenlose Reihe von Mischkristallen ist festgestellt oder Mischungslücke nicht bekannt.

| Mischbarkeit beträchtlich. Mischungslücke.

: Mischbarkeit gering. Große Mischungslücke.

Fehlendes Zeichen bedeutet, daß in der Literatur keine Beispiele gefunden wurden.

¹ K. FAJANS u. K. F. HERZFELD, ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 309. 1920.

² H. G. GRIMM, l. c.

kristallen liefern, z. B. Hg(S, Se) = Onofrit, K(Cl, Br), (K, Rb)Cl, (Ca, Sr)CO₃ = Emmonit, (Sc, Y)₂O₃ usw.; Verbindungen mit Kr- und X-ähnlichen Ionen sind ebenfalls mischbar, anscheinend jedoch etwas unvollständiger als Ar- und Kr-ähnliche Ionen. Die Verbindungen mit Ar- und X-ähnlichen Ionen bilden die Endglieder der sog. „isomorphen“ Reihen, sie zeigen infolge der größeren Radiendifferenz nur beschränkte oder sehr geringe Mischbarkeit, z. B. KJ und KCl, Cs₂SO₄ und K₂SO₄. Zwischen den Ne- und Ar-ähnlichen Ionen findet nach (1) der große Sprung der Ionengrößen statt; dementsprechend findet man zwischen Verbindungen mit O²⁻ und S²⁻, mit F⁻ und Cl⁻, mit Na⁺ und K⁺, mit Mg⁺⁺ und Ca⁺⁺ keine Mischbarkeit oder doch nur bei hochmolekularen Verbindungen oder bei hohen Temperaturen, also unter Bedingungen, bei denen die Größenunterschiede der Ionen eine geringere Rolle spielen. Der Einfluß der Radiendifferenzen ist auch bei hochgeladenen Ionen bzw. hochwertigen Atomen verdeckt, wie sie in den Komplexionen SO₄²⁻ und CrO₄²⁻, ferner ClO₄⁻ und MnO₄⁻ vorliegen, die sich bekanntlich isomorph vertreten.

Aus der ähnlichen Ionengröße erklärt sich ferner ohne weiteres die isomorphe Vertretbarkeit der seltenen Erden sowie die von Mn⁺⁺, Fe⁺⁺, Co⁺⁺, Ni⁺⁺, Zn⁺⁺ und die von Cr⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺.

Ferner kennt man eine Anzahl „isomorpher Ionenreihen“, in denen Ionen verschiedenen Baues, aber ähnlicher Größe vorhanden sind. Die wichtigsten derartigen Reihen sind¹:

Na ⁺	Ag ⁺				
0,95	1,26				
Rb ⁺	Tl ⁺				
1,48	1,44				
Mg ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Co ⁺⁺	Ni ⁺⁺
0,65	0,74	0,80	0,75	0,72	0,69
Ca ⁺⁺	Cd ⁺⁺				
0,99	0,97				
Sr ⁺⁺	Pb ⁺⁺				
1,13	1,21				
Al ⁺⁺⁺	Ga ⁺⁺⁺	Cr ^{+++ 2}	Fe ^{+++ 2}		
0,50	0,62	0,64	0,67		

Hierher gehören auch die folgenden Paare isomorpher Ersetzbarkeit (Atomrümpfe vom Ne- und Cu⁺-Typus):

IV	IV	V	V	VI	VI
Si — Ge;		P — As;		S — Se	
0,41	0,53	0,34	0,47	0,29	0,42

Bei diesen Reihen ist jedoch zu beachten, daß die Ionen der Elemente der Nebenreihen, z. B. Ag⁺, Tl⁺, viel stärker polarisierend auf die Anionen wirken als die Ionen der Elemente der Hauptreihen, z. B. Na⁺. Dies hat zur Folge, daß der Bindungstypus bei Verbindungen von Elementen der Haupt- und Nebenreihen vielfach verschieden ist, falls nicht das Anion sehr wenig polarisierbar ist. Das zeigen z. B. die folgenden Reihen (vgl. auch Tab. 25, 27):

Rutil-Typus	{	MgF ₂	MgO	MgS	MgSe	MgTe
		FeF ₂	FeO	FeS	FeSe	FeTe
		ZnF ₂	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe
		NaCl-Typus			W-Typus	
		NiAs-Typus				
		D- bzw. W-Typus				

¹ Die Zahlen geben die Ionenradien nach PAULING in Å an.
² Ionenradien nach GOLDSCHMIDT.

Eine weitere Folge der Polarisierung der Elektronenhüllen ist die Beeinflussung der Gitterabstände, die unter Umständen eine Kompensation von Größenunterschieden der Ionen zur Folge haben kann, wie es etwa bei den in Ziff. 62 angeführten Na- und Ag-Salzen der Fall ist.

Neben dem isomorphen Ersatz von je einem Ion kennt man auch paarweise Vertretbarkeit von Ionen sowie Austausch von drei und mehr Ionen bzw. Atomen. Die Ähnlichkeit der Gitterabstände kann dann dadurch zustande kommen, daß die beiden sich vertretenden Ionenpaare untereinander von ähnlicher Größe sind oder dadurch, daß der Größenunterschied sich gegenseitig ausgleicht. In Tabelle 79 ist eine Anzahl derartiger Isomorphiefälle aufgeführt.

Tabelle 79. Verschiedene Fälle des Zustandekommens ähnlicher Gitterabstände.

Variiert werden	Bei den sich vertretenden Atomen ist die			Beispiele	Bisher beobachtete Verwandtschaftsäußerungen
	Ladungszahl bzw. Wertigkeit	Größe	Zahl der Außen- elektronen ¹		
1 Atom	gleich	ähnlich	gleich	KCl + KBr Allgemein: Ionen (vom Ar- und Kr-Typ)	Lückenlose Mischbarkeit bei Zimmertemperatur
1 „	„	„ ²	verschieden	NaCl + AgCl	Mischkristallbildung
1 „	„	„	„	MgO + CoO	Lückenlose Mischbarkeit
2 Atome	„	„	gleich	KBr + RbCl	Orientierte Ausscheidung
2 „	„	verschieden	„	RbCl + NaJ	—
2 „	„	„	„	KClO ₄ + NaMnO ₄	—
2 „	verschieden	ähnlich	„	NaCl + CaS	—
2 „	„	„	„	NaSi AlSi ₂ O ₈ + CaAl AlSi ₂ O ₈	Lückenlose Mischbarkeit der Plagioklase
2 „	„	„	„	CaCO ₃ + NaNO ₃	Orientierte Ausscheidung
2 „	„	„	„	YPO ₄ + ZrSiO ₄	Parallelverwachsung
2 „	„	verschieden	„	NaCl + BaO	—
2 „	„	„	„	CaSi ₂ MgSiO ₆ + AlAl ₂ MgSiO ₆	Lückenlose Mischbarkeit i. d. Pyroxengruppe. Augit
2 „	gleich	„ ²	verschieden	LiBr + AgCl	—
2 „	„	„ ²	„	NaBr + PbS	Orientierte Ausscheidung
2 „	„	„	„	ZnSnF ₄ F ₂ · 6H ₂ O + ZnMoF ₄ O ₂ · 6H ₂ O	Begrenzte Mischbarkeit
2 „	„	„	„	KMnO ₄ + KBF ₄	Mischbarkeit
3 „	verschieden	ähnlich	gleich	Li ₂ BeF ₄ + Zn ₂ SiO ₄	—
3 „	„	„	verschieden	BaSO ₄ + KBF ₄	Mischbarkeit

Eine besondere Gruppe isomorpher Substanzen bilden die von GOLDSCHMIDT³ untersuchten „Modellstrukturen“. Nach dem oben (Ziff. 78) Gesagten haben zwei Stoffe dann ähnliche Kristalleigenschaften, wenn sie gleichen chemischen Bautypus, gleichen Gittertypus und ähnliche Größen- und Polarisierungseigenschaften der Bausteine besitzen. Sind nun die Wertigkeiten der Bausteine der beiden Stoffe verschieden, so ist die Substanz, die sich aus den niedrigerwertigen Bausteinen zusammensetzt, gewissermaßen ein „verkleinertes“ bzw. abgeschwächtes Abbild der höherwertigen. Die Abschwächung macht sich insbesondere bei folgenden Eigenschaften geltend: Härte, Dichte, Brechungsindex, Löslichkeit, Schmelzpunkt. So wird insbesondere O durch F, S durch Cl, Si durch Be, Ba durch K oder Rb usw. ersetzt, um ein „Modell“ im Wertigkeitsmaßstab 1:2

¹ Der Ionen bzw. Atomrümpfe.

² Einfluß der Deformation auf die Atomabstände vgl. Ziff. 62.

³ V. M. GOLDSCHMIDT, Det Norske Vid. Akad. i Oslo Skr., Mat.-Nat. Kl. Nr. 8, S. 127. 1926; ZS. f. techn. Phys. Bd. 8, S. 251. 1927.

zu erhalten. In diesem Sinne ist BeF_2 das Modell von SiO_2 und hat mit diesem die außerordentliche Neigung zur Bildung von Gläsern gemein; die Fluorberyllate sind „Abbilder“ der Silikate. Tabelle 80 zeigt an einigen weiteren Beispielen die Übereinstimmung in den kristallographischen Eigenschaften und die Abschwächung der übrigen Eigenschaften beim Übergang vom „Original“ zum Modell.

Die Untersuchungen GOLDSCHMIDTS über die Modellstrukturen bieten u. a. die Möglichkeit, die Schwierigkeiten, die bei der Erforschung hochschmelzender, unlöslicher Stoffe, wie der Silikate, auftreten, dadurch zu umgehen, daß man statt ihrer ihre „Modelle“ untersucht und aus deren Bau auf den der „Originale“ schließt.

Tabelle 80. Eigenschaften von „Modellstrukturen“ nach V. M. GOLDSCHMIDT.

	LiF	MgO	CuCl	ZnS
Radien der Bausteine	{ 0,78 1,33	0,78 1,32	∞ 1,0 1,81	0,83 1,74
Valenzzahlen der Bausteine . . .	1	2	1	2
Gittertypus	NaCl	NaCl	D	D, W
Gitterkonstante	4,02	4,21	5,41	5,42
Brechungsindex n_D	1,391	1,737	1,973	2,37
Dichte	2,60	3,6	3,53	4,06
Löslichkeit Mol/l	0,1	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,15	$7 \cdot 10^{-5}$
Härte	∞ 3,3	6,5	2,5	4
Schmelzpunkt	840	2800	420	1800
	RbBF ₄	BaSO ₄	Li ₂ BeF ₄	Zn ₂ SiO ₄
Radien der Bausteine	{ 1,49 0,2 1,33	1,43 0,34 1,32	0,78 0,34 1,33	0,83 0,39 1,32
Valenzzahlen der Bausteine . . .	1, 3, 1	2, 6, 2	1, 2, 1	2, 4, 2
Kristallklasse	rhomb. bipy.		trigonal rhomboedr.	
Achsenabschnitte bzw. Gitterdimensionen	{ 0,8067 1 1,2948	0,8152 1 1,3136	$a = 13,2$ $c = 8,85$ $a/c = 1,49$	13,9 9,34 1,49
Brechungsindex n	—	—	∞ 1,3	1,70
Dichte	2,82	4,50	—	—
Löslichkeit	$3,5 \cdot 10^{-2}$	10^{-5}	leicht löslich	unlöslich
Härte	—	—	3,8	5,5
Schmelzpunkt	—	—	∞ 470	1510

82. Das Tatsachenmaterial über Mischkristalle bei Ionenverbindungen und diamantartigen Stoffen. Nachdem wir in den vorhergehenden Ziffern die theoretischen Bedingungen der Isomorphieerscheinungen besprochen haben, sollen in dieser und den folgenden Ziffern die speziellen Äußerungen der kristallchemischen Verwandtschaft, insbesondere die Mischkristallbildung (Abkürzung für Mischkristalle im folgenden: M.K.) und die orientierte Ausscheidung behandelt werden.

Zunächst ist die Frage zu beantworten, wie groß die in den vorhergehenden Ziffern erwähnte „Ähnlichkeit“ der Ionengrößen bzw. der Gitterabstände sein muß, damit M.K.-Bildung ermöglicht wird. Aus dem vorhandenen Material¹

¹ Vgl. Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, Berlin 1923–1932, Tab. 118; P. GROTH, Chemische Kristallographie; C. SANDONNINI, Gazz. chim. ital. Bd. 44, S. 290. 1914; R. J. HAVIGHURST, E. MACH jun. u. F. C. BLAKE, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 47, S. 29. 1925; E. REICHEL, Wiener Monatsh. Bd. 46, S. 355. 1925; T. BARTH u. G. LUNDE, ZS. f. phys. Chem. Bd. 122, S. 293. 1926; G. TAMMANN u. RUPPELT, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 197, S. 65. 1931; L. PASSERINI, Gazz. chim. ital. Bd. 62, S. 85. 1932.

über M.K.-Bildung bei Ionenverbindungen und diamantartigen Stoffen geht hervor, daß bei Zimmertemperatur vollständige M.K.-Bildung bei einer Gitterabstandsdifferenz bis zu etwa 6% möglich ist, unvollständige M.K.-Bildung (Mischungslücke) wurde bis zu einer Differenz von etwa 11% beobachtet. Bei Kristallisation aus dem Schmelzfluß ist die Toleranz weit größer; vollständige M.K.-Bildung ist in diesem Fall bei etwa 11% Abstandsdifferenz noch möglich, unvollständige M.K.-Bildung noch bei über 30% Abstandsdifferenz. Die beim Schmelzpunkt gebildeten M.K. zerfallen beim Abkühlen weitgehend, wenn ihre Gitterabstandsdifferenz zu groß ist; beim absoluten Nullpunkt ist völliger Zerfall aller M.K. zu erwarten¹. Die Entmischungstemperaturen sind z. B. am Auftreten von Trübungserscheinungen zu beobachten; sie wurden von TAMMANN und RUPPELT² für viele Salzpaare bestimmt.

Für die relative Differenz der Radien von sich isomorph vertretenden Ionen ist die Toleranz natürlich weit größer als für die Gitterabstände, da bei Variation eines Ions die absoluten Differenzen der Gitterabstände und der Ionenradien gemäß (41) gleich, die relativen Differenzen der Gitterabstände also weit kleiner sind als die der Ionenradien³. Z. B. ist der Radius von Sr^{++} um etwa 13% größer als der von Ca^{++} ; die Gitterabstände der Oxyde, Sulfide, Selenide und Telluride von Ca und Sr unterscheiden sich aber nur um 4,5 bis 7%.

Das außerordentlich reichhaltige Material über M.K.-Bildung kann hier nicht besprochen werden; es sollen lediglich einige neuere Arbeiten angeführt werden, die direkt an die in Ziff. 80 besprochenen Bedingungen zur M.K.-Bildung anknüpfen und zum Teil die Zielsetzung hatten, experimentelles Material für diese Bedingungen zu liefern.

Viele Stoffpaare werden schon seit langer Zeit als „isomorph“ bezeichnet, ohne daß versucht wurde, sie zu M.K. zu vereinigen. Man glaubte nicht an die Möglichkeit der M.K.-Bildung, da man für eine solche außer den physikalischen Bedingungen der Isomorphie auch chemische Analogie für notwendig hielt. Wie GRIMM⁴ und Mitarbeiter gezeigt haben, ist eine solche jedoch nicht notwendig, und bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen gelingt es, auch bei chemisch sehr verschiedenen Stoffen M.K. zu erzeugen. So wurden M.K. von BaSO_4 mit Permanganaten einwertiger Metalle durch Fällen von BaSO_4 aus Lösungen der Permanganate erzeugt⁵; die Mischkristallnatur dieser Stoffe wurde von G. WAGNER⁶ durch Röntgenanalyse nachgewiesen. Unter geeigneten Versuchsbedingungen ließen sich homogene Produkte von BaSO_4 mit 0 bis 80 Mol-% KMnO_4 erzeugen, also eine sehr weitgehende Mischbarkeit chemisch völlig verschiedener Stoffe nachweisen. Außer KMnO_4 bilden auch LiMnO_4 , NaMnO_4 , NH_4MnO_4 , RbMnO_4 nach Maßgabe ihrer Gitterabstandsähnlichkeit mit BaSO_4 M.K., nicht aber CsMnO_4 , das eine zu große Abstandsdifferenz aufweist, und AgMnO_4 , das in einem anderen Gitter kristallisiert⁷. In ähnlicher Weise wurde die M.K.-Bildung von BaSO_4 mit LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 , NH_4ClO_4 , KBF_4 , von CaCO_3 mit NaNO_3 , von BaCO_3 und KNO_3 nachgewiesen⁸. Ferner wurde

¹ H. G. GRIMM u. K. F. HERZFELD, ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 77. 1923.

² G. TAMMANN u. RUPPELT, l. c. (Zitat auf S. 1100).

³ PASSERINI (l. c.) gibt die Ionenradiendifferenz, bis zu welcher bei Oxyden zwei- und dreiwertiger Metalle vollständige Mischbarkeit bei Zimmertemperatur noch möglich ist, zu 12% an, die Differenz, bei welcher keine Mischbarkeit mehr erfolgt, zu 29% (bezogen auf den kleinsten Radius).

⁴ H. G. GRIMM, ZS. f. Elektrochem. Bd. 30, S. 476. 1924. DRP. 419664 (6. V. 1923).

⁵ H. G. GRIMM u. G. WAGNER, ZS. f. phys. Chem. Bd. 132, S. 131. 1928; M. ROSENBLATT, Dissert. Würzburg 1928; CL. PETERS, Dissert. Würzburg 1930.

⁶ G. WAGNER, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 2, S. 27. 1929.

⁷ CL. PETERS, Dissert. Würzburg 1930.

⁸ H. DÄHLMANN, Dissert. Würzburg 1930.

gezeigt, daß auch KHSO_4 , KMnO_4 aufnimmt¹; das HSO_4^- -Ion ist im Sinne des Verschiebungssatzes als Pseudo- ClO_4^- -Ion aufzufassen.

Von CHLOPIN und NIKITIN² wurde versucht, mit Hilfe von radioaktiven Stoffen Einblick in den inneren Aufbau derartiger Mischkristalle zu bekommen. Sie ließen KClO_4 , RbClO_4 , CsClO_4 , KMnO_4 aus Lösungen, die geringe Mengen von radioaktivem PbSO_4 oder RaSO_4 enthielten, auskristallisieren und fanden keinen Einbau der radioaktiven Stoffe in die Kristalle der Perchlorate und Permanganate, obgleich nach den GRIMMSchen Arbeiten und der Isomorphie zwischen BaSO_4 , PbSO_4 und RaSO_4 ein solcher zu erwarten war. CHLOPIN und NIKITIN schlossen daher, daß in diesen Systemen ein Einbau nur eintreten könne, wenn von dem einzubauenden Stoff genügend Material vorhanden ist, um ganze Gitterebenen zu bilden. In den obenerwähnten M.K. sollte demnach keine statistische Verteilung der Komponenten, sondern ein Aufbau aus elementaren Schichten vorliegen, wodurch sie eine Art Zwischenglied zwischen den eigentlichen M.K. und den Schichtkristallen bilden.

Zu einer ähnlichen Auffassung kommt STRANSKI³ auf Grund theoretischer Betrachtungen über das Kristallwachstum. Aus diesen Betrachtungen folgt, daß die Anlagerung der ersten Schicht eines aus einwertigen Ionen bestehenden Kristalls wie KMnO_4 an einen isomorphen aus zweiwertigen Ionen aufgebauten Kristall wie BaSO_4 schon unterhalb der Sättigungskonzentration möglich ist, während zur Anlagerung der zweiten Schicht eine gewisse Übersättigung erforderlich ist. STRANSKI stellt sich daher die BaSO_4 - KMnO_4 -M.K. und ähnliche Gebilde so vor, daß kleine BaSO_4 -Kriställchen von „einionigen Schichten“ von KMnO_4 umgeben und durch diese zum Makrokristall verbunden sind.

Aus einigen neueren Arbeiten geht hervor, daß nicht alle Stoffe, die den auf S. 1096 erwähnten Bedingungen genügen, M.K. bilden bzw. daß die experimentellen Schwierigkeiten, denen ein Versuch zur M.K.-Bildung begegnet, oft nicht ohne weiteres zu überwinden sind. So ergab sich bei dem Versuch, M.K. von NaJ und RbCl herzustellen⁴, daß diese beiden Salze weder aus Lösung noch aus dem Schmelzfluß nebeneinander zu erhalten sind, sondern daß sie sich zu dem „stabilen“ Salzpaar $\text{NaCl} + \text{RbJ}$ umlagern, bei dem wegen der großen Differenz der Gitterabstände die Bedingungen zur M.K.-Bildung nicht gegeben sind. Der Versuch, M.K. von PbS und NaBr herzustellen⁵, fiel negativ aus, da die beiden Substanzen in der Schmelze zwei sich nicht mischende Schichten bilden. In solchen Fällen läßt sich die kristallchemische Verwandtschaft vielfach durch orientierte Ausscheidung (s. Ziff. 86) nachweisen, wie an dem letztgenannten Beispiel von GRIMM und KÖSTERMANN⁶ gezeigt wurde.

Bei den Mineralien, besonders den Silikaten, liegen vielfach besonders komplizierte Isomorphiefälle vor. Ihre Deutung gelingt nach den in Ziff. 80 und 81 erwähnten Prinzipien, wenn man mit MACHATSCHKI⁷ annimmt, daß sich nicht nur gleichgeladene Ionen ähnlicher Größe, sondern auch verschieden stark geladene Ionen vertreten können, wenn ihre Größe ähnlich und ihr Ladungssinn

¹ H. STAUFFER, Dissert. Würzburg 1928.

² V. CHLOPIN u. B. NIKITIN, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 145, S. 137. 1929.

³ J. N. STRANSKI, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 142, S. 453. 1929; Bodenst.-Festband 1931, S. 230.

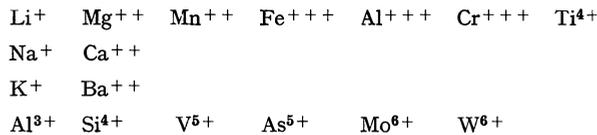
⁴ M. SCHELLMANN, Dissert. Würzburg 1928.

⁵ G. F. HÜTTIG u. E. MENZEL, ZS. f. anal. Chem. Bd. 68, S. 343. 1926.

⁶ H. G. GRIMM, ZS. f. Elektrochem. Bd. 30, S. 469. 1924; vgl. ferner L. ROYER, Bull. Soc. Min. France Bd. 51, S. 7. 1928; J. N. STRANSKI u. Z. C. MUTAFTSCHIEW, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 150, S. 135. 1930.

⁷ F. MACHATSCHKI, Centralbl. f. Min. 1928, S. 97; 1930 Abt. A., S. 89 u. 154.

gleich ist (vgl. auch Tab. 79). Man gelangt auf diese Weise zu „isomorphen Reihen“ wie:



usw. Der Valenzausgleich kann dann in verschiedener Weise erfolgen, wobei im allgemeinen auch der chemische Bautypus erhalten bleibt, etwa so, daß bei Ersatz von Si durch Al gleichzeitig Na durch Ca ersetzt wird. Dieser Fall liegt vor bei der Plagioklasreihe (Albit-Anorthit), worauf früher schon von ZAMBONINI¹ und von GRIMM² hingewiesen wurde (vgl. Tab. 79). In anderen Fällen wird durch Ersatz von O durch OH der Valenzausgleich erreicht, z. B. bei den Turmalinen³, für die MACHATSCHKI die Formel $\text{MM}'_9\text{B}_3\text{Si}_6\text{H}_x\text{O}_{31}$ gibt, wobei $\text{M} = \text{Na}, \text{Ca}$, $\text{M}' = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Al}$ bedeutet. Bei den Pyrochloren findet nach v. GAERTNER⁴ die Kompensation des Kationenaustausches ebenfalls durch gleichzeitigen Ersatz von O durch OH oder auch durch F statt. Durch diese Anschauungen über die Isomorphie bei Silikaten und anderen Mineralien, die in nahem Zusammenhang mit der in Ziff. 80 gebrachten Regel stehen, konnte die Konstitution vieler Mineralreihen aufgeklärt und viele früheren Angaben über die isomorphe Vertretbarkeit von Ionen sehr abweichender Größe, z. B. Al^{3+} und Ce^{3+} , Si^{4+} und Ti^{4+} , berichtigt werden.

83. Mischkristallbildung bei Molekülen mit Atombindung. Mit der M.K.-Bildung bei derartigen Systemen begann man sich erst in den letzten Jahren zu beschäftigen. Aus früherer Zeit liegen nur einige Einzelbeobachtungen, insbesondere von GROTH und seinen Schülern⁵ sowie von VILLIGER⁶ vor, außerdem ein unter anderen Gesichtspunkten zusammengekommenes Material über Erstarrungsdiagramme organischer Verbindungen⁷, bei welchen gelegentlich, insbesondere bei Stoffen $\text{X}-\text{F}$, $\text{X}-\text{Cl}$, $\text{X}-\text{Br}$, XJ , auch M.K. gefunden wurden. Ferner liegen noch einige Beobachtungen von CIAMICIAN, GARELLI und BRUNI⁸ vor, die aus Gefrierpunktsanomalien auf M.K.-Bildung schlossen. Dabei ergab sich die wichtige Regel, daß zyklische Stoffe „gleicher Ordnung“, d. h. mit gleichviel gleich angeordneten Ringen, miteinander M.K. bilden. Z. B. bildet Naph-

thalin  M.K. mit Inden , Cumaron , Indol , Chino-

lin , Isochinolin  usw.

An Hand des Hydridverschiebungssatzes ließen sich eine Anzahl bekannter kristallchemischer Verwandtschaftsbeziehungen auf eine gemeinsame Ursache zurückführen⁹, so die Isomorphie von NH_4^+ - und Rb^+ -Salzen, von OH_3^+ - und NH_4^+ -Verbindungen, die „morphotropische“ Ähnlichkeit von CH_3 und Cl , die

¹ F. ZAMBONINI, Rend. Acc. Lincei Bd. 31, S. 295. 1922.

² H. G. GRIMM, ZS. f. Elektrochem. Bd. 30, S. 468. 1924.

³ F. MACHATSCHKI, ZS. f. Krist. Bd. 70, S. 211. 1929.

⁴ H. R. v. GAERTNER, N. Jahrb. f. Min. (A) Beilage-Bd. 61, S. 1 (1930).

⁵ Z. B.: H. MIELEITNER, ZS. f. Krist. Bd. 55, S. 631. 1920.

⁶ V. VILLIGER u. KOPETSCHNI, Chem. Ber. Bd. 45, S. 2916. 1912; V. VILLIGER, ebenda Bd. 61, S. 2596. 1928.

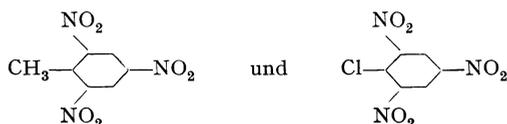
⁷ Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL 1923—1932, Tab. Nr. 122.

⁸ G. BRUNI, Feste Lösungen und Isomorphismus, S. 55. Leipzig 1908.

⁹ H. G. GRIMM, ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 474. 1925.

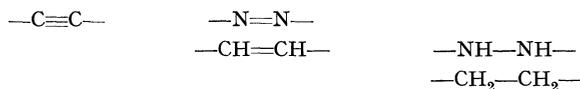
M.K.-Bildung von HCl, HBr, HJ mit H_2S^1 . Neuerdings wurde auch die M.K.-Bildung zwischen HCl, HBr und HJ untereinander von GRIMM und NÄGLER² nachgewiesen. Röntgenographisch wurde von VEGARD³ bei dem isosteren Substanzpaar CO_2 und N_2O lückenlose M.K.-Bildung festgestellt.

Alle diese Beispiele erfüllen die in Ziff. 80 erwähnten Bedingungen des gleichen Bautypus, gleichen Gittertypus und ähnlicher Gitterabstände. Beim Bautypus ist dabei zu berücksichtigen, daß im Sinne des Hydridverschiebungssatzes die H-Atome nicht eigens zu rechnen sind, da sie in die Elektronenhülle der mit ihnen verbundenen Atome einbezogen sind (vgl. S. 1087). Es war daher zu erwarten, daß allgemein bei Atommolekülen die gleichen Bedingungen für M.K.-Bildung gelten wie bei Ionen- und diamantartigen Verbindungen, und daß insbesondere Variation nach dem Hydridverschiebungssatz und der von ihm abgeleiteten Systematik zu isomorphen Substanzen führe. Die Prüfung dieser Forderungen durch GRIMM, GÜNTHER und TITUS⁴ an dem in der Literatur vorhandenen und an systematisch untersuchtem neuem Material ergab, daß tatsächlich in vielen Fällen die Gruppen $-F$, $-OH$, $-NH_2$, $-CH_3$, $-Cl$ sich isomorph ersetzen können, ebenso die Gruppen $-O-$, $-NH-$, $-CH_2-$ ⁵ und die Gruppen $-N=$, $-CH=$ ⁵. M.K.-Bildung tritt in diesen Fällen *immer* ein, wenn Ähnlichkeit der kristallographischen Verhältnisse vorliegt. Das ist jedoch durchaus nicht in allen Fällen der Fall; häufig sind die kristallographischen Eigenschaften der durch obige Gruppen unterschiedenen Substanzen verschieden; dann bleibt auch die M.K.-Bildung aus. Ein besonders interessanter Fall ist z. B. das Paar



die entsprechend ihrer geringen kristallographischen Ähnlichkeit (Tab. 81) nicht M.K., sondern eine Verbindung bilden, während die Molekülverbindungen dieser beiden Stoffe mit Naphthalin kristallographisch sehr ähnlich sind und eine lückenlose Reihe von M.K. bilden.

Eine weitere Anzahl von Gruppen, die sich isomorph vertreten können, ist leicht aus dem Hydridverschiebungssatz abzuleiten. Es handelt sich um die Gruppen



von welchen nicht nur die untereinanderstehenden, wie der Hydridverschiebungssatz direkt erwarten läßt, sondern auch z. B. $-C\equiv C-$ und $-CH=CH-$; $-CH=CH-$ und $-CH_2-CH_2-$ sich isomorph vertreten können⁶.

Ein interessantes Beispiel hierzu bilden Bernsteinsäure und Maleinsäure bzw. Fumarsäure und ihre Derivate. Die Säuren kristallisieren zwar im gleichen System, aber mit stark verschiedenen Parametern und Winkeln (Tab. 81); sie bilden Eutektika. Die Anhydride sind kristallographisch sehr ähnlich und bilden

¹ L. S. BAGSTER, Journ. chem. soc. Bd. 99, S. 1218. 1914; G. BAUME u. N. GEORGITSES, C. R. Bd. 154, S. 651. 1912; Journ. chim. phys. Bd. 12, S. 250. 1914.

² H. G. GRIMM u. J. NÄGLER, unveröffentlicht.

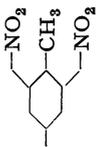
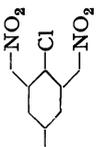
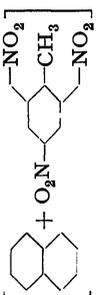
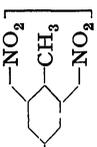
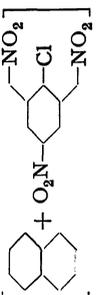
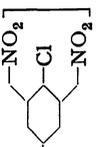
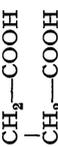
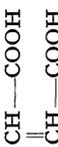
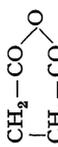
³ L. VEGARD, Naturwissensch. Bd. 19, S. 443. 1931; ZS. f. Phys. Bd. 71, S. 465. 1931.

⁴ H. G. GRIMM, M. GÜNTHER u. H. TITUS, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 14, S. 169. 1931.

⁵ Für die isomorphe Vertretbarkeit dieser Gruppen gibt schon BRUNI eine Reihe von Beispielen an (Sammlung AHRENS, Bd. VI, S. 457. 1904).

⁶ F. GARELLI u. F. CALZOLARI, Gazz. chim. ital. Bd. 29 II, S. 258. 1899; P. PASCAL u. L. NORMAND, Bull. soc. chim. Belg. (4) Bd. 13, S. 151. 1913.

Tabelle 81. Zusammenhang zwischen kristallographischen Daten und Mischkristallbildung bei organischen Stoffen.

Substanz	Molvolumen	Kristallklasse	Topische Parameter bzw. Achsenabschnitte und Winkel	Schmelzdiagramm
 Trinitro- toluol	137,27	Rhombisch Monoklin prism. pseudorhomb.	$\chi = 4,004$, $\psi = 6,465$, $\omega = 5,303$ $a : b : c = 1,6405 : 1 : 0,6194$ $\beta = 89^\circ 29'$	} Molekül- verbindung
 Trinitro- chlorbenzol = Pikryl- chlorid	137,74	Monoklin prism.	$a : b : c = 1,8334 : 1 : 0,8116$ $\beta = 102^\circ 51'$	
 + 	—	Triklin pinak.	$\alpha = 99^\circ 16'$ $\beta = 94^\circ 35'$ $\gamma = 85^\circ 35'$	} Lückenlose M.K.-Reihe
 + 	—	„ „	$\alpha = 100^\circ 59'$ $\beta = 93^\circ 54'$ $\gamma = 85^\circ 28'$	
 Bernsteinsäure	74,8	„ „	$\chi = 3,413$, $\psi = 5,940$, $\omega = 5,097$, $\beta = 133^\circ 37'$	} Eutektikum
 Maleinsäure	—	„ „	$\chi = 3,977$, $\psi = 5,384$, $\omega = 3,783$, $\beta = 117^\circ 7'$	
 Bernsteinsäure- anhydrid	66,54	Rhomb. bipyram.	$\chi = 3,711$, $\psi = 6,242$, $\omega = 2,873$	} Lückenlose M.K.-Reihe
 Maleinsäure- anhydrid	64,5	„ „	$\chi = 3,814$, $\psi = 5,952$, $\omega = 2,854$	

M.K. Auch die Ester und Amide, deren kristallographische Daten nicht bekannt sind, bilden M.K.¹

BRUNI² hatte an verschiedenen derartigen Systemen die interessante Beobachtung gemacht, daß die gesättigte Verbindung nur mit der trans-Verbindung, nicht aber mit der cis-Verbindung M.K. gibt, z. B. Stearinsäure nur mit Elaidinsäure, nicht mit Ölsäure usw. Er schloß daraus, daß auch bei gesättigten Verbindungen die trans-Konfiguration bevorzugt sei. Die Versuche von VISEUR an Derivaten der Bernstein-, Fumar- und Maleinsäure bestätigten jedoch diesen Befund nicht völlig. So wurde u. a. gefunden, daß die Diäthylester und ebenso die Diamide, von Fumar- und Maleinsäure sowohl untereinander als mit den entsprechenden Derivaten von Bernsteinsäure lückenlos M.K.-Reihen bilden.

84. Isodimorphie. Isodimorphie liegt vor, wenn zwei Substanzen von an sich verschiedenem Gittertypus M.K. bilden. Dieser Fall bildet insofern keine Ausnahme von den in Ziff. 80 besprochenen M.K.-Bedingungen, als in dem M.K. natürlich beide Substanzen den gleichen Gittertypus besitzen. Da eine und dieselbe Substanz in verschiedenen Gittertypen auftreten kann, so besteht auch die Möglichkeit, daß im M.K. eine an sich instabile Form auftritt und stabilisiert wird. Z. B. wird durch M.K.-Bildung mit RbCl die erst bei höherer Temperatur beständige NaCl-Modifikation des CsCl bei Zimmertemperatur stabilisiert³. Ebenso tritt in CsCl-reichen M.K. RbCl in einer unter normalen Bedingungen⁴ nicht stabilen Modifikation vom CsCl-Gitter auf; das Gitter wird ihm vom CsCl „aufgezwungen“.

Besonders interessant sind die Fälle, wo einem Stoff nicht nur ein anderer Gittertypus, sondern auch eine andere Bindungsart aufgezwungen wird. Das bekannteste Beispiel hierfür ist das von BARTH und LUNDE⁵ untersuchte Paar AgBr—AgJ. AgBr baut bis 75 Mol-% AgJ ein; in diesen M.K. liegt AgJ als Ionenverbindung vor, und aus dem Gang der Gitterabstände ließ sich der Ionenabstand des Salzes AgJ vom NaCl-Typus extrapolieren. Umgekehrt baut AgJ bis etwa 10% AgBr ein; in diesen M.K. vom D- oder W-Typus dürfte AgBr als Atomverbindung vorliegen.

85. Die Atomanordnung in Mischkristallen. Resistenzgrenzen. Über die Frage der Atomanordnung in Mischkristallen hat in den letzten Jahren eine lebhaft diskutierte Diskussion stattgefunden. TAMMANN⁶ hatte an zahlreichen Metalllegierungen wie Cu—Au, Ni—Pt, Si—Fe usw. sowie an den Salzpaaren NaCl—AgCl, NaNO₃—AgNO₃ die Beobachtung gemacht, daß die Mischkristalle, wenn sie genügend lange Zeit getempert, d. h. auf Temperaturen wenig unterhalb des Schmelzpunkts erhitzt wurden, ein eigenartiges Verhalten gegen Reagenzien zeigen, die mit der einen „unedlen“ Komponente des Mischkristalls reagieren, während sie die andere nicht anzugreifen vermögen. Er fand nämlich, daß die Mischkristalle mit hohem Gehalt der edlen Komponente von den Reagenzien überhaupt nicht angegriffen werden, daß bei einer bestimmten Zusammensetzung der Mischkristalle sich eine scharfe Grenze zeigt, bei deren Überschreitung die unedle Komponente zum Teil und nach Überschreitung einer oberen Resistenz-

¹ G. VISEUR, Bull. soc. chim. Belg. Bd. 35, S. 426. 1926.

² G. BRUNI, Sammlung Ahrens Bd. VI, S. 461. 1901.

³ R. J. HAVIGHURST, E. MACH jr. u. F. C. BLAKE, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 47, S. 29. 1925.

⁴ Diese Modifikation wird wahrscheinlich auch durch Einwirkung hoher Drucke erhalten; vgl. P. BRIDGMAN, ZS. f. Krist. Bd. 67, S. 363. 1928; L. PAULING, ebenda Bd. 69, S. 35. 1928.

⁵ T. BARTH u. G. LUNDE, ZS. f. phys. Chem. Bd. 122, S. 293. 1926.

⁶ G. TAMMANN, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 107, S. 1. 1919; Ann. d. Phys. (4) Bd. 75, S. 212. 1924.

grenze vollständig reagieren. Ferner fand er, daß die Resistenzgrenzen der von ihm untersuchten kubischen Mischkristalle, je nach der Natur des untersuchten Systems und der angewandten Reagenzien, bei Molenbrüchen von $\frac{1}{8}$, $\frac{2}{8}$, $\frac{4}{8}$, $\frac{6}{8}$ der unedlen Komponente liegen („ $\frac{n}{8}$ -Molgesetz“). TAMMANN deutete diese Erscheinungen sowie analoge Beobachtungen am elektrochemischen Verhalten durch die Annahme einer völlig regelmäßigen Anordnung der Atome der Komponenten in den Gitterpunkten der Mischkristalle, die durch das Tempern erzeugt werden soll und die er als „normale Verteilung“ bezeichnet.

Sowohl gegen die TAMMANNschen Versuche wie gegen die daraus gezogenen Folgerungen wurden von verschiedenen Seiten theoretische und experimentelle Einwände erhoben. Ohne auf die Einzelheiten dieser Arbeiten einzugehen, bringen wir im folgenden eine kurze Zusammenfassung ihrer Ergebnisse und verweisen im übrigen auf die in den Fußnoten zitierte Originalliteratur.

α) Mischkristalle zeigen gegenüber Reagenzien, die nur mit der einen Komponente des Mischkristalls zu reagieren vermögen, die Erscheinung der Resistenzgrenzen. Die Tatsachen¹ sprechen jedoch gegen die TAMMANNsche Annahme, daß — genügend langes Tempern der M.K. vorausgesetzt — die Resistenzgrenzen absolut scharf sind und bei bestimmten aus gittergeometrischen Überlegungen ableitbaren Molenbrüchen liegen.

β) Statistische Betrachtungen² ergeben, daß das Auftreten von Resistenzgrenzen nicht an die Bedingung regelmäßiger Atomanordnungen gebunden ist, sondern auch mit der Annahme statistisch homogener Verteilung verträglich ist.

γ) Bei Ionenverbindungen sprechen die röntgenographischen Befunde³ sowie thermodynamische Gründe⁴ gegen das Vorliegen regelmäßiger Atomanordnungen in Mischkristallen.

δ) Bei Metallegierungen, die lückenlose Mischbarkeit aufweisen, treten nur ausnahmsweise regelmäßige Anordnungen auf⁵; sie weichen aber vielfach von den TAMMANNschen „normalen Verteilungen“ ab, und viele Gründe sprechen dafür, die betreffenden Phasen als *Verbindungen* und *nicht als Mischkristalle* aufzufassen (vgl. Ziff. 36).

ϵ) Die Atomanordnung in gut homogenisierten Mischkristallen entspricht demnach mit großer Wahrscheinlichkeit einer statistisch homogenen Verteilung.

86. Orientierte Ausscheidung (Parallelverwachsung). Die Erscheinung der orientierten Ausscheidung oder Parallelverwachsung zweier Kristalle tritt schon bei viel geringerer kristallographischer Ähnlichkeit auf als die Schicht- oder Mischkristallbildung. Aus systematischen Untersuchungen von BARKER⁶ geht hervor, daß orientierte Ausscheidung noch bei einer Gitterabstandsdifferenz von 24% stattfinden kann. Neuerdings zeigte ROYER⁷, daß orientierte Ausscheidung

¹ M. LE BLANC u. A. RÖSSLER, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 143, S. 1. 1925; Entgegnung von G. TAMMANN, ebenda S. 76; M. LE BLANC u. J. QUENSTÄDT, ZS. f. phys. Chem. (A) Bd. 150, S. 321. 1930; M. LE BLANC, K. RICHTER u. E. SCHIEBOLD, Ann. d. Phys. (4) Bd. 86, S. 929. 1928; (5) Bd. 1, S. 318. 1929; Entgegnungen von G. TAMMANN, ebenda S. 309 u. 321; M. LE BLANC u. W. ERLER, ebenda (5) Bd. 16, S. 321. 1933.

² G. MASING, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 118, S. 293. 1921; Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. Bd. 5, S. 156. 1926/27; G. BORELIUS, Ann. d. Phys. (4) Bd. 74, S. 216. 1924; R. GLOCKER, ebenda (5) Bd. 14, S. 40. 1932; R. GLOCKER u. U. DEHLINGER, ebenda Bd. 16, S. 100. 1933.

³ B. H. BROOMÉ, ZS. f. angew. Chem. Bd. 143, S. 60. 1925; vgl. auch M. v. LAUE, Ann. d. Phys. (4) Bd. 78, S. 167. 1925; F. OBERLIES, ebenda Bd. 87, S. 238. 1928; M. LE BLANC u. J. QUENSTÄDT, l. c.

⁴ K. F. HERZFELD, ZS. f. Phys. Bd. 16, S. 98. 1923.

⁵ M. LE BLANC, K. RICHTER u. E. SCHIEBOLD, l. c.; M. LE BLANC u. W. ERLER, l. c.

⁶ TH. V. BARKER, ZS. f. Krist. Bd. 45, S. 1. 1908.

⁷ M. L. ROYER, Bull. Soc. Franç. Mineral. Bd. 51, S. 7. 1928.

bereits auftritt, wenn die Analogie der betreffenden Kristalle sich auf je *eine* Netzebene beschränkt. Nach ROYER sind notwendige und hinreichende Bedingungen für orientierte Ausscheidung:

a) Die Existenz von Netzebenen in beiden Gittern, die in bezug auf Bau und Dimensionen analog sind; die Toleranz in bezug auf die Dimensionen kann bis zu 15%¹ betragen.

b) Es muß eine Anordnung möglich sein, in welcher die Ionen des aufwachsenden Kristalls nur mit entgegengesetzt geladenen Ionen des Unterlagekristalls in Kontakt kommen.

c) Die Bindungsart in beiden Kristallen muß analog sein.

Diese Bedingungen zeigen, daß orientierte Ausscheidung viel verbreiteter sein muß als Mischkristallbildung. Sie umfassen alle Fälle von im engeren Sinne isomorphen Verbindungen; sie beschränken aber die Analogieforderung auf zwei Dimensionen. ROYER hat für diese Sätze viele neue Beispiele erbracht, aus denen hervorgeht, daß orientierte Ausscheidung bereits bei ganz zufälliger Ähnlichkeit zweier Netzebenen auftritt. Von den zahlreichen Beispielen sollen hier nur einige besonders typische Fälle besprochen werden.

Eine Anzahl von Alkalihalogeniden scheidet sich orientiert mit der Oktaederfläche (111) auf der (001)-Spaltfläche des Glimmers aus, wie früher schon FRANKENHEIM² beobachtet hatte. Die gemeinsame Schnittfigur ist ein gleichseitiges Dreieck, dessen eine Seite der Schnittlinie von (001) und (010) des Glimmers parallel geht. Nun besitzt die Spaltfläche des Glimmers nahezu hexagonale Symmetrie, die Punktanordnung z. B. der K⁺-Ionen im Muskovit³ ist durch Abb. 62a gegeben. Abb. 62b zeigt die Anordnung auf einer (111)-Fläche eines kubischen Salzes vom NaCl- oder CsCl-Typus, die völlig mit der des Glimmers zusammenfällt. Die größte Gitterabstandsähnlichkeit besteht zwischen Glimmer und NH₄J, dessen Orientierung tatsächlich am ausgeprägtesten ist. Die Grenze deutlicher Orientierung liegt bei etwa 15% Gitterabstandsdifferenz. In den Richtungen senkrecht zu den gemeinsamen Netzebenen besteht keinerlei Ähnlichkeit der Dimensionen, die orientierte Ausscheidung beruht also lediglich auf der zweidimensionalen Ähnlichkeit.

NH₄Br kristallisiert im CsCl-Gitter; die Kante des Elementarwürfels, also die Entfernung NH₄⁺—NH₄⁺ bzw. Br⁻—Br⁻, entspricht genau der halben Flächendiagonale des NaCl-Elementarwürfels, also der kürzesten Entfernung Na⁺—Na⁺ bzw. Cl⁻—Cl⁻ (Abb. 62c, d). Die (100)-Ebenen beider Salze sind daher identisch, wenn man sie um 45° gegeneinander verdreht und beim NaCl-Gitter nur die Ionen eines Ladungssinns berücksichtigt. Tatsächlich scheidet sich sowohl NH₄Br auf NaCl als NaCl auf NH₄Br in der durch diese Netzebenenanalogie gegebenen Weise aus: (100) auf (100) um 45° verdreht. Es besteht eine ähnliche Beziehung zwischen den um 90° gegeneinander verdrehten (110)-Ebenen beider Stoffe. Auch diese Art der orientierten Ausscheidung wurde beobachtet, auf anderen Flächen als (100) und (110) trat jedoch keine Orientierung auf, da eine Analogie anderer Netzebenen geometrisch nicht möglich ist.

Die Bedeutung der Bedingung b) erkennt man am Beispiel MgO—NaBr. Beide Stoffe kristallisieren im NaCl-Gitter; die Flächendiagonale des MgO-Würfels ent-

¹ C. A. SLOAT u. A. W. C. MENZIES (Journ. phys. chem. Bd. 35, S. 2005. 1932) geben als Grenze der Gitterdimensionen, bei welchen noch orientierte Ausscheidung erfolgt, 25% an.

² L. FRANKENHEIM, Pogg. Ann. Bd. 37, S. 516. 1836. Neuere Beobachtungen über diese Orientierung vgl. P. GAUBERT, C. R. Bd. 178, S. 856. 1924.

³ CH. MAUGUIN, C. R. Bd. 185, S. 288. 1927; Bd. 186, S. 879, 1131. 1928; L. PAULING, Proc. Nat. Acad. Sci. USA. Bd. 16, S. 123. 1930; W. W. JACKSON, und J. WEST, ZS. f. Krist. Bd. 76, S. 211. 1930.

spricht genau der Würfelkante des NaBr. Es wäre also eine analoge Verwachsung möglich wie im Falle NaCl—NH₄Br. Eine Orientierung wird jedoch nicht beobachtet; der Grund dafür ist zweifellos darin zu sehen, daß bei einer solchen Verwachsung zum Teil negativ geladene Ionen auf negative, positive auf positive Ionen zu liegen kämen, wie der Vergleich von Abb. 62e und f zeigt.

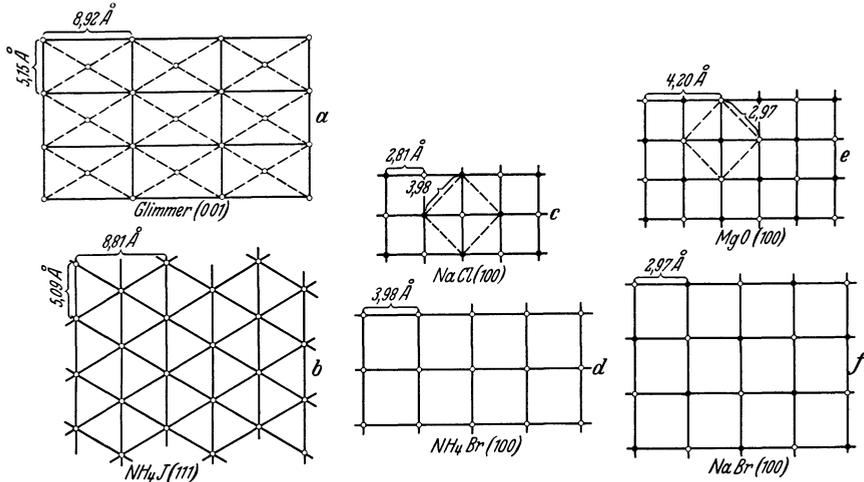


Abb. 62a bis f. Zweidimensionale Gitterähnlichkeit als Bedingung orientierter Ausscheidung (nach ROYER).

Die Bedingung c) ist a priori plausibel. ROYER erbrachte überdies den Nachweis für die Notwendigkeit dieser Forderung, durch Versuche KJ auf Diamant (111), NaBr auf Antimon (111), Hexamethyltetramin auf KJ oder Glimmer, SnJ₄ auf KCl oder Glimmer orientiert abzuschneiden. Diese Versuche mißlingen, obwohl die geometrischen Bedingungen streng erfüllt waren. Im Gegensatz zu Forderung c) stehen jedoch einige Ergebnisse von SLOAT und MENZIES¹, welche NH₄Br und CsCl auf metallischem Silber orientiert ausschneiden konnten.

Weiter haben SLOAT und MENZIES gezeigt, daß bei Alkalihalogeniden noch eine weitere Bedingung für das Zustandekommen orientierter Ausscheidung gilt:

d) Die Radienquotienten der Ionen, aus denen sich der Kristall aufbaut, dürfen nicht zu verschieden sein.

Z. B. orientiert sich KJ auf NaCl, dagegen nicht RbCl und RbBr, obgleich die Gitterabstandsdifferenzen dieser Salze gegen NaCl kleiner sind als die von KJ:

	KJ	RbCl	RbBr	NaCl
Gitterabstandsdifferenz gegen NaCl in Å	0,72	0,46	0,62	—
Radienquotient r_a/r_k	1,62	1,22	1,32	1,90
Orientierte Ausscheidung auf NaCl	+	—	—	

SPANGENBERG und NEUHAUS² haben die in der Natur vorkommenden gesetzmäßigen Verwachsungen von Mineralien³ einer Prüfung vom Standpunkt der oben gegebenen Regeln unterzogen. Es zeigte sich dabei, daß in manchen Fällen dreidimensionale, in den meisten Fällen aber zweidimensionale Strukturanalogien vorliegen. In vielen derartigen Verwachsungen besitzen die beiden Mineralien

¹ C. A. SLOAT u. A. W. C. MENZIES, Journ. phys. chem. Bd. 35, S. 2005. 1932.

² K. SPANGENBERG u. A. NEUHAUS, Chemie der Erde Bd. 5, S. 479. 1930.

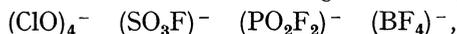
³ Das Material über derartige Verwachsungen ist von O. MÜGGE (N. Jahrb. f. Miner. Bd. 16, S. 465. 1903) zusammengestellt worden.

eine gemeinsame Netzebene (Simultanebene), z. B. von S- oder O-Atomen, in anderen Fällen grenzen zwei Netzebenen, die den beiden Mineralien getrennt angehören, und die die obigen Bedingungen erfüllen, aneinander. Auch einige Fälle von gesetzmäßigen Verwachsungen, die auf nur eindimensionaler Analogie beruhen, kommen in der Natur vor; in diesen Fällen haben die beiden Mineralien nur je eine Zonenachse gemeinsam.

Von der orientierten Ausscheidung oder Parallelverwachsung ist zu unterscheiden die Schichtkristallbildung (zonale Verwachsung), für die offenbar dreidimensionale Ähnlichkeit der Strukturen und sehr nahe Übereinstimmung der Gitterabstände Bedingung ist. Schichtkristalle bilden z. B. Aluminium- und Chromalaun, ferner die Sulfate mit 7 H₂O von Mg, Zn, Co, Ni sowie KBr und RbCl u. a. BARKER¹ konnte Schichtkristallbildung nur bis zu einer Gitterabstandsdifferenz von 1,7% beobachten; die Bedingungen für Schichtkristallbildung scheinen daher weit strenger zu sein als die für Mischkristallbildung und orientierte Ausscheidung.

87. Anomale Mischkristalle. Bei einer Reihe von M.K. scheint die Forderung des gleichen Bautypus nicht erfüllt zu sein. Diese Fälle sollen vorläufig mit A. JOHNSEN² als „anomale Mischkristalle“ zusammengefaßt werden, obgleich bereits einige Gesetzmäßigkeiten über diese Systeme zu erkennen sind. Es besteht kein Zweifel, daß bei eingehenderem Studium dieser Stoffe sich weitere Gesetzmäßigkeiten herausstellen werden; es wird dann die Forderung des gleichen chemischen Bautypus in geeigneter Weise zu erweitern sein, so daß die „normalen“ M.K. mit gleichem chemischem Bautypus als Spezialfall erscheinen werden.

Eine „anomale Isomorphie“, die aber der normalen sehr nahesteht, liegt z. B. in vielen Reihen von Fluor-Oxyverbindungen³ vor. Die Beobachtungen über derartige Isomorphien führen bis auf MARIIGNAC⁴ zurück, der schon um das Jahr 1860 die Isomorphie von Verbindungen der Ionen (SnF₆)⁻, (NbF₅O)⁻, (MoF₄O₂)⁻ erkannte. Die einfachsten derartigen Reihen, wie



wurden in neuester Zeit sehr gründlich untersucht⁵, dabei wurden vielfach M.K.-Bildung, Struktur analogien usw. festgestellt. Röntgenographisch wurde das Paar (NH₄)₃[FeF₆] und (NH₄)₃[MoF₃O₃]⁶ untersucht, ferner die analogen Fälle [Co(NH₃)₆]X₃, [Co(NH₃)₅H₂O]X₃ und [Co(NH₃)₄(H₂O)₂]X₃⁷, (NH₄)₃[VF₆] und Tl₂[VF₅H₂O], (NH₄)₃[CrF₆] und Rb₂[CrF₅H₂O]⁸. In allen diesen Fällen wurde für die AX_nY_{6-n}-Gruppe die gleiche Symmetrie festgestellt wie für die AX₆-Gruppe. Es muß also statistische Verteilung der X- und Y-Gruppen vorliegen, was von GOLDSCHMIDT⁹ als „innere Mischkristallbildung“ bezeichnet wurde. Nach neueren Arbeiten von BARTH und POSNJAK¹⁰ ist die Besetzung gleich-

¹ TH. V. BARKER, ZS. f. Krist. Bd. 45, S. 1. 1908.

² A. JOHNSEN, N. Jahrb. f. Min. Bd. 2, S. 93. 1903.

³ Vgl. die zusammenfassende Studie von H. SEIFERT, ZS. f. Krist. Bd. 81, S. 396. 1932.

⁴ CH. DE MARIIGNAC, zitiert nach P. GROTH, Chem. Kristallogr. I, S. 585.

⁵ W. LANGE, Dissert. Berlin 1923; Chem. Ber. Bd. 59, S. 2107. 1926; Bd. 60, S. 962. 1927; Bd. 62, S. 786. 1929; E. WILKE-DÖRFURT u. G. BALZ, ebenda Bd. 60, S. 115. 1927; ZS. f. anorg. Chem. Bd. 155, S. 327. 1926; Bd. 159, S. 121. 1927; Bd. 185, S. 417. 1930.

⁶ L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 46, S. 2738. 1924.

⁷ O. HASSEL, Norsk Geol. Tidsskr. Bd. 9, S. 33. 1927; Bd. 10, S. 92. 1928; G. NATTA, Gazz. chim. ital. Bd. 58, S. 619. 1928; O. HASSEL u. J. RICHTER-SALVESEN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 128, S. 345. 1927.

⁸ L. PASSERINI u. R. PIRANI, Gazz. chim. ital. Bd. 62, S. 279, 289. 1932.

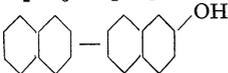
⁹ V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. d. Miner., Krist. u. Petrogr. Bd. 15 II, S. 122. 1931.

¹⁰ T. F. W. BARTH u. E. POSNJAK, Journ. Washington Acad. Bd. 21, S. 255. 1931; ZS. f. Krist. Bd. 82, S. 325. 1932.

wertiger Gitterpunkte durch ungleichwertige Atome eine häufiger vorkommende Erscheinung. Z. B. besitzt $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ eine NaCl-Struktur, in der die Hälfte der Gitterpunkte von Li- und Fe-Atomen in statistischer Verteilung besetzt sind. In vielen Spinellstrukturen, z. B. im MgFe_2O_4 , sollen die 8 zweiwertigen Kationen und die Hälfte der 16 dreiwertigen Kationen gleichwertige Gitterpunkte besetzen; die Formel wäre also richtiger $\text{Fe}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}_4$ zu schreiben.

In Tabelle 82 sind ferner einige der am besten untersuchten Beispiele anomaler M.K. aufgeführt, deren chemische Bautypen weit geringere Ähnlichkeit zeigen als die soeben erwähnten Fälle. Wie aus der Tabelle hervorgeht, läßt sich der größte Teil der angeführten Beispiele zu einer Gruppe zusammenfassen, die auf die Formel $\text{MX}_n - \text{M}'\text{X}_{n+1}$ gebracht werden kann, d. h. es

Tabelle 82. Anomale Mischkristalle¹.

Substanzen	Mischbarkeit	Temperatur der Herstellung bzw. Untersuchung	Untersuchungsmethode	Autor
$\text{CuCl} - \text{CdCl}_2$	100%	Schmelze 242° 214°	Thermoanalyse	G. HERRMANN
$\text{CuJ} - \text{CdJ}_2$	100%			
$\text{CuBr} - \text{CdBr}_2$	Mischungslücke			
$\text{CuCl} - \text{ZnCl}_2$	M.L. 18–95% ZnCl_2			
$\text{ZnCl}_2 - \text{FeCl}_3$	„ 7–87% FeCl_3			
$\text{LiF} - \text{MgF}_2$	0–75% MgF_2	Schmelze (Untersuch. bei Zimmertemp.)	Thermoanalyse Röntgenogr.	TACCHINI BRUNI u. LEVI ²
$\text{CaF}_2 - \text{YF}_3$	0–40% YF_3	desgl.	Thermoanalyse Mikroskopie Röntgenogr.	TH. VOGT ³ V. M. GOLDSCHMIDT ⁴
$\text{CaF}_2 - \text{CeF}_3$	0–56% CeF_3	„	Thermoanalyse Mikroskopie	TAMMANN ⁵
$\text{MX}_2 - \text{M}'\text{X}_3$ M = Ca, Sr, Ba, Pb M' = Ce, Y, La, Pr, Nd		Schmelze u. Zimmertemp. (Lösung)	Thermoanalyse Mikroskopie Röntgenanalyse	ZAMBONINI ⁶
$\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$	0–80 Mol.-% Al_2O_3	Schmelze (Untersuch. bei Zimmertemp.)	Optisch Röntgenogr.	RINNE ⁷
$\text{NH}_4\text{Cl} - \text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0–7,5% $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Zimmertemp. (Lösungen)	Optisch Röntgenogr.	NEUHAUS ⁸
$\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0–19% $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
$\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0–14% $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
$\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$	100%	Schmelze	Thermoanalyse	AMADORI
$\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$	100%			
	100%	„	„	VIGNON, RUDOLFI, CROMPTON

¹ Das Material zu dieser Tabelle entstammt, soweit es sich um thermoanalytische Untersuchungen handelt, größtenteils dem LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tab. Nr. 118.

² G. BRUNI u. G. R. LEVI, Lincei Rend. (5) Bd. 33, S. 377. 1924.

³ TH. VOGT, N. Jahrb. f. Min. Bd. 2, S. 9. 1914.

⁴ V. M. GOLDSCHMIDT, Det Norske Vid. Akad. i Oslo Skr., Mat.-Nat. Kl. Nr. 2, S. 29. 1926.

⁵ G. TAMMANN, zit. nach TH. VOGT, l. c.

⁶ F. ZAMBONINI, ZS. f. Krist. Bd. 58, S. 226. 1923; F. ZAMBONINI u. R. G. LEVI, Rend. Lincei (6) Bd. 2, S. 462. 1925.

⁷ E. RINNE, N. Jahrb. f. Min. (A) Beilage-Bd. 58, S. 43. 1928.

⁸ A. NEUHAUS, Chemie der Erde Bd. 5, S. 530, 554. 1930.

findet Ersatz eines Kations durch ein um 1 höherwertiges statt, wobei sich die Zahl der Anionen gleichfalls um 1 vermehrt. Vergleicht man die Radien der variierten Ionen, so findet man, daß sie stets von ähnlicher Größe sind, worauf für einzelne Fälle schon GOLDSCHMIDT¹ hingewiesen hat. Es liegt also auch in diesen Fällen isomorpher Ersatz von Ionen ähnlicher Größe vor; die Schwierigkeit besteht aber darin, das „überzählige“ Anion mit den Gittervorstellungen in Einklang zu bringen. Offenbar besetzt dieses irgendwelche Lücken im Gitter der anderen Komponente. Bei M.K., die reicher an der höherwertigen Komponente sind, müßte dementsprechend ein Teil der Gitterpunkte unbesetzt bleiben. Diese Art von anomalen M.K. erinnert an die bei Mineralien oft beobachteten Isomorphie verschieden stark geladener Ionen (Ziff. 82).

Die übrigen in Tabelle 82 aufgeführten Fälle lassen bis jetzt noch keine Regelmäßigkeiten erkennen. Bei den Spinellen mit Al_2O_3 -Überschuß, die in groß ausgebildeten Kristallen optisch und röntgenologisch untersucht wurden, nimmt RINNE² M.K.-Bildung von Al_2MgO_4 mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ an, da diese Substanzen fast völlig identische Röntgendiagramme liefern. Nach der obenerwähnten Auffassung der Spinellstruktur von BARTH und POSNJAK läßt sich eine derartige M.K.-Bildung leicht vorstellen.

Neuerdings haben sich SPANGENBERG und NEUHAUS³ sehr eingehend einerseits mit den Systemen vom Typus des Eisensalmiaks ($\text{NH}_4\text{Cl}-\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), andererseits mit den Anfärbungen anorganischer Kristalle durch organische Farbstoffe beschäftigt⁴. SPANGENBERG und NEUHAUS fassen diese Systeme als submikroskopische regelmäßige Verwachsungen nach bestimmten Flächen der beiden Gebilde auf und versuchen, die Forderungen von ROYER (Ziff. 86) auf diese Systeme anzuwenden. Aus Mangel an Strukturdaten gelang es jedoch bis jetzt noch nicht, die nach dieser Arbeitshypothese zu fordernde zweidimensionale Struktur analogie nachzuweisen.

Bei sehr kleinen Substanzmengen scheinen weitere Möglichkeiten von anomalem isomorphem Einbau zu bestehen. So konnten O. HAHN und Mitarbeiter⁵ mit Hilfe radioaktiver Bleisotopen zeigen, daß z. B. Ag_2CrO_4 kleine Mengen von PbCrO_4 , ebenso daß NaCl und KCl kleine Mengen von PbCl_2 isomorph aufnehmen können. Der Unterschied des isomorphen Einbaus gegenüber dem bloßen Mitreißen ließ sich mit Hilfe von „Radiographien“ sehr deutlich nachweisen (Näheres s. Bd. XXII/2, Kap. 3, Ziff. 72). Auf einen anomalen isomorphen Einbau von PbCl_2 in NaCl wurde auch von METAG⁶ aus der Beeinflussung der Festigkeitseigenschaften geschlossen.

88. Die Härte der Kristalle. Die Härte, d. h. der Widerstand eines festen Körpers gegen die Zerstörung seines Zusammenhalts, ist der makroskopische Ausdruck für die Bindungskräfte; es sind daher Beziehungen der Härte zu Bindungsart, Gitterenergien, Sublimationswärmen, Schmelzpunkten usw. zu erwarten. Die Erforschung dieser Zusammenhänge ist aber durch den Umstand erschwert, daß es an einer einfachen Methode fehlt, um die Härte in rationellem Maß zu bestimmen, und daß die Härte von der Kristallrichtung abhängt sowie durch Spalt- und Gleitebenen stark beeinflusst wird.

¹ V. M. GOLDSCHMIDT, Det Norske Vid. Akad. i Oslo Skr., Mat.-Nat. Kl. Nr. 2, S. 89. 1926.

² F. RINNE, N. Jahrb. f. Min. (A) Beilage-Bd. 58, S. 43. 1928.

³ K. SPANGENBERG u. A. NEUHAUS, Chemie der Erde Bd. 5, S. 437. 1930; A. NEUHAUS, ebenda S. 529 u. 554.

⁴ Die zahlreiche ältere Literatur über diese beiden Erscheinungen wurde in diesen Arbeiten weitgehend berücksichtigt; Literaturangaben siehe dort.

⁵ O. HAHN, ZS. f. angew. Chem. Bd. 43, S. 871. 1930; Berl. Ber. 1930, S. 3.

⁶ W. METAG, ZS. f. Phys. Bd. 78, S. 363. 1932; J. KÖHLER, ebenda S. 375.

Ein zweckmäßigeres Maß als die nur mangelhaft zu definierende und zu messende Härte sind die von SMEKAL¹ und Mitarbeitern sehr genau untersuchten Zerreifestigkeiten von Einkristallen; diese Werte liegen aber bis jetzt nur für sehr wenige Kristalle vor und lassen sich daher noch kaum auf Zusammenhänge mit dem Atombau auswerten (vgl. auch Artikel SMEKAL).

Im Zusammenhang mit Fragen des Atom- und Kristallbaues wurde das Härteproblem erstmalig von REIS und ZIMMERMANN², sodann von FRIEDERICH³ behandelt. Aus diesen Untersuchungen ist vor allem hervorzuheben, daß Stoffe mit Molekülgittern stets viel weicher als solche mit Atom- bzw. Ionengittern sind, was sich aus der geringen Stärke der VAN DER WAALSSchen Kräfte ja ohne weiteres erklärt. Ferner wurde eine starke Abhängigkeit der Härte von der Wertigkeit festgestellt, unabhängig davon, ob Ionen- oder Atombindung vorliegt, und vom Gitterabstand bzw. Molekularvolumen, die FRIEDERICH durch Anwendung der Funktionen

$$\frac{V}{\left(\frac{M}{d}\right)}, \quad \frac{V^2}{\left(\frac{M}{d}\right)^{\frac{2}{3}}}, \quad \frac{V}{\left(\frac{M}{d}\right)^{\frac{2}{3}}}$$

zu erfassen suchte, in denen V die Valenz, d. h. die Zahl der Valenzstriche in den alten Strukturformeln, M das Molekulargewicht, d die Dichte bedeuten. Diese Funktionen ließen sich jedoch nur in rohester Näherung auf die Härte­daten anwenden.

GOLDSCHMIDT⁴ gelangte dann zu allgemeineren Gesetzmäßigkeiten, als er insbesondere Stoffe von einfachem Bautypus systematisch mittels der von ihm verfeinerten Ritzmethode untersuchte. Die Ergebnisse der systematischen Untersuchungen von GOLDSCHMIDT lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

a) In Reihen von Stoffen mit gleicher Kristallstruktur, gleichartigem Bau und gleicher Ladung der Kristallbausteine sinkt im allgemeinen die Härte mit steigendem Atomabstand. Dieser Satz gilt in gleicher Weise für Atom- wie für Ionengitter; nachgewiesen wurde er von GOLDSCHMIDT für Stoffe vom NaCl-Typus mit ein- und zweiwertigen Ionen, Stoffe vom CaF₂-Typus, Stoffe vom Wurtzit-Zinkblendetypus mit ein-, zwei-, drei- und vierwertigen Atomen. Beispiele s. Tabelle 83.

Tabelle 83. Zusammenhang zwischen Härte und Atomabstand in Reihen gleicher Kristallstruktur.

(Tab. 83—86 nach V. M. GOLDSCHMIDT, l. c. Die oberen Zahlen bezeichnen die Atomabstände, die unteren, fettgedruckten Zahlen die Härtegrade der MOHSSchen Skala.)

	NaCl-Gitter				D- oder W-Gitter			
	Mg	Ca	Sr	Ba	Be	Zn	Cd	Hg
O	2,10 6,5	2,40 4,5	2,57 3,5	2,77 3,3	1,65 9	1,97 5	—	—
S	2,59 4,5—5	2,84 4,0	3,00 ∞3,3	3,18 ∞3	2,10 7,5	2,35 4	2,52 3,0	2,53 3
Se	2,74 3,5	2,96 3,2	3,12 ∞2,9	3,31 ∞2,7	2,22 5,5	2,45 3—4	2,63 3,0	2,63 2,8
Te	—	3,17 2,9	3,32 ∞2,8	3,49 2,6	2,43 3,8	2,64 3,0	2,80 2,8	2,79 2,6

¹ A. SMEKAL, Metallwirtsch. Bd. 11, S. 551 u. 565. 1932.

² A. REIS u. L. ZIMMERMANN, ZS. f. phys. Chem. Bd. 102, S. 298. 1922.

³ E. FRIEDRICH, Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem. Bd. 18, Heft 12. 1926.

⁴ V. M. GOLDSCHMIDT, Det Norske Vid. Akad. i Oslo Skr., Mat.-Nat. Kl. 1926, Nr. 8.

Ausnahmen von dieser Regel kommen vor (z. B. sollte ZnO eine größere Härte als 5 haben), sie hängen wahrscheinlich mit den Polarisationsseigenschaften zusammen.

b) Die Härte steigt mit zunehmender Wertigkeit der Bausteine, auch wenn Verbindungen mit gleichem Atomabstand verglichen werden.

Auch diese Beziehung gilt für Ionen- und Atomgitter, wie die in Tabelle 84 aufgenommenen Beispiele aus dem zahlreichen von GOLDSCHMIDT beigebrachten Material zeigen (vgl. auch Tab. 80).

Tabelle 84. Zusammenhang zwischen Härte und Wertigkeit bei Stoffen mit gleichem Atomabstand.

NaCl-Gitter	LiCl 2,57 3	MgS 2,59 4,5–5	NaBr 2,98 2,4	CaSe 2,96 3,2
Rutilgitter	MgF ₂ 1,99 4,5	TiO ₂ 1,96 6–6,5		
Diamantgitter	CuBr 2,46 2,4	ZnSe 2,45 3–4	GaAs 2,44 4–5	GeGe 2,43 6

Die Zunahme der Härte diamantartig gebundener Stoffe gleichen Atomabstands (vgl. Ziff. 32) mit zunehmender Wertigkeit der Partner ist sehr auffallend; diese Stoffe verhalten sich in bezug auf die Härte wie Ionengitter.

Der systematische Vergleich zeigte ferner, daß durch Kompensation von Wertigkeit und Abstand gleiche Härte resultieren kann, und zwar muß die kompensierende Vergrößerung des Abstandes betragen:

Bei Übergang von ein- zu zweiwertigen Bausteinen bei NaCl-Strukturen	24–37%
„ „ „ „ „ „ „ „ ZnS-	20%
„ „ „ „ zwei- dreiwertigen „ „ „ „	6–14%
„ „ „ „ „ vierwertigen „ „ „ „	11–23%

c) Bei gleicher Kristallstruktur und etwa gleichen Atomabständen haben Verbindungen mit Kationen mit 8 und 18 A.El. etwa die gleiche Härte. Wenn Unterschiede vorkommen, so liegen sie in dem Sinne, daß die Kristalle mit edelgasähnlichen Ionen etwas härter sind. Beispiele s. in Tabelle 85.

Tabelle 85. Zusammenhang zwischen Härte und Bau des Kations.

	MgO	MnO	CaSe	PbS	CaF ₂	CdF ₂
Zahl der A.El.	8	13	8	(18 + 2)	8	18
Gitterabstand	2,10	2,22	2,96	2,97	2,36	2,34
Härte	6,5	5–6	3,2	2,8	4	4

d) Beim Vergleich von Stoffen, die gleichen chemischen Bautypus, gleichen Atomabstand und gleiche Wertigkeit der Bausteine, jedoch verschiedene Kristallstruktur aufweisen, zeigt sich, daß im allgemeinen der Stoff mit größerer Gitterkoordinationszahl etwas härter ist bzw. bei Stoffen von gleichem Bautypus, gleicher Wertigkeit und gleicher Härte, daß der Stoff mit größerer Kozl. größeren Abstand besitzt. Beispiele s. in Tabelle 86.

Tabelle 86. Zusammenhang zwischen Härte und Gitterkoordinationszahl.

	NaCl	CuCl	CaS	ZnS	BaS	CdSe
Härte	gleich		4	4	3,0	3,0
Gitterabstand	2,81	2,34	2,84	2,35	3,17	2,63
Gitter	NaCl	D	NaCl	D	NaCl	W
Kozl.	6	4	6	4	6	4

e) Bei Stoffen mit Radikalionengittern spielt die Zahl der Bindungseinheiten innerhalb des Komplexes für die Härte keine Rolle; es kommt nur auf die Bindung zwischen dem Komplexion als Ganzem und dem anderen Partner an. So haben LiKBeF_4 und LiKSO_4 , die gleiche Gitterdimensionen haben, auch gleiche Härte, obwohl die Bindung innerhalb der Komplexe BeF_4^{--} und SO_4^{--} verschieden stark sein muß. Wenn jedoch kein Radikalionengitter vorliegt, sondern ein „Wabengitter“ (Ziff. 49, 53), in welchem ein Riesenanion sich über den ganzen Kristallverband erstreckt, so ist, wie schon REIS und ZIMMERMANN vermutungsweise annahmen, auch die Bindung innerhalb des Komplexions von Bedeutung. So nimmt bei den Stoffen KNiF_3 und KNbO_3 vom Perowskittypus die Härte mit der Bindungsstärke im Anion zu:

	KNiF_3	KNbO_3
Gitterkonstante	4,01	4,01
Härte	3,5	4,5

Zu Beginn dieses Abschnittes war die Vermutung ausgesprochen worden, daß Beziehungen zwischen Härte, Gitterenergien und Schmelzpunkten existieren. Tatsächlich gelten die oben für die Härte gefundenen Beziehungen a) und b), die sich auf den Vergleich von Stoffen gleicher Kristallstruktur und gleichgebauter Bausteine beziehen, auch für die Gitterenergien, wie sowohl aus Gleichung (8) als aus der Diskussion der „experimentellen“ Gitterenergien (Ziff. 72) hervorgeht. Für die Schmelzpunkte gilt nach E. FRIEDERICH und L. SITTIG¹ die Beziehung zur Wertigkeit (b) vollständig, zum Atomabstand (a) nur in einzelnen Reihen, z. B. der Li-Salze, Na-Salze usw.; sie hängen aber weiterhin vom *Größenverhältnis* der Ionen ab (vgl. Ziff. 59). Bezüglich c) und d) scheint zwischen Härte, Gitterenergie und Schmelzpunkten kein Parallelismus zu bestehen. Z. B. zeigt ein Vergleich der Eigenschaften von NaCl, AgCl und CuCl (Tab. 87), daß bei Stoffen von annähernd gleicher Härte diejenigen mit edelgasunähnlichen Kationen höhere Gitterenergie, jedoch niedrigere Schmelzpunkte besitzen als die mit Kationen von Edelgasstruktur.

Tabelle 87. Zusammenhang von Härte, Schmelzpunkt und Gitterenergie bei Stoffen mit verschieden gebauten Kationen.

Stoff	NaCl	AgCl	CuCl
Gittertypus	NaCl	NaCl	ZnS
Härte ²	2,5	2—3	2,5
Atomabstand	2,84	2,77	2,34
Gitterenergie	181	200	228
Schmelzpunkt	800	452	420

g) Atombau und Geochemie.

89. Die geochemische Verteilung der Elemente im Zusammenhang mit dem Atombau. Die erheblichen Fortschritte der neueren geochemischen Forschung³ können im Rahmen dieses Kapitels naturgemäß nur insofern besprochen werden, als es sich um Zusammenhänge der geochemischen Verteilung der Elemente mit dem Atombau handelt. Die hier in Betracht kommenden Arbeiten stammen

¹ E. FRIEDERICH u. L. SITTIG, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 145, S. 251. 1925.

² Nach Messungen von J. BURGHOLD (zit. nach A. SMEKAL, Metallwirtsch. Bd. 11, S. 552. 1932) ist die *Zerreißfestigkeit* von AgCl bei Zimmertemperatur etwa 10mal größer als die von NaCl; AgCl ist biegsam, NaCl spröde.

³ Vgl. die zusammenfassenden Darstellungen von F. PANETH, Naturwissensch. Bd. 13, S. 805. 1925; S. RÖSCH, ebenda Bd. 12, S. 868. 1924.

von WASHINGTON¹, NIGGLI², TAMMANN³ und namentlich von V. M. GOLDSCHMIDT⁴, der mit seinen Mitarbeitern eine ganze Reihe von groß angelegten Arbeiten über die „geochemischen Verteilungsgesetze der Elemente“ veröffentlicht hat, und dem wir hier vornehmlich folgen, da seine Arbeiten unter Einbeziehung der Ergebnisse früherer Forscher ein übersichtliches Gesamtbild geben.

Gestützt auf astronomische, seismographische, mineralogische, petrographische und andere Daten betrachtet V. M. GOLDSCHMIDT mit anderen Forschern die Erde als ein physikalisch-chemisches System, das ursprünglich gasförmig oder homogen schmelzflüssig war, sich dann aber unter Ausscheidung einer Gasphase in ein System von drei koexistierenden flüssigen Phasen verwandelt hat, die sich im eigenen Schwerfeld nach der Dichte sonderten und allmählich erstarrten. Die hierbei entstehenden „Schalen“ bestehen aus einem Eisen-Nickelkern von der Dichte ca. 8, der im Zentrum der Erde liegt und einen Radius von 2900 km besitzen soll. Über diesem Kern folgt eine vornehmlich aus Sulfiden und Oxyden der Schwermetalle bestehende Schale von der Dichte 5 bis 6 und einer Dicke von 1700 km. Die oberste der drei Schalen bildet die Silikathülle mit der mittleren Dichte 3,6 bis 4 (bzw. 2,8 in der 120 km dicken Oberflächenschicht) und einer Dicke von 1200 km.

In bezug auf die Verteilung der Elemente auf die einzelnen Schalen der Erde hatte WASHINGTON¹ schon früher eine Einteilung der Elemente in zwei Gruppen, in metallogene und petrogene Elemente, vorgenommen. NIGGLI² hatte sodann darauf hingewiesen, daß die metallogenen Elemente fast ausnahmslos den Nebenelementreihen des periodischen Systems, und die petrogenen Elemente überwiegend den Hauptreihen angehören. NIGGLI betonte ferner, daß ein Zusammenhang zwischen der Verteilung der Elemente auf der Erde und ihrem Atomvolumen existieren müsse, da die schwereren metallogenen Elemente im allgemeinen kleine, die leichteren petrogenen Elemente größere Atomvolumina haben. Er schloß weiter auf bestimmte Beziehungen der Gramm-Atomvolumina, und damit der geochemischen Verteilung, zum Bau der Einzelatome, da sich aus den Volumverhältnissen polarer Salze schließen ließ, daß Ionen der Elemente der Nebenelementreihen stets ein kleineres Eigenvolumen haben, als die entsprechenden Ionen der Hauptreihen, daß z. B. gelten muß: $\text{Ag}^+ < \text{Rb}^+$ („Rekurrenzerscheinung“ vgl. Ziff. 8).

GOLDSCHMIDT verfolgte nun den Weg, den jedes Element bei der geologischen Entwicklung der Erde genommen hat, genauer und versuchte, die Verteilung der Elemente auf die obenerwähnten vier Schalen oder Sphären festzustellen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Tabelle 83 enthalten, in der die Elemente je nach ihrer Zugehörigkeit zu einer der vier Erdschalen in siderophile, chalkophile, lithophile und atmophile Elemente eingeteilt werden. Als weitere Gruppe kommen noch die in den Organismen auftretenden „biophilen“ Elemente hinzu. Diese Tabelle zeigt nun bemerkenswerte Beziehungen zu der bekannten Atomvolumkurve von LOTHAR MEYER (s. ds. Handb. Bd. XXII/1, Kap. 5 von

¹ H. S. WASHINGTON, Smithsonian Report for 1920, S. 269; Journ. Frankl. Inst. Bd. 190, S. 757. 1920.

² P. NIGGLI, ZS. f. Krist. Bd. 56, S. 12, 167. 1921; Naturwissensch. Bd. 9, S. 463. 1921.

³ G. TAMMANN, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 131, S. 96. 1923; Bd. 134, S. 269. 1924; ZS. f. Geophys. Bd. 1, S. 23. 1924.

⁴ V. M. GOLDSCHMIDT, Der Stoffwechsel der Erde, Stammestypen der Eruptivgesteine. Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente I bis VII. Det Norske Vid. Akad. i Oslo Skr., Mat.-Nat. Kl. 1922—1926; ZS. f. Elektrochem. Bd. 28, S. 411. 1922; Naturwissensch. Bd. 10, S. 918. 1922; Bd. 14, S. 296. 1926; Handwörterbuch d. Naturwissensch. 2. Aufl. Jena 1933, Artikel Geochemie. Grundlagen der quantitativen Geochemie. Fortschr. der Miner., Krist. und Petr. Bd. 17, S. 112. 1933.

Tabelle 88. Geochemische Verteilung der Elemente nach V. M. GOLDSCHMIDT¹.

Eisenschmelze Siderophile Elemente	Sulfidschmelze Chalkophile Elemente	Silikatschmelze Lithophile Elemente	Dampfhülle Atmosphäre Elemente	Organismen Biophile Elemente
Fe, Ni, Co P, (As), C Ru, Rh, Pd Os, Ir, Pt, Au Ge, Sn Mo, (W) (Nb), Ta	((O)), S, Se, Te Fe, (Ni), (Co) Cu, Zn, Cd, Pb Sn, Ge, Mo As, Sb, Bi Ag, (Au), Hg Pd, Ru, (Pt) Ga, In, Tl	O, (S), (P), (H) Si, Ti, Zr, Hf, Th, (Sn) F, Cl, Br, J B, Al, (Ga), Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm Eu, Gd, Tb, Dy, Ho Er, Tu, Yb, Cp Li, Na, K, Rb, Cs Be, Mg, Ca, Sr, Ba (Fe), V, Cr, Mn, ((Ni)), ((Co)) Nb, Ta, W, U, (C) ³	H, N ² , O, C ³ , Cl, Br, J He, Ne, Ar Kr, X	C, H, O, N, P, S, Cl, J, (B) (Ca, Mg, K, Na) (V, Mn, Fe, Cu)
Minima	Aufsteigende Äste	Absteigende Äste	Stellung in der Atomvolumkurve	
Zwischen 8 u. 18 edler kleiner	18, (18 + 2) —————→ —————→	2,8 unedler größer	Zahl der Außenelektronen der Atomrümpfe Elektrochemisches Verhalten Bildungswärmen der Oxyde	

F. PANETH) und zum Bau der Atome⁴. Die bisher gefundenen Beziehungen lassen sich etwa in folgende Regeln zusammenfassen:

α) Die Elemente der drei Triaden, welche Übergangslonen bilden (außerdem Ge, Sn, Mo und einige andere), finden sich hauptsächlich in der Eisenschmelze; sie stehen in den Minima der Atomvolumkurve.

β) Die Elemente, welche Ionen mit 18 oder 20 A.El. bilden, finden sich in der Sulfidschmelze; sie stehen an den aufsteigenden Ästen der Atomvolumkurve.

γ) Alle Elemente, welche Kationen vom Edelgastypus bilden, sowie die seltenen Erden finden sich in der Silikatschmelze (außerdem noch V, Cr, Mn, Nb, Ta, W, U); diese Elemente stehen an den absteigenden Ästen der Atomvolumkurve.

δ) Edelgase und Gasmoleküle wie O₂, N₂, CO₂ mit in sich abgeschlossenen Elektronenhüllen (Ziff. 27) finden sich in der Dampfhülle.

ε) Die Metalloide, darunter diejenigen Elemente, welche negative Ionen liefern, treten in allen vier Sphären der Erde auf, und zwar um so weiter nach der Oberfläche zu, je elektronegativer sie sich verhalten.

GOLDSCHMIDT hat weiter erkannt, daß bei der feineren Einteilung der Elemente in geochemische Untergruppen die *isomorphen* Beziehungen der Elemente eine wichtige Rolle spielen. So teilt er z. B. die selteneren unter den lithophilen Elementen in die folgenden drei Untergruppen ein:

Elemente der *Erstkristallisationen*, speziell isomorph mit dreiwertigem Eisen und mit Mg; Beispiele Cr, V und Ni.

¹ Wenn ein Element nur zu einem geringen Teil in eine Phase eingeht, ist es einfach, wenn es nur zu einem sehr geringen Teil eingeht, doppelt eingeklammert.

² Bei hoher Temperatur und hohem Druck vielleicht siderophil (in Nitriden).

³ Als CO₂.

⁴ Vgl. die Tafel 1 bei V. M. GOLDSCHMIDT, Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente II.

Elemente der *Hauptkristallisationen*, speziell isomorph mit K, Ca und Al; Beispiele Rb, Sr, teilweise Sc.

Elemente der *Restkristallisationen*, nicht isomorph oder nur schwach isomorph mit Na, K, Mg, Ca, Fe, Si; Beispiele Li (teilweise), B, Nb, Th, La.

Da die Beziehungen, die zwischen der Isomorphieerscheinung und dem Atombau bestehen, bereits erkennbar geworden sind (Ziff. 80 bis 82), zeigt sich somit, daß auch die feinere geochemische Verteilung der Elemente innig mit dem Bau der Atome verknüpft sein muß. Das wird besonders deutlich bei der Art des Vorkommens einiger seltener Elemente, die nach GOLDSCHMIDT¹ dadurch schwer auffindbar sind, daß sie infolge sehr naher Isomorphiebeziehungen in den Mineralien eines anderen häufiger auftretenden Elementes verborgen sind; derartige „Tarnung“ kommt vor bei den Elementpaaren Hf—Zr, Ga—Al, vielleicht auch bei Ge—Si.

TAMMANN² hat sodann darauf hingewiesen, daß die Verteilung der Elemente auf der Erde einen gewissen Parallelismus mit der Reihe der Normalpotentiale (vgl. Ziff. 75) zeigt, derart, daß alle Elemente, welche unedler sind als das Eisen, sich namentlich in der Silikathülle finden, und daß umgekehrt sich im Eisenkern neben Eisen nur Elemente befinden, welche edler sind als das Eisen, wenn man von dem Auftreten von C und P in Phosphiden und Karbiden absieht. GOLDSCHMIDT und TAMMANN wiesen ferner darauf hin, daß die geochemische Verteilung der Elemente mit der Affinität zum Sauerstoff, d. h. mit der bekannten Tatsache zusammenhängen müsse, daß die Bildungswärmen der Oxyde und anderer Verbindungen der Schwermetalle im allgemeinen kleiner sind als die der entsprechenden Verbindungen der Leichtmetalle. Die Folge dieser Verhältnisse ist nämlich, daß bei der erstmaligen Konkurrenz der Metalle um Sauerstoff und Schwefel zunächst die Leichtmetalle Na, K, Al, Si usw. Verbindungen bilden konnten und daß für die Schwermetalle nur ein Rest O und S übrigblieb, der bei weitem nicht ausreichte, um alles Fe und Ni chemisch zu binden.

Die in Tabelle 88 deutlich hervortretenden Beziehungen der Geochemie zum Atombau und die weiteren Zusammenhänge mit Normalpotentialen und Bildungswärmen werden in ihren Einzelheiten verständlich, wenn man die energetischen Verhältnisse mit Hilfe des BORNSchen Kreisprozesses (Ziff. 20) untersucht, d. h. wenn man z. B. die Frage stellt, *warum* die Bildungswärmen der Oxyde der Schwermetalle (Ionen mit 18 und 20 A.El.) kleiner sind als die der entsprechenden Oxyde der Leichtmetalle (Ionen mit 2 und 8 A.El.). Zerlegt man z. B. die Bildungswärmen von MgO, ZnO, FeO nach dem Kreisprozeß, so erhält man:

$$\begin{array}{r}
 Q = U \quad - \quad I \quad - \quad S \quad + \quad (E - D) \\
 \text{MgO} \quad 144 = U_{\text{MgO}} - 522 - 35,5 + (E - D) \\
 \text{ZnO} \quad 85 = U_{\text{ZnO}} - 630 - 28,6 + (E - D) \\
 \text{FeO} \quad 64 = U_{\text{FeO}} - 561 - 97,0 + (E - D) \\
 \hline
 \Delta Q = \Delta U - \Delta I - \Delta S \\
 \text{Mg, Zn} \quad 59 = -42 + 108 - 7 \\
 \text{Mg, Fe} \quad 80 = -21 + 39 + 62
 \end{array}$$

Die Zahlen zeigen, daß die höhere Bildungswärme des MgO darauf beruht, daß ($I + S$), die Arbeit zur Bildung gasförmiger Ionen aus den kondensierten Elementen, bei Stoffen mit edelgasähnlichen Ionen kleiner ist als bei Stoffen mit Ionen der Nebenreihen.

¹ V. M. GOLDSCHMIDT, Naturwissensch. Bd. 14, S. 296. 1926.

² G. TAMMANN, Zitate auf S. 1116.

Die Beziehungen, welche zwischen den vorhandenen Mengenverhältnissen der Elemente auf der Erde und ihrer Ordnungszahl bestehen, wurden bereits von F. PANETH in Bd. XXII/1 ds. Handb., Kap. 5, besprochen.

h) Atombau und Magnetochemie^{1, 2}.

90. Allgemeines. Während sich die magnetische Forschung in früheren Jahren fast ausschließlich mit dem Eisen beschäftigte, hat man in den letzten Jahrzehnten in steigendem Maße andere Elemente und alle Arten von Verbindungen auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht und dabei bemerkenswerte Beziehungen zum Atombau und zur Chemie gefunden.

Im folgenden sollen die Erscheinungen des Dia- und Paramagnetismus chemischer Verbindungen besprochen werden, soweit sich Zusammenhänge dieser Erscheinungen mit Fragen des Atombaus und der chemischen Valenz und Bindung ergeben haben. Andere magnetische Erscheinungen — z. B. Zeemaneffekt, magnetooptische Erscheinungen, Ferromagnetismus usw. — werden hier nicht näher besprochen, da sie zum Teil in anderen Kapiteln ds. Handb. (Bd. XV, Kap. 3 und 4, Bd. XXIII, Kap. 1) behandelt werden, zum Teil noch keine Beziehungen zur Chemie erkennen lassen.

Paramagnetisch sind solche Stoffe, die vermöge ihres magnetischen Moments im inhomogenen Magnetfeld nach Stellen größerer Feldstärke gezogen werden. Als Maß für den Magnetismus wird gewöhnlich die Suszeptibilität pro cm^3 κ , pro g $\chi = \frac{\kappa}{d}$ oder pro Mol $\chi_m = M \chi = \frac{M \cdot \kappa}{d}$ angegeben; es gilt $\kappa = \frac{\mathfrak{J}}{\mathfrak{H}}$ (\mathfrak{J} = Magnetisierung, \mathfrak{H} = Feldstärke). Die Einheit der Suszeptibilität κ hat also ein Körper, dem durch die Feldstärke 1 die Magnetisierung 1, d. h. das magnetische Moment 1 pro Volumeinheit, erteilt wird. Die Suszeptibilität paramagnetischer Körper ist > 0 ; sie ist nach CURIE umgekehrt proportional der absoluten Temperatur. Nach der LANGEVINSCHEN Theorie³ (ds. Handb. Bd. XXIII, 1. Aufl. Kap. 1, Ziff. 48) beruht der Paramagnetismus auf der Existenz molekularer Elementarmagnete, deren Moment pro Grammolekül σ_m , mit der Molar-suszeptibilität χ_m verknüpft ist durch

$$\chi_m = \frac{\sigma_m^2}{3RT}, \quad (42)$$

also

$$\chi_m \cdot T = C \quad (\text{CURIESCHE KONSTANTE}). \quad (42a)$$

Diese Beziehung, das CURIESCHE Gesetz, gilt jedoch in vielen Fällen nicht genau, sondern statt dessen das WEISSSCHE Gesetz

$$\chi_m (T - \Theta) = C, \quad (43)$$

wobei aber die Bedeutung der Größe Θ noch nicht geklärt ist⁴. Das magnetische Moment wird auf die Umlauf-, neuerdings auch auf die Drallbewegung der

¹ Theorien des Dia-, Para- und Ferromagnetismus s. ds. Handb. Bd. XV, Kap. 3, von STEINHAUS. Zusammenfassende Darstellungen: E. C. STONER, Magnetism and Atomic Structure. London 1926; J. H. VAN VLECK, The Theory of Electric and Magnetic susceptibilities. Oxford 1932. Kurze Übersicht: W. KLEMM, Die Bedeutung magnetischer Messungen für chemische Fragen. ZS. f. angew. Chem. Bd. 44, S. 250. 1931. Allgemeine Bemerkungen über magnetochemische Zusammenhänge finden sich ferner in folgenden Arbeiten von W. KLEMM und Mitarbeitern: ZS. f. anorg. Chem. Bd. 201, S. 1, 24. 1931; Bd. 203, S. 104. 1932. Das Sammelreferat von E. RABINOWITSCH, Paramagnetismus und chemische Bindung, ZS. f. Elektrochem. Bd. 39, S. 702, 1933 konnte für das vorliegende Kapitel nicht mehr berücksichtigt werden.

² Dieser Abschnitt wurde von Herrn Dr. H. WOLFF bearbeitet. H. G. G.

³ Die Quantenmechanik hat die LANGEVINSCHEN Theorie bestätigt; siehe J. H. VAN VLECK, l. c. Kap. 7.

⁴ Bei ferromagnetischen Körpern ist Θ die „kritische Temperatur“ (Curie-Punkt), bei welcher der Ferromagnetismus verschwindet und Paramagnetismus auftritt.

Elektronen zurückgeführt. In der Elektrizitätslehre entspricht dem magnetischen Moment das permanente elektrische Moment (Dipolmoment), dem Paramagnetismus die Orientierungspolarisation.

Diamagnetische Stoffe werden im inhomogenen Feld aus dem Feld herausgezogen. Die Suszeptibilität ist für solche Stoffe < 0 . Der Diamagnetismus beruht auf einer Beeinflussung der Elektronenbewegung durch das Magnetfeld, wodurch ein dem Feld gleichgerichtetes Moment in dem Stoff induziert wird. Wie der analoge elektrische Influenzeffekt (Ziff. 38) ist der Diamagnetismus temperaturunabhängig, was nach der LANGEVINSCHEN Theorie gefordert und durch die Beobachtung bestätigt wird. Er ist eine allgemeine Erscheinung der Materie und daher auch in paramagnetischen Stoffen wirksam. Die bei solchen Stoffen gemessene Suszeptibilität ist also stets die algebraische Summe von dia- und paramagnetischer Suszeptibilität, wobei aber die letztgenannte im allgemeinen zahlenmäßig stark überwiegt; bei genauen Messungen paramagnetischer Stoffe ist aber eine Korrektur für den Diamagnetismus notwendig. In den rein diamagnetischen Stoffen ist der Paramagnetismus der einzelnen Elektronen infolge der Symmetrie der Elektronenverteilung insbesondere durch die Ausbildung der Elektronen-Zweiergruppen (Ziff. 24) völlig verschwunden. In den paramagnetischen Stoffen findet nur eine unvollständige Kompensation der Einzelmomente statt.

Nach WEISS¹ existiert ein Elementarquantum des Magnetismus, das sog. WEISSSCHE Magneton $w = 1,85 \cdot 10^{-21}$ abs. Einh. bzw. 1123,5 abs. Einh. pro Mol². Das magnetische Moment in WEISSSCHEN Magnetonen ausgedrückt berechnet sich nach (42) zu:

$$\mu_w = \frac{1}{N \cdot w} \sqrt{3RT \cdot \chi_m} = 14,0 \sqrt{T \cdot \chi_m} \quad (44)$$

bzw. nach (43)

$$\mu_w = 14,0 \sqrt{(T - \Theta) \chi_m}. \quad (44 a)$$

WEISS zeigte, daß sich die Momente zahlreicher para- und ferromagnetischer Stoffe mit großer Genauigkeit als ganzzahlige Vielfache dieses „empirischen Magnetons“ erweisen. Diese Feststellung führte dazu, ein *quantentheoretisch begründetes* Elementarquantum des Magnetismus einzuführen, nämlich das magnetische Moment eines umlaufenden Elektrons, dessen Impulsmoment wie im BOHRSCHEM Atommodell nach $h/2\pi$ gequantelt ist. Diese Größe, das BOHRSCHE Magneton, beträgt

$$\beta = \frac{h}{4\pi c} \cdot \frac{e}{m} = 9,17 \cdot 10^{-21} \text{ absolut. Einheiten}^2 \quad (45)$$

(c = Lichtgeschwindigkeit, e = Ladung in ESE, m = Masse des Elektrons), also das 4,95fache des WEISSSCHEN Magnetons. Die Frage, ob das WEISSSCHE oder das BOHRSCHE Magneton das wahre Elementarquantum des Magnetismus sei, hat lange Zeit die Physiker lebhaft beschäftigt³. Es zeigte sich, daß gegen das WEISSSCHE Magneton sich nicht nur zahlreiche quantentheoretisch begründete Argumente anführen ließen, sondern daß auch experimentell durch den Atomstrahl-Ablenkungsversuch von STERN und GERLACH⁴ die Frage zugunsten des BOHRSCHEM Magnetons eindeutig entschieden werden konnte. Das WEISSSCHE Magneton wird heute noch vielfach als bequeme Maßeinheit atomarer oder

¹ P. WEISS, Phys. ZS. Bd. 12, S. 935. 1911.

² Über die Zahlenwerte vgl. J. H. VAN VLECK, l. c. S. 228.

³ Vgl. A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien. 4. Aufl., S. 149. Braunschweig 1924; E. C. STONER, Magnetism and Atomic Structure, S. 107, 159.

⁴ W. GERLACH u. O. STERN, Ann. d. Phys. Bd. 74, S. 673. 1924; W. GERLACH, Phys. ZS. Bd. 26, S. 816. 1925.

molekularer Momente benutzt¹; dem BOHRschen Magneton kommt jedoch zweifellos die tiefere physikalische Bedeutung zu (vgl. auch Bd. XXIII, 1. Aufl., Kap. 1, Ziff. 48).

Will man das magnetische Moment einer Substanz in BOHRschen Magnetonen ausdrücken, so ist die sog. Richtungsquantelung zu berücksichtigen, d. h. die Forderung der Quantentheorie, die durch die STERN-GERLACHschen Versuche bestätigt wurde, daß nur bestimmte Einstellungen im magnetischen Feld möglich sind, deren Zahl und Lage durch die Magnetonenzahl bestimmt ist. Die Zahl der WEISSschen Magnetonen wird nun aus der experimentell gefundenen Suszeptibilität gemäß (1) unter der Annahme berechnet, daß jede Lage gleichberechtigt sei. Unter Berücksichtigung der Richtungsquantelung ist nach PAULI und SOMMERFELD²:

$$\mu_W = 4,95 g \sqrt{J(J+1)} \quad (46a), \quad \mu_B = g \cdot J \quad (46b), \quad \mu_W = 4,95 \sqrt{\mu_B(\mu_B + g)}, \quad (46c)$$

μ_W = Zahl der WEISSschen Magnetonen, μ_B = Zahl der BOHRschen Magnetonen,

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{LANDÉScher Aufspaltungsfaktor}) \quad (47)$$

(vgl. ds. Handb. Bd. XXI, S. 368; Bd. XXIII, 1. Aufl., S. 228). J ist die Resultante des durch die Quantenzahl L bestimmten Umlaufmoments und des durch S bestimmten Spinnmoments. Da g also verschiedene Werte annehmen kann, gibt es keine allgemeingültige Zahlenbeziehung zwischen μ_W und μ_B . μ_B läßt sich durch Suszeptibilitätsmessungen allein nicht ermitteln, da zu der Berechnung dieser Größe die Kenntnis von J , L und S erforderlich ist. Man gibt daher im allgemeinen die experimentell ermittelten magnetischen Momente in WEISSschen Magnetonen, die nach (44) oder (44a) zu berechnen sind, an oder neuerdings auch in „effektiven“ Magnetonen μ_{eff} ¹, wofür gilt:

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{1}{4,95} \mu_W = \frac{1}{N\beta} \sqrt{3RT\chi_m}. \quad (48)$$

Für Atome in S-Zuständen ($g = 2$) gelten folgende Äquivalenzbeziehungen zwischen μ_B , μ_W und μ_{eff} [vgl. auch Ziff. 90, Gleichung (49), Abb. 64]:

$\mu_B =$	1	2	3	4	5	6	7
$\mu_W =$	8,6	14,0	19,2	24,3	29,3	34,3	39,3
$\mu_{\text{eff}} =$	1,73	2,83	3,87	4,90	5,93	6,93	7,94

Betrachtet man das gesamte bekannte Material über die magnetischen Eigenschaften der Materie, so fällt auf, daß sich Paramagnetismus nur bei den folgenden Kategorien von Stoffen findet, die sich auch vermöge ihrer sonstigen Eigenschaften als zusammengehörige Gruppen herausheben^{3, 4}: 1. Verbindungen der Elemente, die Übergangionen (Ziff. 6) bilden, also der Triadenelemente und ihrer Vorgänger, 2. Verbindungen der seltenen Erden, 3. Stoffe wie NO, NO₂, ClO₂ usw., die eine ungerade Anzahl von Elektronen besitzen, 4. einige metallische Elemente und Verbindungen. Außerdem tritt Paramagnetismus noch bei O₂ auf. Schwacher Paramagnetismus, der nahezu temperaturunab-

¹ Vgl. J. H. VAN VLECK, l. c.

² W. PAULI, Phys. ZS. Bd. 21, S. 615. 1920; A. SOMMERFELD, ZS. f. Phys. Bd. 19, S. 221. 1923; O. LAPORTE u. A. SOMMERFELD, ebenda Bd. 40, S. 333. 1926.

³ G. N. LEWIS, Valence and the Structure of Atoms and Molecules. 1923. Deutsche Ausgabe Braunschweig 1927; Chem. Rev. Bd. 1, S. 231. 1924.

⁴ R. LADENBURG, Naturwissensch. Bd. 8, S. 6. 1920; ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 263. 1920; ZS. f. phys. Chem. Bd. 126, S. 133. 1927.

hängig ist, also grundsätzlich anderer Art ist als der oben besprochene, findet sich bei vielen Metallen und metallischen Verbindungen (Ziff. 95) sowie noch in einigen anderen Fällen (Ziff. 92).

91. Paramagnetismus der Verbindungen von Übergangselementen und seltenen Erden. Bei den Übergangselementen und den seltenen Erden sowie bei den Ionen dieser Elemente nahm bekanntlich LADENBURG¹ das Vorliegen einer „Zwischenschale“, d. h. einer unvollständig besetzten Elektronenschale im Innern, an. BOHR² hat das Auftreten dieser Zwischenschale bei Aufstellung seiner Elektronenuntergruppen theoretisch begründet; sie blieb auch in allen späteren Elektronengruppierungsversuchen erhalten. Es handelt sich bei den Elementen Sc bis Cu um die *d*-Elektronen der *M*-Schale, bei den seltenen Erden um die *f*-Elektronen der *N*-Schale (vgl. Tab. 1). Es kann kein Zweifel darüber herrschen, daß das magnetische Moment dieser Stoffe mit dieser „Zwischenschale“ zusammenhängt, tatsächlich besitzen Verbindungen von Cu⁺, Ag⁺, Cp⁺⁺⁺ kein magnetisches Moment mehr, während z. B. solche von Cu⁺⁺, in denen die Zwischenschale noch nicht voll aufgefüllt ist, stark paramagnetisch sind.

Das magnetische Moment von nichtkomplexen Verbindungen dieser Elemente ist nicht sehr vom Anion abhängig; auch beim Auflösen in Wasser ändert sich das Moment im allgemeinen kaum³. Man kann daher die beobachteten Momente direkt den betreffenden Kationen zuschreiben. Diese Ionenmomente zeigen nun eine ganz regelmäßige Abhängigkeit von der Elektronenzahl, wie KOSSEL⁴ schon 1916 gefunden hatte, obwohl das damals vorliegende Material noch nicht so vollständig war wie heute. Man sieht aus Abb. 64, daß ein ganz regelmäßiger Anstieg vom Moment 0 bei den edelgasähnlichen Ionen K⁺, Ca⁺⁺, Sc³⁺, Ti⁴⁺ zum Maximum 29 Magnetonen bei Mn⁺⁺, Fe³⁺ und daraufhin wieder Abfall zum Moment 0 bei Cu⁺, bei welchem der Ausbau der Zwischenschale vollendet ist, stattfindet. Nur beim Co⁺⁺ ergibt sich eine Ausbauchung der Kurve, die noch nicht ganz erklärt ist. Isostere Ionen, wie Cr⁺⁺ und Mn³⁺, Mn⁺⁺ und Fe³⁺, besitzen gleiche Suszeptibilitäten (KOSSELScher magnetischer Verschiebungssatz). Da die Zu- bzw. Abnahme des magnetischen Moments pro Elektron ungefähr ein BOHRsches Magneton beträgt, kann der Gang der magnetischen Momente dieser Ionen auch folgendermaßen formuliert werden:

In der Reihe der Übergangionen Ti³⁺ bis Cu⁺ ist das magnetische Moment, gemessen in BOHRschen Magnetonen, gleich der Zahl z_d der *d*-Elektronen, wenn $z_d \leq 5$ ist, gleich $10 - z_d$, wenn $z_d \geq 5$ ist (vgl. auch Tab. 91).

Neuerdings liegen auch einige Messungen an Verbindungen der 2. und 3. Triade von BOSE und BHAR⁵, von CABRERA und DUPÉRIER⁶ und von GUTHRIE und BOURLAND⁷ vor. Die Übereinstimmung zwischen den Messungen der verschiedenen Autoren ist hier nicht sehr befriedigend, doch zeigt sich, daß die meisten gemessenen Verbindungen dia- oder ganz schwach paramagnetisch sind, so daß also ein ganz anderes Verhalten wie in der 1. Triade vorliegt. Möglicherweise sind diese Stoffe (z. B. RhCl₃, PdCl₂, PtCl₄ usw.) homöopolar gebaut, so daß die magnetischen Eigenschaften nicht den Ionen zugeschrieben werden dürfen⁸.

¹ Siehe Fußnote 4, S. 1121. ² N. BOHR, ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 50. 1922.

³ Dagegen sind die Θ -Werte der Gleichung (43) stark vom Anion, von Hydratations- und anderen Einflüssen abhängig; vgl. J. H. VAN VLECK, l. c. S. 303.

⁴ W. KOSSEL, Ann. d. Phys. Bd. 49, S. 229. 1916.

⁵ D. M. BOSE u. H. G. BHAR, ZS. f. Phys. Bd. 48, S. 716. 1928.

⁶ B. CABRERA u. R. DUPÉRIER, C. R. Bd. 485, S. 414. 1927.

⁷ A. N. GUTHRIE u. L. T. BOURLAND, Phys. Rev. (2) Bd. 37, S. 303. 1931.

⁸ Vgl. B. CABRERA, Estratto degli Atti del Congresso Intern. dei Fisici. Como 1927; D. M. BOSE, ZS. f. Phys. Bd. 65, S. 677. 1930; J. H. VAN VLECK, l. c. S. 313.

Über den Magnetismus der seltenen Erden liegen namentlich Messungen von CABRERA¹, ST. MEYER², H. DECKER³, ZERNIKE und JAMES⁴, WILLIAMS⁵ vor. Die Werte dieser Forscher stimmen innerhalb weniger Prozente überein, obwohl bei diesen Stoffen die völlige Reinigung sehr schwierig ist und obwohl zum Teil mit verschiedenen Anionen, zum Teil auch mit wässrigen Lösungen gearbeitet wurde⁶. Die Daten von CABRERA sind in Abb. 63 gegen die Ordnungszahl aufgetragen; die Kurve zerfällt in zwei Teile mit einem Minimum bei Sm³⁺. Die beiden einzelnen Zweige zeigen wie bei den Ionen Sc³⁺ bis Cu⁺ einen regelmäßigen Anstieg zum Maximum und darauffolgenden Abfall.

HUND⁷ hat die Momente der seltenen Erden quantentheoretisch unter bestimmten Annahmen über ihre Termstruktur berechnet nach der Formel

$$\mu = 4,97 g \sqrt{J(J+1)}. \quad (46a)$$

Er erhielt gute Übereinstimmung mit der Erfahrung bis auf Sm⁺⁺⁺, für das er 4,2 WEISSsche Elektronen statt der gefundenen 7 bis 8 errechnete, und Eu⁺⁺⁺, für das er 0 berechnete, während experimentell 17 bis 20 Magnetonen gefunden wurden (vgl. Abb. 63). VAN VLECK und FRANK⁸ konnten zeigen, daß bei diesen Ionen wegen der Kleinheit der Multiplettintervalle besondere Verhältnisse vorliegen. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes errechneten sie auch für Sm³⁺ und Eu³⁺ Werte, die in sehr guter Übereinstimmung mit der Erfahrung stehen. Auch die Temperaturabhängigkeit der Momente dieser Ionen hängt mit der Kleinheit der Multiplettintervalle zusammen; sie deutet auf das Vorliegen verschiedener „elektronenisomerer“ Zustände, worauf KLEMM⁹ zuerst hinwies. Dieser Schluß wird durch die Untersuchung des Absorptionsspektrums¹⁰ von SmCl₃ · 6 H₂O noch besonders gestützt, bei dem eine Variation des Intensitätsverhältnisses einzelner Linien mit der Temperatur gefunden wurde. Es scheint hier der erste Fall vorzuliegen, wo Elektronenisomere mit Sicherheit nachgewiesen wurden¹¹.

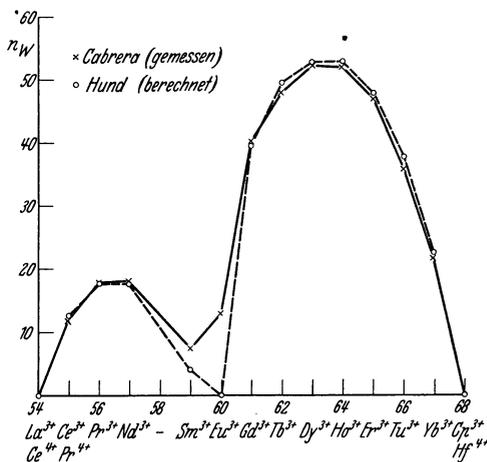


Abb. 63. Magnetische Momente der Ionen der seltenen Erden.

¹ B. CABRERA, Journ. de phys. et le Radium (6) Bd. 3, S. 443. 1922; Bd. 6, S. 241, 273. 1925; C. R. Bd. 180, S. 168. 1925; Bd. 188, S. 1640. 1929; Activation et Structure des Molécules, S. 252. Paris 1929.

² ST. MEYER, Phys. ZS. Bd. 26, S. 51. 1925.

³ H. DECKER, Ann. d. Phys. Bd. 79, S. 324. 1926.

⁴ J. ZERNIKE u. C. JAMES, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 48, S. 2827. 1926.

⁵ E. H. WILLIAMS, Phys. Rev. Bd. 12, S. 158. 1918; Bd. 14, S. 348. 1919; Bd. 27, S. 484. 1926.

⁶ Kritik der Messungen sowie Besprechung älterer Daten bei J. H. VAN VLECK, l. c. S. 243; vgl. auch J. ZERNIKE u. C. JAMES, l. c.

⁷ F. HUND, ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 855. 1925.

⁸ J. H. VAN VLECK u. A. FRANK, Phys. Rev. Bd. 34, S. 1494 u. 1625. 1929; A. FRANK, ebenda Bd. 39, S. 119. 1932.

⁹ W. KLEMM, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 176, S. 188 (Anm. 8). 1929; vgl. ferner S. FREED, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 52, S. 2702. 1930.

¹⁰ S. FREED u. F. H. SPEDDING, Nature Bd. 123, S. 525. 1929.

¹¹ Über das Vorliegen von Elektronenisomerie bei Verbindungen der Übergangselemente und seltenen Erden vgl. R. SWINNE, ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 417. 1925; Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. Bd. 5, S. 80. 1926.

Wendet man die Rechenmethode von HUND auch auf die Ionen der ersten Übergangsreihe an, so zeigt sich eine absolute Diskrepanz gegen die experimentell erhaltenen Werte; man bekommt nämlich auch in diesem Fall eine Kurve mit zwei Maxima und einem Minimum entsprechend den beiden aufzufüllenden Untergruppen, während die experimentelle Kurve ja nur ein Maximum hat. Eine Reihe von Autoren beschäftigten sich anschließend an HUND mit der theoretischen Ableitung der magnetischen Momente dieser Ionen¹. STONER² gelang es, die verschiedenen Theorien unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammenzufassen, und PAULING³ konnte die Überlegungen von STONER mit Hilfe der Quantenmechanik theoretisch begründen. Nach diesen Autoren wirken sich bei den Ionen der seltenen Erden in festen Salzen und Lösungen sowohl Umlauf- als Spinmoment der ungepaarten Elektronen voll aus wie bei gasförmigen Ionen (vgl. Art. KRONIG, Ziff 18). Bei den Übergangionen, wo die ungepaarten Elektronen an der Oberfläche liegen, bewirkt die Einwirkung der umgebenden Atome oder Moleküle (H₂O-Moleküle) eine völlige oder weitgehende Unterdrückung des Umlaufmoments, so daß das resultierende Moment im

wesentlichen nur vom Spin herrührt. Für diesen Fall gilt die erstmalig von BOSE abgeleitete Formel

$$\mu_W = 2 \cdot 4,95 \sqrt{S(S+1)} \quad (49)$$

bzw., wenn man mit BOHRschen Magnetonen rechnet:

$$\mu_B = 2S \quad (49a)$$

(S = Spinquantenzahl = $\frac{1}{2}$ · Zahl der ungepaarten Elektronen).

Außer (44a) und (46) ist noch eine von VAN VLECK⁴ abgeleitete Formel

$$\mu_W = 4,95 \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \quad (50)$$

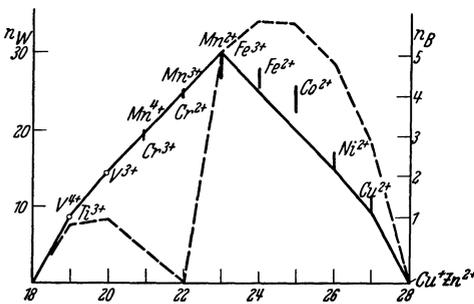


Abb. 64. Magnetische Momente der Übergangionen.
 o | beobachtet; --- berechnet mit (46a);
 ——— berechnet mit (49).

zu berücksichtigen, die für den Fall kleiner Multiplettstände gelten soll, in welchem Fall Spin- und Umlaufmoment getrennt zu quanteln wären.

Wie Abb. 64 zeigt, entsprechen die experimentell gefundenen Daten⁵ in erster Annäherung dem durch (49) gegebenen Verlauf. Die bei Fe²⁺, Co²⁺ vorkommenden Abweichungen lassen sich so deuten, daß in diesen Fällen das Umlaufmoment nicht völlig unterdrückt wird, weshalb die beobachteten Momente zwischen den nach (46a) und nach (49) bzw. (50)⁶ berechneten Werten liegen müssen, was ja tatsächlich der Fall ist.

¹ O. LAPORTE u. A. SOMMERFELD, ZS. f. Phys. Bd. 40, S. 333. 1926; J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. Bd. 31, S. 587. 1928; D. M. BOSE, ZS. f. Phys. Bd. 43, S. 864. 1927.

² E. C. STONER, Phil. Mag. (7) Bd. 8, S. 250. 1929.

³ L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 1391. 1931; vgl. auch J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. Bd. 37, S. 467. 1931.

⁴ J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. Bd. 31, S. 587. 1928.

⁵ Auf die Streuung der Daten kann hier nicht näher eingegangen werden. Besonders komplizierte Verhältnisse liegen bei den Co⁺⁺-Salzen vor; vgl. A. SERRES, Ann. d. phys. Bd. 17, S. 5. 1932. Bei Lösungen wurde mehrfach eine noch sehr wenig geklärte Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Art der Herstellung der Lösung gefunden; vgl. G. FOËX, Trans. Amer. Electrochem. Soc. Bd. 55, S. 97. 1929; C. R. Bd. 192, S. 1638. 1931; A. LALLEMAND, ebenda 193, S. 1323. 1931; H. FAHLENBRACH, Ann. d. phys. (5) Bd. 13, S. 265. 1932; Bd. 14, S. 524. 1932; H. AUER, Phys. ZS. Bd. 33, S. 869. 1932.

⁶ Der Verlauf nach (50) ist in Abb. 64 nicht eingezeichnet; die Kurve verläuft in der ersten Hälfte etwas oberhalb der durch (49) gegebenen, in der zweiten Hälfte zwischen den beiden gezeichneten Kurven.

Eine einwandfreie Bestätigung der erwähnten Theorien von HUND, modifiziert durch VAN VLECK, STONER-PAULING, über den Magnetismus von Verbindungen der seltenen Erden und Übergangselemente ergibt sich aus neuen Messungen von SUCKSMITH¹ über den „gyromagnetischen Effekt“. Nach RICHARDSON, EINSTEIN-DE HAAS entsteht bei Änderung der Magnetisierung eines para- oder ferromagnetischen Körpers ein mechanisches Drehmoment; umgekehrt erlangt nach BARNETT ein solcher Körper bei Rotation eine bestimmte Magnetisierung. Das Verhältnis von magnetischem zu mechanischem Moment ist nach der klassischen Theorie $= e/2mc$, nach der Quantenmechanik $= g \cdot e/2mc$ (vgl. Bd. XXIII, 1. Aufl., Kap. 1, Ziff. 48). Nach (45) ist $g = 1$, wenn das Moment nur durch den Bahnlauf der Elektronen hervorgerufen wird ($J = L, S = 0$); g ist jedoch gleich 2, wenn es nur auf dem Spin beruht ($J = S, L = 0$). An ferromagnetischen Körpern ergaben die Messungen des gyromagnetischen Effekts im allgemeinen $g = 2$ oder nahezu $= 2$; hier ist also in erster Linie der Spin für den Magnetismus maßgebend. SUCKSMITH ermöglichte durch Verfeinerung der Meßanordnung erstmalig die Messung des Effektes an paramagnetischen Stoffen. Die von ihm an einigen Verbindungen der seltenen Erden ermittelten g -Werte stimmen sehr gut mit den nach der HUND-VAN VLECKschen Theorie berechneten überein (Tab. 89).

Tabelle 89. g -Werte von seltenen Erdionen.

		Nd ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Dy ³⁺
Term		⁴ J _{9/2}	⁷ F ₀	⁸ S _{7/2}	⁶ H _{15/2}
g	HUND theor.	0,73	1,5	2,0	1,33
	VAN VLECK theor.	0,75	6,4	2,0	1,33
	SUCKSMITH exper.	0,78	>4,5	2,12	1,36

Über die Verhältnisse bei den Übergangionen unterrichtet Tabelle 90, in der die magnetischen Momente μ und die g -Werte zunächst nach drei Theorien berechnet sind, nämlich 1. nach (44a) (Umlauf- und Spinnmoment), 2. nach (49) (nur Spinnmoment), 3. nach (50) (Umlauf- und Spinnmoment getrennt quantelt). In der 4. Reihe sind die g -Werte aufgeführt, die unter der Annahme berechnet wurden, daß die experimentell gefundenen Momente durch den voll wirksamen Beitrag des Spin- und den teilweise wirksamen Beitrag des Umlaufs zustande kommen [nach Gleichung (49) und (50)].

Tabelle 90. μ - und g -Werte von Übergangionen.

		Cr ³⁺		Mn ²⁺		Fe ²⁺		Co ²⁺	
Term		⁴ F _{3/2}		⁶ S _{5/2}		⁵ D ₄		⁴ F _{9/2}	
		μ	g	μ	g	μ	g	μ	g
1. } theor.	{	3,9	0,4	29,4	2,0	33,2	1,33	33,6	1,50
		19,5	2,0	29,4	2,0	19,3	2,0	24,4	2,0
		25,8	1,39	29,4	2,0	25,8	1,39	27,2	1,66
		—	—	—	—	(25,0)	1,42	(26,0)	1,78
4. } exper.		19,0	2,0	29,0	2,0	25,0	1,5	26,0	1,9

Die in der letzten Reihe aufgeführten experimentellen Werte zeigen, daß Gleichung (49) nicht nur bei dem im S-Zustand befindlichen Mn²⁺-Ion, sondern auch beim Cr³⁺-Ion die Verhältnisse gut wiedergibt. Beim Fe²⁺ und Co²⁺

¹ W. SUCKSMITH, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 128, S. 276. 1930; Bd. 133, S. 179. 1931; Bd. 135, S. 276. 1932.

sprechen dagegen auch die g -Werte für die Annahme, daß hier neben dem Spinmoment das Umlaufmoment teilweise wirksam ist.

Der Verlauf der magnetischen Momente bei den Ionen der Übergangselemente und seltenen Erden zeigt, daß in den „Zwischenschalen“ nicht das sonst überall beobachtete Bestreben der Bildung von Elektronenpaaren besteht. Vielmehr werden im Normalzustand in den d - und f -Schalen alle Quantenzustände zunächst einfach besetzt, und erst im weiteren Verlauf, bei den Übergangselementen erst, wenn alle Stellen der Zwischenschale einfach besetzt sind, treten Paare auf (vgl. Tab. 91, Spalte 1 u. 2).

92. Magnetochemie der Komplexverbindungen. Die Komplexverbindungen der Elemente Cr bis Cu und ihrer Homologen zeigen ein ganz anderes magnetisches Verhalten als ihre einfachen Verbindungen. Es liegt darüber eine große Anzahl neuerer experimenteller und theoretischer Arbeiten vor, die an ältere Beobachtungen von WIEDEMANN und PASCAL und namentlich an eine ausgezeichnete Untersuchung von ROSENBOHM¹ anschließen, der feststellte, daß viele Komplexverbindungen dieser Elemente sich im Gegensatz zu ihren einfachen Verbindungen als diamagnetisch erweisen. WELO und BAUDISCH² deuteten diesen Befund und die Ergebnisse eigener Messungen an Eisenverbindungen mit Hilfe der in Ziff. 51 erwähnten Anschauungen von SIDGWICK über den Bau von Komplexverbindungen. Wie dort schon erwähnt wurde, sind diejenigen Komplexverbindungen diamagnetisch, bei denen die Zahl der Elektronen, mit denen das Zentralatom in Beziehung steht, gleich der Ordnungszahl des nächsthöheren Edelgases ist.

Das Studium der magnetischen Eigenschaften vieler Komplexverbindungen hat aber gezeigt, daß es auch diamagnetische Komplexverbindungen gibt, bei welchen die Elektronenzahlen der Zentralatome kleiner sind als die der nächsten Edelgase, z. B. $K_2[Ni(CN)_4]$, $K_2[PtCl_4]$. Nach PAULING³ lassen sich die ganzen Verhältnisse verstehen, wenn man die Zuordnung der Elektronen zu den koordinativ gebundenen Gruppen vornimmt. Es sind dann folgende Fälle zu unterscheiden⁴ (vgl. dazu Tab. 91 u. 92):

1. Bindung der Liganden durch Ionen- bzw. Ion-Dipolbindung. In diesem Fall ist das magnetische Moment gleich dem des Zentralions. Reine Ionenbindung nimmt PAULING z. B. in dem Komplex $[FeF_6]^{4-}$ an. Ion-Dipolbindung findet man besonders bei Hydraten und Ammoniakaten (vgl. Ziff. 52).

2. Die Liganden sind nur durch $2s$ - und $6p$ -Elektronen gebunden (sp^3 -Bindung). Die Zahl der d -Elektronen ist also gleich der des Zentralions und daher ist auch in diesem Fall das magnetische Moment gleich dem des Zentralions. PAULING nimmt an, daß derartige Bindung bei NH_3 - und N_2H_4 -Komplexen mit der Kozl. 4 und tetraedrischer Anordnung vorliegt. Er weist darauf hin, daß durch die koordinative Bindung von Gruppen mittels s - und p -Elektronen das Umlaufmoment der d -Elektronen stärker gestört werden kann als lediglich durch umgebende Ionen oder Moleküle; man findet daher in manchen Fällen bessere Übereinstimmung zwischen Gleichung (45) und der

¹ E. ROSENBOHM, ZS. f. phys. Chem. Bd. 93, S. 693. 1919.

² L. A. WELO u. J. BAUDISCH, Nature Bd. 116, S. 606. 1925. Vgl. auch L. C. JACKSON, Phil. Mag. (7) Bd. 2, S. 86. 1926; Bd. 4, S. 1070. 1927; D. M. BOSE, ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 219. 1925; Bd. 65, S. 677. 1930.

³ L. PAULING, l. c.

⁴ W. KLEMM bezeichnet diejenigen Komplexverbindungen, welche den gleichen Magnetismus zeigen wie das Zentralion als „normale“, diejenigen mit abweichendem Magnetismus als „Durchdringungskomplexe“ (ZS. f. anorg. Chem. Bd. 201, S. 2. 1931).

Beobachtung als bei Ionen und Hydraten, z. B. bei den in Tabelle 92 aufgeführten Verbindungen des zweiwertigen Eisens.

3. An der Bindung sind $2d$ -, $2s$ - und $4p$ -Elektronen beteiligt (dsp^2 -Bindung); die Kozl. ist also ebenfalls 4. PAULING hat nachgewiesen, daß die Bindungen in diesem Fall in einer Ebene, und zwar nach den Ecken eines Quadrates gerichtet, liegen. Eine quadratische Anordnung der Liganden ist z. B. bei K_2PdCl_4 , K_2PtCl_4 nachgewiesen¹, und für $K_2Ni(CN)_4$ sehr wahrscheinlich². In die d -Schale des Zentralions tritt in diesem Fall noch ein Elektronenpaar ein. Aus dem in der vorhergehenden Ziff. 90 erwähnten Prinzip des Einzelauftritts von Elektronen in d -Schalen folgt, daß bis zum 4. Gliede einer Reihe von Übergangionen, also bis Mn^{3+} , Cr^{2+} , Mo^{2+} usw., für ein weiteres Elektronenpaar Platz vorhanden ist, ohne daß die bereits vorhandenen Einzelelektronen paarweise zusammentreten müssen, also ohne Änderung des magnetischen Moments. Bis zu diesen Verbindungen ist also das magnetische Moment der Komplexverbindungen gleich dem des Zentralions; vom 5. Glied ab muß aber Platz für das Bindungs- d -Paar dadurch

Tabelle 91. Magnetische Momente von Verbindungen der Übergangselemente (theoretisch).

Zentralion	d -Elektronen	Magnetische Momente in BOHRschen (WEISSchen) Magnetonen				
		Ionen- oder Ion-Dipolbindung (1)	sp^3 -Bindung Kozl. 4 (tetr.) (2)	dsp^2 -Bind. Kozl. 4 (quadrat.) (3)	d^2sp^3 -Bind. Kozl. 6 (oktaedr.) (4)	d^4sp^3 -Bind. Kozl. 8 (kubisch) (5)
Sc ³⁺ Ti ⁴⁺ V ⁵⁺ Y ³⁺ Zr ⁴⁺ Nb ⁵⁺ La ³⁺ Hf ⁴⁺ Ta ⁵⁺	— — — — —	0	0	0	0	0
V ⁴⁺	1 — — — —	1 (8,6)	1 (8,6)	1 (8,6)	1 (8,6)	1 (8,6)
V ³⁺ Cr ⁴⁺ Nb ³⁺ Mo ⁴⁺ W ⁴⁺	1 1 — — —	2 (14,1)	2 (14,1)	2 (14,1)	2 (14,1)	0
V ²⁺ Cr ³⁺ Mn ⁴⁺ Mo ³⁺ W ³⁺	1 1 1 — —	3 (19,3)	3 (19,3)	3 (19,3)	3 (19,3)	—
Cr ²⁺ Mn ³⁺ Mo ²⁺ Ru ⁴⁺ Os ⁴⁺	1 1 1 1 —	4 (24,4)	4 (24,4)	4 (24,4)	2 (14,1)	—
Mn ²⁺ Fe ³⁺ Ru ³⁺ Os ³⁺ Ir ⁴⁺	1 1 1 1 1	5 (29,5)	5 (29,5)	3 (19,3)	1 (8,6)	—
Fe ²⁺ Co ³⁺ Ru ²⁺ Rh ³⁺ Pd ⁴⁺ Ir ³⁺ Pt ⁴⁺	2 1 1 1 1	4 (24,4)	4 (24,4)	2 (14,1)	0	—
Co ²⁺ Ni ³⁺ Rh ²⁺	2 2 1 1 1	3 (19,3)	3 (19,3)	1 (8,6)	—	—
Ni ²⁺ Pd ²⁺ Pt ²⁺ Au ²⁺	2 2 2 1 1	2 (14,1)	2 (14,1)	0	—	—
Cu ²⁺ Ag ²⁺	2 2 2 2 1	1 (8,6)	1 (8,6)	—	—	—
Cu ⁺ Zn ²⁺ Ga ³⁺ usw. Ag ⁺ Cd ²⁺ In ³⁺ „ Au ⁺ Hg ²⁺ Tl ³⁺ „	2 2 2 2 2	0	0	—	—	—

¹ R. G. DICKINSON, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 44, S. 2404. 1922.

² L. PAULING, l. c. S. 1390.

Tabelle 92. Magnetische Momente von Verbindungen der Übergangselemente μ in Weissischen Magnetonen¹.

Zahl der d -Elektronen des Zentralions	1. Ionen- oder Ion-Dipolbindung		2. $s p^3$ -Bindung		3. $d s p^2$ -Bindung		4. $d^2 s p^2$ -Bindung		5. $d^4 s p^2$ -Bindung	
	Substanz	μ theor. beob.	Substanz	μ theor. beob.	Substanz	μ theor. beob.	Substanz	μ theor. beob.	Substanz	μ theor. beob.
1	$\text{VO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{L}\delta\text{s}$.	8,6		8,6		8,6		$\text{K}_2[\text{W}(\text{OH})\text{Cl}_6]$	8,6	
2	$\text{V}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{L}\delta\text{s}$.	14,1		14,1		14,1		$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_3$ $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$	14,1 18,0 19,0 18,1	$\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_6]$ $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$
3	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ CrCl_3	19,1 19,03		19,3		19,3		$\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	19,3 16,4 15,0	
4		24,4		24,4		24,4		$\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{NO}_2$	14,1 8,6 10,2 10,0	
5	$\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2[\text{FeF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	29,2 29,7		29,5		19,3		$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	0,43 0 0	
6	$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	26,1 25,8		24,4 24,2		14,1				
7	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	24,75 $\infty 25$		19,3 21,4		8,6				
8	$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	14,1 14,6		14,1 13,1		0				
9	$[\text{AgPyr}_4]\text{S}_2\text{O}_8$ $[\text{CuPyr}_4]\text{S}_2\text{O}_8$	8,3 8,5		8,6 9,0		0				
10	AgCl	0		0		0				

¹ Die Daten sind größtenteils den im Text zitierten Arbeiten entnommen; vgl. ferner W. BILTZ, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 170, S. 161. 1928; D. M. BOSE u. H. G. BHAR, ZS. f. Phys. Bd. 48, S. 716. 1928; S. FREED, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 49, S. 2456. 1927, sowie die einschlägigen Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN u. Internat. Crit. Tables.

geschaffen werden, daß $2d$ -Einzelelektronen zu einem Paar zusammentreten; das magnetische Moment muß sich dadurch um zwei BOHRsche Magnetonen verringern (vgl. Tab. 91); dadurch erklärt sich z. B. der Diamagnetismus von K_2PtCl_4 .

4. An der Bindung sind $4d$ -, $2s$ - und $6p$ -Elektronen beteiligt ($d^2s p^3$ -Bindung); Kozl. 6, oktaedrische Anordnung. Nach PAULING liegt derartige Bindung bei den meisten Sechserkomplexen der Übergangselemente vor. Wie bei 3. muß eine weitere, aus Tabelle 91 ohne weiteres ersichtliche Verschiebung der magnetischen Momente eintreten, da hier zwei Elektronenpaare zur d -Schale hinzukommen. Verbindungen dieser Art sind in großer Anzahl magnetisch untersucht worden. Die hierhergehörigen Komplexverbindungen des zweiwertigen Fe und dreiwertigen Co und ihrer Homologen entsprechen, wie schon in Ziff. 51 erwähnt wurde, der SIDGWICKSchen Regel, da bei ihnen die Elektronenzahl des Zentralatoms = 36 (bzw. 54, 86) ist. Sie sind daher alle diamagnetisch¹.

5. An der Bindung sind $8d$ -, $2s$ - und $6p$ -Elektronen beteiligt ($d^4s p^3$ -Bindung); Kozl. 8, kubische Anordnung. Die Verschiebung der magnetischen Momente für diesen relativ selten realisierten Fall geht aus Tabelle 91 hervor. Die Achterkomplexe von Mo^{4+} und W^{4+} entsprechen der SIDGWICKSchen Regel.

Wie Tabelle 92 zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ausgezeichnet. In diese Tabelle wurden nur wenige Beispiele aufgenommen; die weiteren in der Literatur vorhandenen Daten fügen sich dem durch Tabelle 92 gegebenen Bild widerspruchlos ein. Die besonderen Verhältnisse der NO enthaltenden Komplexe sind in einer weiteren Arbeit von L. PAULING² behandelt. Aus der guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung folgt die Berechtigung der allgemeinen und speziellen Annahmen über die Bindung der Liganden. Man erkennt ferner die Bedeutung der magnetischen Messungen für die Entscheidung, welche Bindungsart vorliegt; andererseits zeigt Tabelle 91, daß es auch Fälle gibt, in welchen die magnetischen Messungen keine Aussagen über die Bindungsart gestatten. So läßt z. B. das Vorhandensein eines magnetischen Momentes von 18 Magnetonen bei $Cr(NH_3)_6J_3$ keinen Schluß darüber zu, ob die Bindung der NH_3 -Moleküle durch Elektronenpaare oder nur durch Ion-Dipolanziehung erfolgt, da für beide Fälle das gleiche Moment zu erwarten ist.

Zu den Komplexverbindungen sind auch die Metallkarbonyle zu rechnen. Von OXLEY³, und neuerdings von KLEMM⁴, wurde festgestellt, daß die einfachen Metallkarbonyle wie $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$ diamagnetisch sind. Das spricht für Elektronenpaarbindung der CO-Gruppen, da sich unter dieser Annahme die Elektronenzahl 36 für das Zentralatom berechnet⁵. Weitere CO-Verbindungen wurden von KLEMM untersucht, der durch magnetische Messungen die Auffassung W. HIEBERS⁶ über die Konstitution dieser Stoffe stützen konnte.

Bei Verbindungen der Übergangselemente, in denen die höchste Valenzstufe betätigt wird, z. B. bei TiO_2 , MoO_3 , UO_2 , $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, liegt vielfach ein sehr geringer Paramagnetismus vor oder ein anomal kleiner Diamagnetismus,

¹ Oder sehr schwach paramagnetisch mit einer Suszeptibilität, die nur wenige Prozent eines BOHRschen Magnetons beträgt und temperaturunabhängig ist; siehe den letzten Abschnitt dieser Ziff.

² L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 3225. 1931.

³ A. E. OXLEY, Proc. Cambridge Phil. Soc. 1910–12, 16, 102; zitiert nach L. A. WELO, Nature Bd. 116, S. 359. 1925.

⁴ W. KLEMM, H. JACOBI u. W. TILK, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 201, S. 1. 1931.

⁵ I. LANGMUIR hat bereits darauf hingewiesen, daß in diesen Stoffen „vollständige Elektronenschalen“ vorliegen (Science Bd. 54, S. 59. 1921).

⁶ W. HIEBER u. Mitarbeiter, Arbeiten in der ZS. f. anorg. Chem. und in den Chem. Ber. 1928–1931.

der nach der Korrektur für den zu erwartenden Diamagnetismus das Vorliegen einer kleinen paramagnetischen Suszeptibilität anzeigt¹. Dasselbe gilt auch für manche Komplexverbindungen, z. B. $K_4Fe(CN)_6$. Die Momente dieser Stoffe sind sehr klein; sie betragen nur einige Prozente eines BOHRschen Magnetons, außerdem ist die Suszeptibilität dieser Stoffe im Gegensatz zum normalen Paramagnetismus ganz oder nahezu temperaturunabhängig. Es wird angenommen², daß in diesen Stoffen ein diamagnetischer Grundzustand vorliegt, daß aber leicht Übergänge zu angeregten paramagnetischen Zuständen erfolgen; die Farbigkeit von vielen dieser Stoffe steht damit in nahem Zusammenhang.

93. Stoffe mit ungerader Elektronenzahl. Sauerstoff. Soweit Messungen vorliegen, sind sämtliche Verbindungen mit ungerader Elektronenzahl im Molekül („odd molecules“³) Träger magnetischer Momente, z. B. NO^4 , NO_2^5 , ClO_2^6 , $C(C_6H_5)_3$ und andere Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff⁶. Alle Stoffe mit gerader Elektronenzahl, welche keine Übergangs- und seltene Erdionen enthalten, sind diamagnetisch mit der einzigen wichtigen Ausnahme des Sauerstoffs, die weiter unten besprochen wird. LEWIS³ deutet diese Tatsache so, daß die Elektronen ein weitgehendes Bestreben besitzen, sich paarweise zu koppeln unter gegenseitiger Neutralisation ihrer magnetischen Momente.

In dem Absättigen der magnetischen Momente von je zwei Elektronen, die nicht abgeschlossenen Elektronenschalen verschiedener Atome angehören, sieht LEWIS³ das Wesen der homöopolaren Bindung. Die quantenmechanische Theorie der homöopolaren Bindung von HEITLER und LONDON (Ziff. 24) hat die qualitativen LEWISSchen Anschauungen weitgehend bestätigt.

Die obengenannten unpaaren Moleküle sind außer einigen weiteren Radikalen mit dreiwertigem Kohlenstoff und zweiwertigem Stickstoff die einzigen homöopolaren Verbindungen mit ungerader Elektronenzahl. Sie zeichnen sich außer durch ihren Paramagnetismus bekanntlich durch Farbigkeit (außer NO) und hohes Reaktionsvermögen aus und zeigen insbesondere das Bestreben, sich mit ihresgleichen zu paaren Molekülen zu verbinden. Ionenverbindungen mit ungerader Elektronenzahl treten fast nur im Gebiet der Übergangselemente und seltenen Erden auf; sie sind, wie wir sahen, sämtlich paramagnetisch. Auch die Komplexverbindungen der Übergangselemente mit ungerader Elektronenzahl sind, wie Tabelle 92 zeigt, alle paramagnetisch. Die Komplexverbindungen des zweiwertigen Silbers, bei welchen KLEMM⁷ sowie MORGAN und SUGDEN⁸ Paramagnetismus nachgewiesen haben, gehören ebenfalls zu den Verbindungen der Übergangselemente, da Ag^{++} eine unvollständig besetzte $4d$ -Schale hat (vgl. Tab. 91, 92). Dagegen ist $HgCl$, das ebenfalls eine ungerade Elektronenzahl besitzt, diamagnetisch, die Röntgenanalyse zeigt hier aber, daß $(Hg)_2^{++}$ -Ionen vorliegen müssen⁹.

¹ R. LADENBURG, ZS. f. Elektrochem. Bd. 26, S. 263. 1920; ZS. f. phys. Chem. Bd. 126, S. 133. 1927; S. BERKMANN u. H. ZOCHER, ebenda Bd. 124, S. 318. 1926; S. FREED u. CH. KASPER, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 52, S. 4671. 1930; W. KLEMM, ZS. f. angew. Chem. Bd. 44, S. 255. 1931.

² S. FREED u. CH. KASPER, l. c.; J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. Bd. 31, S. 587. 1928.

³ G. N. LEWIS, Valence and the Structure of Atoms and Molecules. New York 1923. Deutsche Ausgabe Braunschweig 1927; Chem. Rev. Bd. I, S. 231. 1924.

⁴ Siehe Fußnote 5, S. 1132.

⁵ T. SONÉ, Sc. Reports Tôhoku Univ. Bd. 11, S. 139. 1922. Zitiert nach LEWIS.

⁶ N. W. TAYLOR, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 48, S. 854. 1926.

⁷ W. KLEMM, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 201, S. 32. 1931.

⁸ G. T. MORGAN u. S. SUGDEN, Nature Bd. 128, S. 31. 1931; S. SUGDEN, Journ. chem. soc. 1932, S. 131.

⁹ T. M. LOWRY u. F. L. GILBERT, Nature Bd. 123, S. 85. 1929. W. KLEMM, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 44, S. 251. 1932.

Schließlich finden sich Stoffe mit ungerader Elektronenzahl noch unter den unverbundenen Atomen der Elemente; soweit diese untersucht wurden, besitzen sie auch magnetische Momente. Solche sind durch Ablenkung von Atomstrahlen im inhomogenen Magnetfeld nach der Methode von STERN-GERLACH¹ (ds. Handb. Bd. XXIII, 1. Aufl., Kap. 1, Ziff. 11) nachgewiesen worden bei den Alkalimetallen, ferner bei Cu, Ag, Au, Tl, Bi, H²; bei den geradzahlig-Atomen Zn, Cd, Hg, Sn, Pb wurde nachgewiesen, daß sie kein Moment besitzen. Interessant ist auch das Vorliegen von Paramagnetismus bei Lösungen von Na in NH₃ sowie von Tl in Hg³.

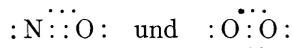
Man hat diese Regeln bereits mit Erfolg benutzt, um Fragen der chemischen Bindung zu entscheiden. So haben LOWRY und GILBERT⁴ Substanzen wie PCl₅ untersucht und Diamagnetismus festgestellt. Dieser Befund spricht durchaus gegen die in Ziff. 25 erwähnte Formulierung von PRIDEAUX und SUGDEN mit zwei Einzelelektronenbindungen. Bei einem solchen Bau könnten sich die Momente der Bindungselektronen unmöglich völlig aufheben.

Für die auffallende Tatsache, daß das O₂-Molekül im Gegensatz zu allen anderen Stoffen mit gerader Elektronenzahl paramagnetisch ist, gibt es noch keine völlig befriedigende Erklärung⁵. LEWIS⁶ formuliert diesen Stoff $:\ddot{O}:\ddot{O}:$ und führt das magnetische Moment so auf die beiden Einzelelektronen zurück. Eine gewisse Stütze für diese Annahme sieht er darin, daß PERRIER und KAMERLINGH ONNES⁷ gefunden haben, daß der Paramagnetismus von flüssigem Sauerstoff kleiner ist, als sich nach dem CURIESchen Gesetz aus der an gasförmigem Sauerstoff gemessenen Suszeptibilität berechnet, und daß die Suszeptibilität bei Verdünnung mit flüssigem Stickstoff zunimmt. LEWIS deutet das durch

die Annahme von Assoziation zu einem Molekül O₄, das er $:\ddot{O}:\ddot{O}:$
 $:\ddot{O}:\ddot{O}:$ formuliert

und als unmagnetisch ansieht, und von Dissoziation dieses Moleküls bei der Verdünnung mit N₂. Mit dieser Annahme ließen sich die Messungen von PERRIER und KAMERLINGH ONNES bei drei Temperaturen und verschiedenen Verdünnungsgraden gut wiedergeben. Die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Werte befolgen untereinander und im Vergleich mit den Messungen an gasförmigem Sauerstoff genau das CURIESche Gesetz.

PAULING⁸ nimmt bei NO und O₂ das Vorliegen neuartiger Drei-Elektronenbindungen an, die er nach quantenmechanischen Gesichtspunkten für möglich hält, und formuliert:



NO und O₂ sind die beiden einzigen bekannten paramagnetischen zwei-atomigen Moleküle. An ihnen ließ sich die von VAN VLECK⁹ mit Hilfe der Quantenmechanik entwickelte Theorie prüfen. Ohne näher auf diese Theorie einzugehen,

¹ W. GERLACH, Phys. ZS. Bd. 26, S. 816. 1925; R. G. J. FRASER, Molecular Rays. Cambridge 1931, Kap. 5.

² E. WREDE, ZS. f. Phys. Bd. 41, S. 569. 1927; T. E. PHIPPS u. N. W. TAYLOR, Phys. Rev. Bd. 29, S. 309. 1927.

³ N. W. TAYLOR, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 48, S. 854. 1926.

⁴ M. T. LOWRY u. F. L. GILBERT, Nature Bd. 123, S. 85. 1929.

⁵ Auch beim *O-Atom* wurde neuerdings das Vorliegen eines magnetischen Momentes nachgewiesen: O. E. KURT u. T. E. PHIPPS, Phys. Rev. Bd. 34, S. 1357. 1929.

⁶ G. N. LEWIS, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 46, S. 2027. 1924.

⁷ A. PERRIER und H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden 1914, 139d.

⁸ L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 53, S. 3225. 1931.

⁹ J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. Bd. 29, S. 727. 1927; Bd. 31, S. 587. 1928.

sollen hier die Resultate kurz erwähnt werden. Für O_2 verlangt die Theorie¹ eine molare Suszeptibilität

$$\chi_m = \frac{8N^2\beta^2}{3RT} = \frac{0,993}{T}; \quad \mu_w = 14,14,$$

also strenge Gültigkeit des CURIESchen Gesetzes. Durch Messungen einer großen Anzahl von Autoren² wurden sowohl die Temperaturabhängigkeit nach dem CURIESchen Gesetz als auch der Absolutwert des magnetischen Momentes von 14,14 WEISSschen Magnetonen bestätigt.

Für NO folgt aus der Theorie³ ein mit der Temperatur veränderliches magnetisches Moment⁴. Absolutmessungen bei Zimmertemperatur⁵ sowie eine Reihe von relativen Messungen bei verschiedenen Temperaturen⁶ liefern eine vorzügliche Bestätigung der Theorie, die beim absoluten Nullpunkt das Moment 0, bei unendlich hohen Temperaturen das Moment 2 BOHRsche Magnetonen fordert.

94. Diamagnetische Stoffe. Auch beim Studium der diamagnetischen Erscheinungen sind Beziehungen zur chemischen Struktur zutage getreten. Das Material verdankt man hauptsächlich PASCAL⁷, der zahlreiche Substanzen, insbesondere organische Flüssigkeiten, untersuchte. PASCAL fand, daß sich die molekularen Suszeptibilitäten organischer Substanzen additiv aus Atomkonstanten

Tabelle 93. Atomsuszeptibilitäten nach PASCAL.
 $\chi \cdot 10^6$.

H	- 2,95	Doppelbindung	+ 5,7
C	- 6,0	Dreifachbindung	+ 0,8
N	- 5,6	Konjug. Doppelbindung	+ 11,0
O	- 4,6	Benzolring ⁸	- 1,5
P	- 26,6		
S	- 15,1		
Cl	- 20,1		

berechnen lassen, wenn man eine geeignete Zerlegung vornimmt. Die PASCALSchen „Atomsuszeptibilitäten“ sind in Tabelle 93 aufgeführt. Wie man sieht, sind die Vorzeichen für alle Atome gleich, d. h. jedes Atom trägt zur Vergrößerung des Diamagnetismus bei, auch der Sauerstoff, der als Molekül

paramagnetisch ist. Vermindernd auf den Diamagnetismus wirken jedoch gewisse Bindungen, wie die $C=C$ -, $C=O$ -Bindung. LEWIS⁹ betrachtet dies als Anzeichen für die größere Lockerung der Elektronen in solchen Bindungen und weist darauf hin, daß die dreifache Bindung von viel kleinerem Effekt auf den Diamagnetismus

¹ Unter Zugrundelegung eines $^3\Sigma$ -Zustandes, was spektroskopisch durch R. S. MULLIKEN (Phys. Rev. Bd. 36, S. 611. 1930) bestätigt wurde.

² P. CURIE, Ann. chim. phys. Bd. 5, S. 289. 1895; H. KAMERLINGH-ONNES u. E. OOSTERHUIS, Comm. Leiden 134d; T. SONÉ, Phil. Mag. Bd. 39, S. 305. 1920; A. P. WILLS u. L. HECTOR, Phys. Rev. Bd. 23, S. 209. 1924; E. LEHRER, Ann. d. Phys. Bd. 81, S. 229. 1926; H. R. WOLTJER, C. W. COPPOOLSE u. E. C. WIERSMA, Comm. Leiden 1929, S. 201; R. STÖSSEL, Ann. d. Phys. Bd. 10, S. 393. 1931.

³ 2II -Zustand, vgl. R. T. BIRGE, Nature Bd. 117, S. 300. 1926; F. A. JENKINS, H. A. BARTON u. R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. Bd. 30, S. 150. 1927.

⁴ Die Temperaturabhängigkeit des Momentes folgt aus der Tatsache, daß die Dublettintervalle von der Größenordnung kT bei Zimmertemperatur sind.

⁵ E. BAUER u. A. PICCARD, Journ. de phys. Bd. 1, S. 97. 1920; T. SONÉ, Sc. Reports Tôhoku Univ. Bd. 11, S. 139. 1922.

⁶ J. AHARONI u. P. SCHERRER, ZS. f. Phys. Bd. 58, S. 749. 1929; F. BITTER, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 15, S. 638. 1929; R. STÖSSEL, Ann. d. Phys. Bd. 10, S. 393. 1931; E. C. WIERSMA, W. J. DE HAAS u. W. H. CAPEL, Comm. Leiden 212b.

⁷ P. PASCAL, Ann. de chim. et de phys. (8) Bd. 16, S. 520. 1908; Bd. 19, S. 1. 1910; Bd. 25, S. 289. 1912; Bd. 29, S. 218. 1913.

⁸ Die Suszeptibilität von C_6H_6 berechnet sich zu $6 \cdot (-6,0) + 6 \cdot (-2,95) - 1,5 = -55,2$, während bei der Berechnung der Molrefraktion bekanntlich die „Exaltationen“ für die drei Doppelbindungen einzusetzen sind.

⁹ G. N. LEWIS, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle, S. 172. Braunschweig 1927.

ist als die Doppelbindung. Der Benzolringschluß vergrößert im Gegensatz zur Doppel- und Dreifachbindung den Diamagnetismus. Zur Berechnung des Diamagnetismus sind noch zahlreiche konstitutionelle Momente zu berücksichtigen; eine ziemlich vollständige Tabelle findet sich bei SMILES-HERZOG¹.

Nach der LANGEVINSCHEN Theorie ist die atomare diamagnetische Suszeptibilität

$$\chi_A = -\frac{N e^2}{6 m c^2} \sum \bar{r}_i^2 = -2,85 \cdot 10^{10} \sum \bar{r}_i^2 \quad (51)$$

(N = LOSCHMIDTSche Zahl, e = Ladung, m = Masse des Elektrons, \bar{r}_i^2 = durchschnittliches Radiusquadrat der Elektronenbahnen). Die Suszeptibilität muß also mit dem Durchmesser der Elektronenhülle, d. h. mit der Atomgröße ansteigen. Tabelle 93 zeigt, daß das in erster Annäherung erfüllt ist, da die Atome der dritten Periode, P, S, Cl, weit größere Beiträge zum Diamagnetismus liefern als die der ersten und zweiten Periode.

Die diamagnetische Suszeptibilität einzelner Ionen wurde erstmalig von JOOS², auf Grund genauerer Messungen sodann von IKENMEYER³ berechnet, wobei die Aufteilung auf die einzelnen Ionen unter bestimmten Näherungsannahmen vorgenommen wurde. REICHENEDER⁴ hat aus Messungen an Lösungen der Halogenwasserstoffe die Suszeptibilität der Halogenionen berechnet, indem er die Suszeptibilität des elektronenlosen H^+ -Kernes vernachlässigte. Ebenso ging KIDO⁵ vor, der außerdem noch eine Anzahl weiterer Verbindungen neu gemessen und in Ionensuszeptibilitäten zerlegt hat. WEISS⁶ hat gezeigt, daß bei dieser Berechnungsweise die Beeinflussung der Suszeptibilität des Wassers durch den H^+ -Kern, ähnlich wie bei der Refraktion, zu berücksichtigen sei und hat aus Messungen von HOCART⁷ und von REICHENEDER⁴ die Suszeptibilitäten einiger Ionen berechnet. Tabelle 94 zeigt die Werte von IKENMEYER und von WEISS, die in einigen Fällen sehr gut, in anderen weniger gut übereinstimmen.

Tabelle 94. Ionensuszeptibilitäten $\chi \cdot 10^6$.
Obere Zahlen von IKENMEYER, untere von WEISS.

		Li ⁺	— 4,0		
			—		
F ⁻	(— 13,9)	Na ⁺	— 10,4	Mg ⁺⁺	— 4,5
	—		— 8,2		— 9,2
Cl ⁻	— 20,4	K ⁺	— 16,9	Ca ⁺⁺	— 11,0
	— 23,0		— 16,5		— 10,6
Br ⁻	— 34,8	Rb ⁺	— 31,3	Sr ⁺⁺	— 25,4
	— 33,8		—		— 18,0
J ⁻	— 49,2	Cs ⁺	— 45,7	Ba ⁺⁺	— 39,9
	— 50,4		—		—

Neuerdings fanden KIRKWOOD⁸ und VINTI⁹ auf verschiedenen Wegen einen interessanten Zusammenhang zwischen der Suszeptibilität χ und der Polarisierbarkeit α (Ziff. 13), der durch die Gleichung

$$\chi = \frac{-e^2 L \cdot a_0^{\frac{3}{2}}}{4 m c^2} \sqrt{n \alpha} \quad (52)$$

(e = Ladung, m = Masse des Elektrons, a_0 = BOHRscher H-Radius = $0,532 \cdot 10^{-8}$ cm, L = LOSCHMIDTSche Zahl, c = Lichtgeschwindigkeit, n = Elektronenzahl des

¹ S. SMILES u. O. HERZOG, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften, S. 567. Dresden u. Leipzig 1914.

² G. JOOS, ZS. f. Phys. Bd. 19, S. 347. 1923; Bd. 32, S. 835. 1926.

³ K. IKENMEYER, Ann. d. Phys. (5) Bd. 1, S. 169. 1929.

⁴ K. REICHENEDER, Ann. d. Phys. (5) Bd. 3, S. 58. 1929.

⁵ K. KIDO, Sc. Reports Tôhoku Univ. (1) Bd. 21, S. 149 u. 288. 1932; Chem. Zentralbl. 1932 II, S. 2298; 1933 I, S. 910.

⁶ P. WEISS, C. R. Bd. 190, S. 95. 1930.

⁷ R. HOCART, C. R. Bd. 188, S. 1151. 1929.

⁸ J. G. KIRKWOOD, Phys. ZS. Bd. 33, S. 57. 1932.

⁹ J. P. VINTI, Phys. Rev. Bd. 41, S. 813. 1932.

Atoms oder Ions). Mit Hilfe dieser Gleichung leitete MROWKA¹ aus den gemessenen Molrefraktions- und Suszeptibilitätswerten Daten für die Einzelionen ab, die für jedes gemessene Salz unabhängig sind. Auf theoretischem Weg haben ferner STONER², PAULING³ und ANGUS⁴ Suszeptibilitätswerte der Einzelionen abgeleitet.

Mit Gleichung (51) lassen sich aus der diamagnetischen Suszeptibilität die Dimensionen der Elektronenbahnen berechnen, wobei der Beitrag der inneren Bahnen entweder vernachlässigt oder abgeschätzt wird⁵. Die so errechneten Radien der Elektronenbahnen sind von der Größenordnung der von FAJANS, HERZFELD und GRIMM mit Hilfe der BORN-LANDÉSchen Theorie berechneten Ionenradien⁶ (vgl. Ziff. 7; Kap. HERZFELD, Ziff. 71).

95. Magnetochemie der Metalle und Metallegierungen⁷. Der Magnetismus der Metalle, Metallverbindungen und -legierungen ist gänzlich verschieden von dem Magnetismus der freien Atome. So besitzt z. B. das Bi-Atom ein magnetisches Moment, während das Bi-Metall bekanntlich diamagnetisch ist⁸. Den Einfluß der Metallstruktur und -bindung erkennt man ferner aus der Tatsache, daß Legierungen diamagnetischer Metalle paramagnetisch sein können und umgekehrt.

Der bei vielen Metallen festgestellte Paramagnetismus zeichnet sich durch eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit aus, was im Gegensatz zur LANGEVINSchen Theorie steht. Bei manchen Metallen ist die Suszeptibilität ferner viel kleiner, als einem Magneton entspricht. Auf Grund der neueren Theorien über den metallischen Zustand, die in Ziff. 34 kurz angedeutet wurden, gelang es PAULI⁹, eine Deutung des metallischen Paramagnetismus zu geben, die sich besonders für die Elemente der ersten Gruppe des periodischen Systems bewährt hat. PAULI zeigte, daß nach den neueren Theorien dem in den Metallen vorliegenden Elektronengas eine paramagnetische Suszeptibilität zukommen muß, die temperaturunabhängig und von ähnlicher Größenordnung ist wie die beobachtete Suszeptibilität. Von den Elektronensuszeptibilitäten sind die diamagnetischen Suszeptibilitäten der Metallionen zu subtrahieren, um zum Magnetismus der Metalle zu gelangen¹⁰. Die so erhaltenen Werte stimmen größenordnungsmäßig mit den beobachteten überein.

Im übrigen ließen sich bei den metallischen Elementen bis jetzt folgende Regelmäßigkeiten erkennen¹¹:

α) Die Metalle zweiter Art (Ziff. 35) sind alle diamagnetisch; die Suszeptibilität steigt in den einzelnen Gruppen des periodischen Systems mit der Ordnungszahl (Atomgröße).

¹ B. MROWKA, ZS. f. Phys. Bd. 80, S. 495. 1933.

² E. C. STONER, Proc. Leeds Phil. Soc. Bd. 1, S. 484. 1929.

³ L. PAULING, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 114, S. 181. 1927.

⁴ W. R. ANGUS, Proc. Roy. Soc. London (A) Bd. 136, S. 569. 1932.

⁵ Siehe Fußnote 2, S. 1133.

⁶ G. JOOS, l. c.

⁷ Vgl. O. v. AUWERS, Jahrb. d. Radioakt. Bd. 17, S. 216. 1920; H. J. SEEMANN, ZS. f. techn. Phys. Bd. 10, S. 399. 1928; E. VOGT, ZS. f. Elektrochem. Bd. 37, S. 460. 1931; Ann. d. Phys. (5) Bd. 14, S. 1. 1932; Ergebn. d. exakt. Naturwiss. Bd. 11, S. 323. 1932; J. F. SPENCER, Chem. and Ind. Bd. 50, S. 37 T. 1931.

⁸ P. EHRENFEST (ZS. f. Phys. Bd. 58, S. 719. 1929) stellte die Hypothese auf, daß der anomal hohe Diamagnetismus von Sb und Bi auf dem Vorhandensein von Elektronenbahnen beruhe, die mehr als ein Atom umlaufen.

⁹ W. PAULI jr., ZS. f. Phys. Bd. 41, S. 81. 1927.

¹⁰ F. BITTER, Phys. Rev. Bd. 36, S. 978. 1930; E. VOGT, l. c.

¹¹ E. VOGT, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. Bd. XI, S. 323. 1932.

β) Die Metalle erster Art zeigen großenteils geringen Paramagnetismus, der nahezu temperaturunabhängig ist. Das quantitative Verständnis dieses Paramagnetismus stößt, abgesehen von den Alkalimetallen (s. oben), noch auf Schwierigkeiten.

γ) Bei den Übergangsmetallen Ti bis Mn nimmt die paramagnetische Suszeptibilität regelmäßig zu; Fe, Co, Ni sind ferromagnetisch. Der Magnetismus der Übergangsmetalle läßt sich nicht wie der der entsprechenden Ionen auf die *d*-Elektronen zurückführen, da er nahezu temperaturunabhängig und außerdem weit geringer ist als der der Ionen. Andererseits läßt er sich auch nicht als PAULISCHER Elektronenmagnetismus deuten, da ein solcher viel kleinere Effekte erwarten ließe. Nur bei Pd und Pt ist das WEISSSCHE Gesetz (43) einigermaßen erfüllt; die Suszeptibilitäten deuten hier auf das Vorliegen einwertiger Ionen.

δ) Die Metalle der seltenen Erden zeigen, soweit Messungen vorliegen, Paramagnetismus, der dem WEISSSCHEN Gesetz folgt und der sich auf die un abgeschlossene 4*f*-Schale zurückführen läßt. Es zeigt sich, daß in einigen seltenen Erdmetallen (Ce und Nd) die dreiwertigen Ionen vorliegen. In anderen treten vielleicht Atomrümpfe mit anomaler Wertigkeit auf; doch ist es noch nicht sicher, ob die vorliegenden Messungen diesen Schluß schon zulassen¹.

Bei den Legierungen gelten nach HONDA und SONÉ² folgende Regeln: Bei mechanischen Gemischen hat man Additivität der Suszeptibilität; bei Mischkristallen größere oder kleinere Abweichungen von der Additivität; bei Verbindungen treten Knicke, Maxima oder Minima auf. Von diesen Regeln werden jedoch auch häufig Abweichungen gefunden, was zum Teil auch mit der Schwierigkeit der Reinigung der Substanzen und der Ausführung der Messungen zusammenhängt. Näheres s. in den zitierten Arbeiten.

In Ziff. 36 wurde bereits erwähnt, daß bei Legierungen des Pd mit Cu, Ag, Au oder Pt aus dem Verlauf der Suszeptibilitätskurve auf eine Änderung des Atomzustandes des Pd bei der Legierungsbildung geschlossen werden kann³. Bei diesen Legierungen bewirkt nämlich bereits ein geringer Zusatz des zweiten Metalls eine außerordentlich starke Erniedrigung der Suszeptibilität des Pd. Diese starke Abweichung von der Additivität wurde im Sinne einer Umlagerung $\text{Pd}^+ + \ominus \rightarrow \text{Pd}$ gedeutet, da bei neutralem Pd im Grundzustand Diamagnetismus zu erwarten war, was inzwischen auch experimentell durch den STERN-GERLACH-Versuch am Pd-Dampf nachgewiesen wurde⁴. Ein ähnlicher Fall liegt bei der Aufnahme von Wasserstoff durch Pd vor, wobei ebenfalls eine starke anomale Erniedrigung des Paramagnetismus auftritt⁵ (Ziff. 37); hier bildet sich wahrscheinlich das diamagnetische Pseudo-Silberion $(\text{PdH})^+$.

Metallischer Paramagnetismus, d. h. ein solcher von geringer Größe und angenäherter Temperaturunabhängigkeit, wurde auch bei einigen Verbindungen zwischen Metallen und Metalloiden wie TiC, TiN, ZrN, CuS, CuSe, NiS, CoS⁶ festgestellt (vgl. dazu Ziff. 37 und 44).

¹ W. KLEMM, W. SCHÜTH u. M. v. STACKELBERG, ZS. f. phys. Chem. (B) Bd. 19, S. 321. 1932.

² K. HONDA u. T. SONÉ, Sc. Reports Tōkoku Univ. (1) Bd. 2, S. 1. 1913. Zitiert nach SEEMANN.

³ Literaturzitate s. S. 1013.

⁴ A. N. GUTHRIE u. M. J. COPLEY, Phys. Rev. Bd. 38, S. 360. 1931.

⁵ Literaturzitate s. S. 1016.

⁶ W. KLEMM u. W. SCHÜTH, ZS. f. anorg. Chem. Bd. 201, S. 24. 1931; Bd. 203, S. 104. 1931.

Anhang.

Verzeichnis vielfach gebrauchter Begriffe.

Die Zahlen geben die *Ziffern* an, in welchen die Begriffe definiert sind.

Atombildungsarbeit	33, 68, Tab. 66
Atombindung	23, 24
Atomoleküle	23, 30
Atomverbindungen	23, 24
Bautypus, chemischer	77
Bindungsarten (allgemein)	16
Deformation	11—14
Diamantartige Stoffe	23, 32
Elektronenaffinität	20, 22, Tab. 15
Gitterenergie	20, Tab. 12, Abb. 56 ¹
Homöopolare Bindung	23, 24
Hydratationswärme	55
Hydridverschiebungssatz	27
Isosterismus	26
Ion-Dipolbindung	52
Ionenbindung	18
Ionenradius	7, Tab. 5
Metallische Bindung	34, 35
Polarisation	11—14
VAN DER WAALSSche Bindung	38
Verbindungsklassen	17, 49
Zwischenmolekulare Kräfte	38

¹ Für die Alkalihalogenide wurden stets die „theoretischen“ Gitterenergiewerte der Tab. 12 benutzt, für alle anderen Stoffe „experimentelle“ Werte, die nach Gleichung (10) neu berechnet wurden.

Namenverzeichnis¹.

- Abegg, R. Abeggsche Regel 972; Bindungsübergänge 1022; homöopolare Bindung 968; periodisches System 947; Valenzsatz 947, 955.
- Abendroth, B. 840.
- Abney, W. 149.
- Abraham, M. 773.
- Ackermann, W. 690.
- Adam, N. K. Adsorbierte Schichten 168; ausgedehnter Zustand 33; dünne Schichten 27, 29, 34; Elementarzelle, Kohlenwasserstoffe 16; Gitter von Kettenverbindungen 275; Molekülquerschnitt 267; Oberflächenenergie, Kristalle 762; Oberflächenpotential 36.
- Adams, E. Q. Amalgame Ionisierung 237; Dissoziation 72.
- Aderhold, H. Eigenschwingung, Formaldehyd 145; Ramaneffekt 113, 135f., 146.
- Adhikari, G. Kristallwachstum 808; Oberflächenwanderung 867.
- Aharoni, J., Magnetisches Moment NO 1132; Paramagnetismus bei Einlagerung von H 1016.
- Allgeier, R. J. 141.
- Allison, S. K. 832.
- Alterthum, H. 869.
- Amadori 1111.
- Aminoff G. Auflösung, Zinkkristalle 812; Zwillingkristall 890.
- Amrige, E. V. v. 226.
- Andersen, C. 11.
- Anderson, P. A. Kristallwachstum 811; Zinkkristalle, Sublimation 816, 821.
- Andersson, E. 861.
- Andrews, D. H. Benzol, Dampfdruck 143; Benzolmodell 144; Eigenschwingungen, Benzol 145; Eigenschwingungen, Sechseck 129; Kraftansatz 152f.; Moleküle, nichtlineare 119; Ramaneffekt 151; Valenzkräfte 108.
- Andrews, M. R. 872.
- Angerer, E. v. 965.
- Angerer, J. v. 728.
- Angers, W. R. 120.
- Angerstein, Joh. 88.
- Angus, W. R. Elektronenabstand 161; Ionensuzzeptibilität 1134; magnetische Suszeptibilität 329; Ultraspektrum SO₂ 133; Trägheitsmoment, Wasser 131.
- Anthony, W. A. 223.
- Antonoff, G. M. Oberflächenenergie, Kristall 762; ZerreiBfestigkeit, Kristall 770.
- Antropoff, A. v. Atomgröße 928; metallische Phasen mit Metalloidatomen 1014.
- Apell 246, 709.
- Arakatsu, B. 24.
- Arens, H. 842.
- Arkel, A. E. van. Ammoniakate 1044; chemische Bindung 730, 923; Dipolmomente, organisch 57; Elektronenaffinität, O-Atom 966; Fremddiffusion Wolfram 921; gesättigte Strukturen 1016; Gitter binärer Verbindungen 995; Grenze zwischen basen- und säurebildenden Oxyden 1055; Hydratationswärme 1051; Komplexverbindungen 1038; Molekülmodelle 1032; Protonenaffinität 979; Zwischenmolekularkräfte 1012, 1019.
- Armstrong, A. 21, 23, 24.
- Arnot, F. L. Atomfaktor 20; Elektroneninterferenzen in Quecksilber 25.
- Arrhenius, S. Dissoziations-theorie 946; Elektrolyte 1049; intermetallische Verbindungen 1012.
- Arsenjew, A. Fremdstoffabsorption 852; Kristallzerstörung durch Strahlung 858; lichtelektrisches Leitvermögen 846; photochemisch wirksame Absorption 841.
- Arzruni, A. 1085.
- Aschkinass, E. Reststrahlen 652; Ultrarotabsorption 324.
- Astburij, W. T. 13f.
- Avogadro, A. 1.
- Aten, A. H. W. 867.
- Audibert, E. 874.
- Auer, H. 1124.
- Austin, H. E. Dimorphismus 276; Elementarzelle der Kohlenwasserstoffe 16.
- Auwers, O. v. 1134.
- Ayoma, S. Gitterenergie 312; Hauptkanten, Sulfide und Chloride 311; Röntgenabsorption 310.
- Babcock, H. D. 101.
- Bäcklin, E. 310.
- Badger, R. M. Absorption 90; Ammoniakspektrum 136; Feinstruktur 115, 137; Molekülmodellen 101; Spektrum HCN 116.
- Baedecker, K. 359, 363.
- Baeyer, A. v. 1065.
- Bagster, L. S. 1104.
- Baier, E. Fehlorientierung im Kristall 832; Plastische Verformung, Kristalle 829; Schichtkristalle 830, 831; Zwillinglamellen 856.
- Bailey, C. R. Eigenschwingungen 132f.; Moleküle, nichtlineare 120; Trägheitsmomente 114, 131; Ultrarotabsorption 113, 116, 131, 133; Ultrarot-Ramanspektrum 111.
- Bakker, E. F. 111.
- Balarew, D. 819.
- Ball, A. 840.
- Balz, G. 1110.
- Bancelin, J. Innere Reibung, kolloidale Lösungen 237; Stokessche Formel 235.
- Bandow, F. 857.
- Bannister, L. C. 874.

¹ Ist ein Autor für mehr als einen Gegenstand herangezogen, so ist dies durch Stichworte vermerkt.

- Barker, E. F. Absorptionsbanden 115, 137, 138, 262; Atomabstand 113; Form des NH_3 -Ion 137; Molekülaufbau N_2O 114; Trägheitsmoment, Kohlenensäure 112; Ultrarotspektrum SH_2 134.
- Barker, Th. V. Isosterie 1095; Mischkristallbildung 1094; orientierte Ausscheidung 1107; Schichtkristallbildung 1110.
- Barlow, W. 931.
- Barnes, J. 144.
- Barnes, R. B. Eindringen von Lösungsmittel in Kristalle 857; Gittereigenschwingungen 647; Reststrahlen 957; Ultrarotabsorption 324, 325, 653, 702; Verfestigung durch Lösungsmittelinwirkung 902.
- Barnes, S. W. 833.
- Barnett, S. J. 161.
- Barrett, C. S. Elektronenverteilung 20; Mosaikfehler und Oberfläche 833.
- Bartels, H. 222.
- Barth, T. Anomalie AgJ, Gittertyp 997; Atomabstände AgJ 1063; Bindungsarten 1034, 1036; Isodimorphie 1106; Mischkristalle 1100.
- Barth, T. F. W. 1110.
- Bartlett, J. H. Austauschintegral Li_2 593; Potentielle Energie, zwei Atome 277; Wechselwirkung zweier Atome 278.
- Barton, H. A. Magnetisches Moment NO 1132; Moleküldaten 101.
- Basch, R. 228.
- Basche, W. 783.
- Bates, J. R. Dissoziationsarbeit, Wasser 1003; Spaltungsarbeit, NH-Radikal 1003.
- Bates, R. 119.
- Bates, S. J. 21.
- Baudisch, J. 1126.
- Bauer, E. 1132.
- Bauer, G. 840.
- Baumann, P. B. 233.
- Baumann, W. 132, 746.
- Baume, G. 1104.
- Bayer 108.
- Bayley, P. L. 843.
- Bearden, J. A. Elektronenverteilung 21 ff.; Gitterabstände 796.
- Beattie, J. A. Moleküldaten 217; van der Waalssche α 197; Zustandsgleichung 166, 197.
- Becke, F. 837.
- Becker, G. 1074.
- Becker, J. A. 867.
- Becker, K. Gesättigte Strukturen 1016; Gitter binärer Verbindungen 995.
- Becker, R. Ferromagnetismus, Einkristall 617; Gleitvorgänge, Kristall 893; Kristallverformung 904, 909; Magnetisierungs-kurve 614.
- Beckerath, K. v. 818
- Beeck, O. 222.
- Beery, W. A. 34.
- Behren, W. v. Kristallauf-lösung 837; Mosaik, Einkristalle 812.
- Bel, Le 86, 668.
- Bell, F. K. 150, 151.
- Bellia, C. 368, 565.
- Benedicks, C. Supraleitung 558; Wirkungsradius der Atome 214.
- Bennett, W. H. 120, 147 ff.
- Benoit, F. 963.
- Bentivoglio, M. 821.
- Benton, A. F. 817.
- Bequerel, J. Absorption, Salze der seltenen Erden 316; Magneto-optik, Kristalle 317.
- Beran, O. Gegenspannung in Kristallen 879; Spezifisches Leitvermögen, Kristalle 879.
- Berdennikow, W. P. 902, 903.
- Berg, W. Kristallbaufehler 905; Übergang von Einkristall zum Vielkristall 909.
- Berg, Davis. Brechungsindex, Röntgenstrahlen 793; Reflexionsgesetz 773.
- Berggren, J. 310.
- Berger, E. 988.
- Berglund, T. 857.
- Bergmann, E. Dipole 51 f., 54; Dipolmoment 49 f., 56, 58 ff., 63, 66, 72.
- Bergmann, T. 6.
- Berkmann, S. 1130.
- Berl, E. 817.
- Bernal, J. D. Bindungsart As, Sb, Bi, Se, Te 1035; Diamagnetismus Ge und graues Zn 993; Elektronentheorie der Metalle 1009; intermetallische Verbindung 1010; lange Ketten 70; metallische Bindung 1010, 1014; metallische Einlagerungsverbindung 1014; metallische Elemente 1009.
- Bernauer, F. Kristalltracht 820.
- Berndt, G. Radioaktive Leuchtfarben 858; technische Kohäsion spröder Kristalle 919.
- Berthelot, D. Bildungswärme von Verbindungen 1074; Spaltungsarbeit in Bindungen aromatischer Stoffe 1004; Thomsen-Berthelotsches Prinzip 961; van der Waalssches α 168; Zustandsgleichung 184.
- Berzelius, J. J. 946, 947.
- Bethe, H. Anziehungskräfte 252; Atomfaktor 20; Atom, Wirkungsquerschnitt 499; Austauschintegral 484; Brechung der Elektronenwelle 321; elastische Streuung 486; Elektronenaffinität 965; Elektronenbeugung 495; Elektronen, Eigenfunktion 370; Elektronenstreuung an Atomen 261; Elektron im Kristall 403; Energiewertaufspaltung 317; freies Elektron im Metall 385; Kristall, Starkeffekt 613; Lauesche Interferenzbedingung 497; magnetische Wechselwirkung der Metallelektronen 556; magnetische Widerstandsänderung 569; Magneto-optik, Kristalle 317; mittleres Gitterpotential 499; Oszillatorstärke H 409; Potential-Metallgitter 421, 422; Röntgenabsorption Nickel 303; Sekundärelektronen 499; Spinkomplexe 604; Spinwellen 606; Störungstheorie 330; Suszeptibilität 332.
- Bewilogua, L. Comptonstrahlung 18; Dipolmomente 52; Elektronenbeugung 27, 262; Elektronenverteilung in Edelgasen 20; Kraftkonstanten, Tetrahalogenide 142; Molekül $Z-Y-X_s$ 147; Röntgenbeugung, Benzol 143; Röntgenstrahlinterferenzen in Gasen 26; Röntgenstrahlstreuung 26, 262.

- Bhagavantam, S. Eigenschwingungen, Benzol 145; Eigenschwingung, gleichseitiges Dreieck 126; Ramanspektrum C_2H_2 117; Spektrum SO_2 133; Ultrarotspektrum, Tetrahalogenide 141.
- Bhar, H. G. 1122, 1128.
- Bichowsky, F. R. Dissoziationswärme, Wasserstoff 1000; Molekularstrahl 224.
- Bieler, E. S. 329.
- Bielz, F. 223.
- Biemüller, J. 763, 764.
- Biggs, H. F. 1016.
- Bijvoet, J. M. Rotation im Kristall 70; Debye-Scherrerdiagramm 327.
- Billicke, C. 14.
- Biltz, W. Ammoniakate 1043f.; Ammoniakate, Gitterenergie 1080; Atomabstände NH_3 1042; Chemische Zusammensetzung und Eigenschaftsprünge 1023; Farbe von anorganischen Verbindungen 1065; Gitter $AlCl_3$ 1022; Magnetische Momente 1128.
- Binder, J. L. 115.
- Binkele, H. E. Gasmischungen 233; Innere Reibung 225; Sutherlandsche Formel 228.
- Binks, W. 12.
- Birge, R. 97.
- Birge, R. T. Dissoziationswärme N_2 1000; Konstanten O—H 132; Kraftgesetz 98, 99; Magnetisches Moment NO 1132; Moleküldaten 99, 101; Spaltungsarbeit 999, 1003; Thermodynamische Einheiten 198.
- Birkenbach, L. 984.
- Birkenberg, O. 837.
- Biswas, S. C. 161.
- Bitter, F. Kristallverunreinigungen 806; Magnetisches Moment NO 1132; Metallmagnetismus 1134; Tausch von Gitterbausteinen 861.
- Bjerrum, N. Abdissoziation von H 72; Abspaltungsarbeit 73; Eigenschwingungen, gleichschenkliges Dreieck 124; Kräfte zwischen Atomen 108; Rotationsspektrum, Wasser 130; Starke Elektrolyte 1049.
- Blachny, A. 875.
- Blackett, P. M. S. 20.
- Blackman, M. Eigenfrequenzen räumlicher Gitter 703; Schwingungsdämpfung 649; Ultrarotabsorption, Kristalle 702.
- Blake, F. C. Isodimorphie 1106; Mischkristalle 1100.
- Blanc, M. Le Atomanordnung in Mischkristallen 1107; Kristallbildung aus Schmelze 815; Metalllegierung 1107; Mischkristalle, Resistenzgrenzen 1107; Orientierte Ausscheidung 1107.
- Blank, F. Chemische Beschaffenheit der Kristallzusatzteilchen 834; Schnittstruktur, Metallkristalle 828.
- Bleick, W. E. 247.
- Blitz, W. 1040.
- Bloch, F. B.sche Approximation 585f.; B.sches Modell 587, 593ff.; B.sche Theorie 500, 536, 547, 620; deformierbares Ion 505f.; Elektronenbeschleunigung 506; Elektronen, Eigenfunktion 370; Elektronenenergie im Gitter 291; Elektronen, gebundene 394; Elektronentheorie der Metalle 1008, 1009; Ferromagnetismus 483, 613, 617; Gittertheorie 251; Grundgebiet 374; B.sche Integralgleichung 517, 520; B.sche Konstante 513, 516f.; Leitfähigkeit 318, 526, 529, 540f.; Magnetisierungskurve 614; Sättigungsmagnetisierung 612; Spinwellen 601ff., 606ff.; Supraleitung 555; Verteilungsfunktion 538f. 544; Wellengleichung 290; Wellenpaket 507; Widerstand im Magnetfeld 617.
- Bloch, R. 816.
- Blochinzev, D. 425.
- Bloomenthal, S. 100.
- Blüh, O. Leitfähigkeitskonstante 877; Oberflächendiffusion 868.
- Boas, W. Anlagerung, Elektronenstrahlanalyse 817; Anomalien, Elektronenbeugung 495; Mosaikfehler und Oberfläche 833; Schubfestigkeit Cd 899; Verfestigung 896, 917; Würfelgleitung Al 913; Zerreißfestigkeit, Kristalle 918.
- Bodenheimer, W. 57, 64, 65.
- Bodländer, G. Abegg-B.sche Regel 972; Valenztheorie 947, 955.
- Boeder, P. 239.
- Boer, G. M. de. Dimorphismus 276; Elementarzelle der Kohlenwasserstoffe 15.
- Boer, J. H. de. Adsorption an Kristallen 817; Ammoniakate 1044; Chemische Bindung 730, 923; Elektronenaffinität, O.-Atom 966; Färbungsbande $AgCl$ 851; Grenze zwischen basen- und säurebildenden Oxyden 1055; Hydratationswärme 1051; Komplexverbindungen 1038; Molekülmodelle 1032; Protonenaffinität 979; zwischenmolekulare Kräfte 1017, 1019.
- Bogulawski, S. 690, 691.
- Bohr, N. Ablösarbeit der Elektronen 934; Ablösbarkeit der Valenzelektronen 960; Atommodell 186, 247, 947, 969; Atomtheorie 254, 923, 929, 930, 934, 937; Bohrsche Bahnen 558; Elektronenverteilungszahl 925, 926, 928; Magneton 477, 608, 1120, 1121, 1122, 1124, 1129f.; periodisches System 925; Rydbergkorrektur 741; Wasserstoffatom 177; Wasserstoffradius 434, 588; Zwischenschale 1122.
- Bollnow, F. O. 715, 783.
- Boltzmann, L. Abstoßungskräfte, Molekül 225; Anziehungskräfte der Moleküle 163; B.sches Prinzip 1, 65, 80, 163, 174, 182, 216, 343, 693, 768; B.sche Statistik 751; H-Theorem 701; innere Reibung 241; Stationaritätsbedingung 352; Virialkoeffizient 166; Wahrscheinlichkeit u. Entropie 342.
- Bond, W. N. Glimmerlamellen, optisch 920; Spiegelbildung beim Zerreißen 911.
- Bondin, S. 825.

- Bonhoeffer, K. 69.
 Bonhoeffer, K. F. 1003.
 Böning, P. 866.
 Bonino, G. B. 150.
 Boord, C. E. 150.
 Borelius 361.
 Borelius, G. Mischkristalle, Resistenzgrenzen 1107; Paramagnetismus bei Einlagerung von H 1016.
 Bormann, E. Deformation der Ionen 940; Molekularstrahlen 223; Zinkblendegitter 731, 733.
 Bormuth, C. Karbonatspektrum 134; Kombinations-schwingung CO_3 -Ion 135.
 Born, M. Abstoßungskräfte 174, 175, 288, 716, 932; Abstoßungspotential, Alkalihogenide 180, 716, 720, 721, 722, 723; Alkalihalogenide, Ioneneigenschaften 281; Atomtheorie des festen Zustandes 630, 638, 686; Born-Fajans-Haberscher Kreisprozeß 100; Born-Haberscher Kreisprozeß 727f.; B.scher Kreisprozeß 959, 961, 965, 966, 1075, 1076, 1085, 1118; chemische Bindung 756; Deformation des Dipols 46; Deformation der Ionen 940, 1062; Deformationsenergie, Alkalihalogenide 1064; Eigenabsorption, Kristalle 841; Eindimensionales Gitter 322, 628, 638; elastische Konstanten des Kristalls 730; elektromagnetisches Feld im Gitter 779; Elektronenaffinität 965, 966; elektrostatische Wechselwirkung zwischen Kubenmodellen 717; Gitterenergie 246, 279, 725, 801, 958, 959, 1079; Gitterpotential 712; Gitterschwingung 323, 500, 644, 646, 650; Gitterstöße 537; Gittertheorie 657, 744, 934, 1044; Halogenwasserstoff, kristallisiert 249; Hydratationswärme 218, 1051; Ionenabspaltung, Halogenide 800; Ionen-deformation 941; Ionen-größe 247; Kernabstände 101; Kernschwingung 324, 325; Kerr-Effekt 79, 83; Kohäsionsenergie 751; Kompressibilität 243, 656; Kraftformel 1033; Kraftgesetz 96, 277, 281, 761; Kristallgitter 624, 636, 773, 775, 1097; Kristallphysik 661; Lichtstreuung nichtisotroper Moleküle 74; Lösungstheorie 1050; Materie u. Strahlung 340; Molekularstrahlen 223; Molekül, Energieformel 747; Natriumchloridgitter 730; Normalkoordinaten 645; Oberflächenenergie, Kristall 763, 764; optische Aktivität 86, 664; optische Grenzfrequenz 644; Polarisierbarkeit von Ionen 328, 741, 742, 744, 942; Ramaneffekt 655; Reflexion und Brechung 787; Reststrahlen 957; Richteffekt 81; Röntgenstreuung 310; Rutiltyp-Gitter, Anatas-typ-Gitter 715; Rydberg-Ritzsche Korrektur 281; Schwingungsdämpfung 649; spezifische Wärme 671, 674, 675; Stabilität von Cäsiumchloridtyp 735; Stabilität, Gittertypen 797; Stabilität der Moleküle 745; Stärkefaktor des Oszillators 658; Stoßtheorie 309; Sublimationswärme 194; Theorie der Lithiumsalze 103; Ultrarotabsorption 325, 653, 702, 779; Ultravioletteigen-schwingung, Halogenide 664; Valenzbindung 278; van der Waalsche Kräfte 245; Verfestigung 943; Wahrscheinlichkeit der Elektronen-lagen 6; Wärmeausdehnung 689; Wärmeleitung, Kristalle 699; Wasserstoffmolekül 979; Wechselwirkung der Ionen 280; Wechselwirkung neutraler Gebilde 173f.; Wirkungsquerschnitt 499; Zinkblendegitter 731, 733.
 Bosanquet, C. H. Elektronenverteilung NaCl 21; Mosaikfehler der Oberfläche 832; Orientierungsfehler 831.
 Boscovich, R. J. 8, 9.
 Bose. Bose-Statistik 341, 609; Planck-Bosesche Verteilung 518.
 Bose, D. M. Diamagnetische Komplexverbindungen 1126; magnetische Momente 1122, 1124, 1128; magnetisches Verhalten, Kobaltverbindung 1042.
 Bothe 772, 789.
 Bothe, W. Mischkristalle und Gitterenergie 1079; Wellentheorie isotroper Körper 772.
 Bourden, S. 814.
 Bourgin, D. G. Dielektrische Flüssigkeiten 43; Ladung HCl 92.
 Bourland, L. T. 1122.
 Boutaric, A. 238.
 Boyce, J. C. Benzolmolekül 52; Molekularpolarisation Temperaturabhängigkeit 42.
 Boyd, J. H. 241.
 Boydston, R. W. 815.
 Bozorth, R. M. 11, 12.
 Bradley, A. J. 12.
 Bradley, C. A. 149.
 Bradley, Ch. A. Valenzkraftformel 143; Valenzkraftsystem 128, 142.
 Bradley, R. S. 216.
 Bradley jun. Ch. A. 141.
 Bragg, W. Atomfaktor 19; Bragg'scher Glanzwinkel 792; Bragg'sches Gesetz 242, 271, 496; Doppelbrechung 785, 786; Elektronenverteilung 19, 21; Gitter 11, 46; Ionen-größen 247, 248, 931; Kalkspattyp 714; Molekülstruktur organischer Moleküle 13, 14; Mosaik-kristalle 831, 832; optische Anisotropie 784; Orientierungsfehler 831; Reflexionsbedingung 381, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 393, 394, 408, 424, 462, 464, 490, 491, 492, 493, 494, 542, 773; Röntgenstrahlen, Beugung 787, 948; Röntgenstrahlen, Interferenztheorie 787, 791, 792, 793; selektive Reflexion 294; Silikate, Einteilung 1045; Silikate, Struktur 1044, 1045; Strukturanalyse, Steinsalz 956; verbotene Zonen 305; Wirkungsradien, Metallatome 938.
 Brandenberger, E. 807.
 Brandes, H. Keimbildung 809, 810; Kristallwachstum 808, 813; Orientierungsfehler 814.

- Brauer, G. 1014.
 Braumühl, H. J. v. 132.
 Braun, E. 88.
 Braunbek, W. Diffusion 864; Oberflächenenergie 799; Punktladungen 802; Schmelztheorie, Kristalle 694, 696, 697, 804, 877; Schwellenenergie des Plätzetausches 862; Steinsalzgitter 863.
 Braune, H. Fremddiffusion 872, 874; innere Reibung, Luft 228; Ramaneffekt 151; Sutherlandsche Konstante 230; Tausch von Gitterbausteinen 861.
 Brasseur, H. 785.
 Brattain, W. H. 867.
 Bravais 396, 501.
 Bredig, M. A. 852.
 Breitenbach, P. 229.
 Brentano, J. 24.
 Bresler, F. 167.
 Brester, C. Doppelbrechung, Sulfide 786; Eigenschwingungen bei Symmetrie 121, 122, 123; Moleküle, nicht-lineare 118; Gitterschwingungen 323; Kristallsymmetrie und Reststrahlen 644; Radikale Eigenschwingungen 326; Reststrahlen 653; Verdoppelung der Linien in CO_3 -Ion 135.
 Bretscher, E. Elektrisches Moment, Moleküle YCX_3 148; Moleküle, dipollose 46; Oszillation der Bindungsenergie 1008.
 Brice, B. A. 102.
 Bridgeman, O. C. Moleküldaten 217; Zustandsgleichung 166, 197.
 Bridgman, P. Elastizitätstheorie, Kristalle 632; innere Energie, Äther 212; Isodimorphie 1106.
 Bridgman, P. W. 736.
 Briegleb, G. Assoziation dipolarer Substanzen 1021; beschränkte Drehbarkeit 85; Depolarisation 77, 78; Dipolmomente, organisch 50; Kerreffekt 75, 83, 84; Molekülverbindungen 1020; Molekülstruktur u. Lichtzerstreuung 74; Polarisierbarkeit 977.
 Brill, R. Assoziierte Moleküle 1021; Elementarzelle der Kohlenwasserstoffe 15; Verfestigungsgebiet 900.
 Brillouin, L. Blochsche Approximation 586; Br.sche Zonen 388, 391, 392, 393, 399, 400, 401, 402, 406, 407, 410, 411, 412, 465, 507, 511; Elektronenreflexion 320; Energie der Elektronen im Gitter 291; Gitter, Wärmeleitfähigkeit 537; Leitfähigkeit 529; Netzebene 387, 388, 391, 392, 394, 408; selektive Reflexion 294; Umklappprozeß 541, 542; Wärmeleitfähigkeit, Metalle bei tiefen Temperaturen 535; W.K.B. 434.
 Brindley, G. W. Atomfaktor 19; Elektronenabstand 161; Elektronenverteilung 20, 21, 23, 25; Ladungsdichte von Ionen 742; Ladungsverteilung 26, 247; magnetische Suszeptibilität 329; Röntgenanalyse und Atombindung 957.
 Brings, T. 816.
 Brockman, J. 1039.
 Brody 730.
 Brody, E. Gittertheorie 657; Reststrahlen 957; Ultra-rotabsorption, Halogenide 325.
 Brody, F. Natriumchloridgitter 730; spezifische Wärme bei hoher Temperatur 675.
 Broglie, M. de. Elementarzelle der Kohlenwasserstoffe 15, 16; flüssige Kristalle 38; Gitter von Kettenverbindungen 275; Gruppen- u. Phasengeschwindigkeit 375; Verteilungsfunktion 561.
 Bronk, D. W. 133.
 Brönsted 1053.
 Broomé, B. Atomanordnung in Mischkristallen 1107; Zwillingskristall 890.
 Browka, B. 474.
 Brown, D. 15.
 Brown, F. C. 433.
 Brown, F. E. 28.
 Brown, W. G. Bandenspektrum 262; Moleküldaten 101.
 Brüche, E. Elektronenwirkungsquerschnitt 983, 990, 991; langsame Elektronen und Molekülbau 989; Ramsauereffekt 221.
 Brück, H. Abstoßungskräfte 176, 324, 559, 717; potentielle Energie im Gitter 279.
 Bruhat, G. 87.
 Bruins, H. R. 235.
 Brümmel, G. 903.
 Brunauer, St. 155.
 Bruni, G. Anomale Mischkristalle 1111; chemische Kristallographie 1085; feste Lösungen 1011; Gefrierpunktsanomalie und Mischkristalle 1103, 1106; Isomorphie 1094, 1104.
 Bruyne, N. A. de 442.
 Buckley, H. E. Farbstoffe im Kristall 826; Kristalltracht 820; Mosaikstruktur 832; zweidimensionale Kristalle 825.
 Buerger, M. J. Gleiten des Kristalls 890; lineages 813; Würfeltranslation 912.
 Buffington, R. M. 218.
 Bühl, A. Anomalien, Elektronenbeugung 495; Elementarzelle der Kohlenwasserstoffe 15.
 Bull, R. 68.
 Bullard, E. C. Atomfaktor 20; Elektronenstrahlinterferenzen in Argon 25.
 Bünger, W. Absorptionsbanden der Phosphore 852; Alkalihalogenide Fremdstoffabsorptionsbande 851; Phosphoreszenzspektrum 852.
 Bunn, C. W. Fremdkörper-einlagerung in Kristalle 822; Kristallbildung 817; Kristalltracht 821; Mischkristalle 824.
 Burgers, W. G. Kristallverformung 909; Kristallzerreiung 894; plastisches Gleiten, Realkristall 889.
 Burghold, J. Härte, Halogenide 1115; Zerreißfestigkeit AgCl , AgBr 898.
 Burgsmüller, W. Elastizitätsgrenze 898; Festigkeit, Steinsalz 912; Idealgitterkohäsion, Steinsalz 897; Plastizität, Steinsalz 896; Zerreißfestigkeit, Steinsalz 768, 897.
 Burmeister, W. Spektrum HCN 115; Trägheitsmoment aus Ultrarot-Spektrum 92.
 Burton, A. C. 319.
 Bury, C. R. 34.

- Butkow, K. Moleküldaten, Thalliumsalze 102; Ultraviolettabsorption und Bindungsart 1031.
- Byvoet, J. M. 11.
- Cabannes, J. Anisotropie in Edelgasen 75; Beugung 948; Depolarisation 77, 139; Molekulardiffusion d. Lichtes 74; Ramaneffekt 655.
- Cabrera, B. Elektronenbahnen, Edelgase 160; magnetische Momente 1122; Magnetismus seltener Erden 1123; Magnetonenzahl in seltenen Erden 331; molekulare Suszeptibilität 161.
- Cailletet 206.
- Calingaert 1004.
- Calzolari, F. 1104.
- Cameron, H. K. 1037.
- Campbell, N. R. 979.
- Canfield, R. H. 244, 804.
- Capel, W. H. 1132.
- Carrelli, A. 141.
- Carrière, J. F. 168.
- Carter, J. M. 213.
- Cartledge, G. H. Amphotere Hydroxyde 1056; Innenpotential 945, 1024, 1042.
- Cartwright, C. H. 136.
- Carvallo, M. E. 87.
- Caspari, W. A. 15.
- Cassie, A. B. D. Moleküle, nichtlineare 120; Ramanpektrum 111; Trägheitsmomente 114, 131; Ultrarotspektrum 113, 116, 133.
- Cauchy. Cauchysche Relation 638; Elastizitätstheorie 632.
- Chamberlain, K. 310.
- Chapman, S. Innere Reibung 225; Kalkspattyp 714; Molekulardurchmesser 983; Parameter, Natriumnitrat, Kristall 716; Potenzgesetz 227; Soret-effekt 233.
- Charbonnier, W. 840.
- Chatelier, H. Le 167.
- Cheng, Y. C. 28.
- Childs, W. H. J. 117.
- Chlopin, V. 1101.
- Christy, A. 101.
- Ciamician, G. Lösungstheorie 1050; Mischkristall 1103.
- Clapeyron 692.
- Clark, G. L. Dünne Schichten 28; Elementarzelle der Kohlenwasserstoffe 15.
- Classen-Nekudowa, M. Kristallverformung 904; Plastizität und Bewässerungsnachwirkung 902; Verfestigung durch Lösungsmittleinwirkung 902.
- Claus, W. D. 18.
- Clausing, P. 872.
- Clausius, R. Dampfdruckformel 692; Bau der Dielektrika 157; Virialsatz 677.
- Clopatt, J. A. 1003.
- Clouse, J. H. 12.
- Clusius, K. 70.
- Coblentz, W. W. Absorption durch organische Gruppen 149, 150; Eigenschwingungen, NH_3 138; lichtelektrische Leitung 840; Reflexionsspektrum 142; Ultrarotspektrum 113, 134, 140.
- Cocker, W. Farbstoffe im Kristall 826; Kristalltracht 820.
- Cockroft, J. D. 867.
- Cohen, E. Diffusion 235; Wärmeausdehnung 830.
- Colby, W. F. Bandenformel 94; Feinstruktur, Ammoniakbanden 137; Ladung HCl 92; Moleküldaten 100.
- Collins, G. 113.
- Colvin, J. Entwässerung $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 836; Zersetzung KClO_3 836.
- Compton, A. H. Atomfaktor 18; Comptonstrahlung 18; Elektronenverteilung in Helium 20; Gitterstruktur, sekundäre 805; Streuungsintensität bei Gasen 18.
- Compton, K. T. 872.
- Condon, E. U. 226.
- Cone, R. M. 69.
- Cook, W. R. Innere Reibung, Gase 229, 230; Potenzgesetz 227; Sutherlandsche Formel 226; Virialkoeffizient 199, 200.
- Cooke, T. G. Ionenleitungsvermögen, Steinsalz 881; Ionenwanderung 879; Leitfähigkeit, Salzkristalle 878.
- Cooley, J. P. Rotationschwingungsspektrum, Methan 139; Trägheitsmoment, Methan 140.
- Copeland, L. C. 1000.
- Copley, M. J. 1135.
- Coppock, J. B. M. 836.
- Coppoolse, C. W. 1132.
- Corbino, O. M. 363.
- Cordes, H. 101.
- Corey, R. B. 13.
- Cork, J. M. 805.
- Coromilas, L. A. 915.
- Coster, D. Absorption, Kupfer 301, 304; Elementarzelle der Kohlenwasserstoffe 15; Gitterkonstante photochemische Umwandlung 276; Röntgenabsorption 261, 300, 305, 310, 466; Röntgenreflexion an ZnS 271; Röntgenstreuung an Quecksilber 265.
- Coster, V. 934.
- Cotton, A. 87.
- Crockford, H. D. 220.
- Crommelin, C. A. 184.
- Crompton 1111.
- Cross, P. C. 149.
- Curie, P. Curiesches Gesetz 1119; magnetisches Moment, Sauerstoff 1132; Suszeptibilität, Temperaturabhängigkeit 332; Tracht der Kristalle 763.
- Cuthbertson, C. 941.
- Cuthbertson, M. 941.
- Cuy, E. J. Ammoniakate 1043; Gittertypus 1089; Hydrate 1042.
- Czerny, M. Absorption 90; Bandenformel 93; Moleküldaten 100; Trägheitsmoment aus Ultrarotspektren 92; Ultrarotabsorption, Kristalle 653, 702, 703.
- Dadiou, A. C-H-Bindung 1005; Eigenschwingungen organ. Körper 141, 144; Ramaneffekt 116, 133, 138, 151; Verbrennungswärme, Additivität 152.
- Dadiou, F. 148, 149.
- Dahl, O. 872.
- Dählmann, H. 1101.
- Dakers, J. 329.
- Damaschun, J. 1041.
- Dane, F. 135.
- Darbyshire, J. A. Oberflächeneigenschaften der Kristalle 833; Wismutspaltflächen 828.
- Darbyshire, O. 101.
- Darwin, C. G. D.s dynamische Theorie 17; Elektronenverteilung in der Zelle 17; Mosaikkristalle 831, 835; Röntgenreflexion 790.
- Das, L. M. 49.
- Das Gupta, R. N. 49.
- Das Gupta, R. N. 57.

- Datta, S. 1042.
 Daure, P. Eigenschwingung Tetrahalogenide 141; Ramaneffekt 151.
 Dauvillier, A. 844.
 Davidsohn, P. M. Dissoziationswärme, Wasserstoff 1000; Moleküldaten 100.
 Davies, E. C. H. 28.
 Davis, B. Mosaikfehler der Oberfläche 832; Orientierungsfehler 831.
 Davisson, J. Anomale Dispersion, Elektronenwellen 495; anomale Elektronenreflexion an Nickel 496, 497; Elektronenreflexion 320, 492; Gitterpotential, scheinbares 498; Oberflächen-schichten 948.
 Dawidenkow, N. Kristallverformung 904; Plastizität und Bewässerungsnachwirkung 902; Verfestigung durch Lösungsmittelinwirkung 902.
 Debierno, A. 265.
 Debye, P. Abstoßungskräfte 175; Anziehungskräfte 163, 182, 215; assoziierte Moleküle 1021; Atomabstände 59, 147; Atomfaktor 18; Atomwärme 671, 672, 673; Auszählung der Eigenschwingungen 650; Beugungsbild, Flüssigkeiten 262; charakteristische Temperatur 500, 521, 529; Debyesches Gesetz 726; Debyesche Temperatur 675; Deformation der Ionen 940; dielektrische Polarisation 40; Dipolanteil aus Dispersionskurve 44; Dipolmomente 38, 62, 63, 948; Dipolsubstanzen 38; elastisches Kontinuum 682; elektrisches Moment, Ion 941; elektrisch. Moment, Moleküle YCX_3 148; Elektronenhüllen 74; Elektronentheorie der Metalle 1008; Elektronenverteilung in der Zelle 17; Energieformel 689; flüssiges Hg, Struktur 815; Gitterstruktur, Lithium 250; Gitter, Wärmeleitfähigkeit 537; Gitterwellen 501; Hückelsche Theorie 219, 238; Induktionseffekt 184; innere Reibung 225; Kraftkonstanten, Tetrahalogenide 142; mikrokristallene Stoffe 950; Molekularpolarisation, Temperaturabhängigkeit 42; Moleküldimensionen 214; polare Molekeln 69, 740; Potential neutraler Gebilde 170; Quadrupolmolekül 185; Richteffekt 184; Röntgenanalyse und Atombindung 957; Röntgeninterferenz 260, 262, 265, 266, 523, 948; Röntgeninterferenzen in Gasen 25, 26; Röntgeninterferenz organ. Substanzen 58; spezifische Wärme 670, 690; starke Elektrolyte 1049; Theorie der Kohäsion 750; van der Waalssches a und b 165, 230; Verteilungsgesetz 266; Wärmeleitung, Kristall 699, 700, 701; Wechselwirkung 188; Zustandsgleichung, Kristall 682; zwischenmolekulare Kräfte 1017.
 Decker, H. 1123.
 Dehlinger, U. Gitter 11, 646, 802; Gleitung 836; Gold-Kupfer-Verbindungen 1011; intermetallische Verbindung 1010, 1012; Mischkristalle, Resistenzgrenzen 1107; Rekristallisation Al 816.
 Dehlinger, W. 323, 650.
 Dekker, J. W. 217.
 Delbrück, M. Abstoßungspotential, Edelgase 180; Li-Molekül 179, 593; potentielle Energie zweier Atome 277; Valenzbindung 278.
 Dempster, A. J. 222.
 Dengel, G. 71.
 Denison, G. H. 69.
 Dennis, L. M. 12.
 Dennison, D. M. Absorption 90; Bandenspektrum 94, 115; dielektrische Flüssigkeiten 43; Eigenschwingungen 124, 126, 127, 128, 138; elektrisches Moment 654; Energieformel 108; Fremddiffusion 872, 873; Kraftkonstanten NH_3 138; Ladung HCl 92; Moleküle, nichtlineare 120; Molekül, potentielle Energie 109; Serienformel 139; Spektrum C_2H_2 116; spezifische Wärme 154.
 Dent, B. M. Gitterkonstanten 280f.; Ionenanlagerung 809; Kraft zwischen Gasatomen 142; Oberflä-
 chenenergie 763, 799; Parameter, Kristalle 716, 724; Rißbildung 800; Virialkoeffizient, zweiter 199.
 Descamp, R. 65.
 Deutschbein, O. Fremdstoffphosphore 852, 853; Phosphoremission 852.
 Devaux, H. 28, 29, 31.
 Dickinson, R. G. Atomabstand, Tetrahalogenide 142; Gitter, anorganische 11, 12; Komplexverbindungen 1038, 1127; Molekülstruktur organischer Moleküle 13, 14; Raman-effekt 111, 115, 137, 140.
 Dickson, E. C. S. 12.
 Dieke, G. H. Bandenspekttra 89; Dissoziation, Wasserstoff 1000, 1003; Moleküldaten 101; Raman-effekt 104; Rotationsbanden nichtlinearer Moleküle 146.
 Diesselhorst 334.
 Dietz, V. 143.
 Dijke, G. D. van 300.
 Dillon, R. T. 111, 115, 137, 140.
 Dirac, P. A. M. Diracsche Theorie 455, 556; Pauliverbot 334; Quantentheorie d. Gitterschwingungen 54; Valenzbindung 278.
 Ditchburn, R. W. 868.
 Dixit, K. R. 833.
 Doelter, C. 833.
 Dohse, H. 816.
 Dolezalek 226.
 Dommerich, K. H. Schubspannungsgesetz 916; Verfestigung durch Lösungsmittelinwirkung 901, 902.
 Donat, E. 815.
 Donath, B. 149.
 Donde, A. 36.
 Donle, H. L. 62.
 Dornte, R. W. Dipolmomente 49, 50, 65; Moleküle, dipollose 45.
 Dorsman, C. 229.
 Douglas Clark, C. H. 923.
 Doule, H. 63.
 Drucker, C. 267.
 Drude, P. Atomtheorie 924; Brechungsindex für polarisiertes Licht 87; Dispersionsformel 662, 663, 702, 703, 947; elektrische Leitfähigkeit 333, 354; Elektronentheorie der Metalle 1008; Kristalloptik 312; optische Aktivität 664;

- Reflexionsformel 318; Resonanztheorie 702; Ultrarotbanden 40.
- Duane, W. 19.
- Dubief, J. 241.
- Duclaux, J. 225.
- Dullenkopf, W. 1013, 1014.
- Dulong 669, 671, 675, 676, 677.
- Dumas 946, 968.
- Dummer, E. 235, 236.
- Dunham, J. L. 94.
- Dunkel, M. Aquobasen 1043; Atomchemie 923; Verdampfungswärme, organ. Moleküle 1019.
- Dunn, J. S. 874.
- Dunn, S. H. 871.
- Dunoyer, L. 223.
- Dünwald, H. 888.
- Dupérier, R. 1122.
- Dupré, La Tour, F. 276.
- Durau, F. 817.
- Durbin, F. M. 222.
- Dushman, S. Ablösungsarbeit 869, 876; Diffusion 863, 883; Fremddiffusion 872, 873; Sättigungsstrom 350.
- Dutta, A. K. 1000.
- Dyer, J. W. W. 33.
- Dyment, S. 15.
- Eastman, E. D. 267.
- Eastwood, E. 117.
- Ebel, F. 1008.
- Ebeling, I. 318.
- Ebert, F. Gesättigte Strukturen 1016; Gitter binärer Verbindungen 995; Ionenradius 933.
- Ebert, L. Assoziierte Moleküle 1021; Dipolmoment 63; freie Drehbarkeit 71; Molekularisation 38, 42, 43; Molekülform 71; Stabilität der cis-Form 68.
- Eckart, C. Berührung zweier Metalle 444; Brechung der Elektronenwelle 324; Elektronentheorie der Metalle 1008; Voltadifferenz 443.
- Edgar 1004.
- Edner, A. Einbau in Kristalle 825; Farbe der Kristalle 834; Fremdstoffkonzentration 858; Gleitebenen, Steinsalz 914; Tyndallkegel in NaCl 834; Ultramikronen 856; Verfestigung durch Fremdkörperereinbau 900.
- Edwards, R. S. 228, 230.
- Eggert, J. Farbzentrum 842; photochemische Ausscheidungen 836; physikalische Chemie 923; Silberhalogenide, Färbung 849.
- Eglin, J. M. 872.
- Egloff, G. 34.
- Ehlert, E. 617.
- Ehrenberg, W. Anomale Dispersion, Elektronenwellen an Kupfer 495; Atomfaktor 17, 260; elektrischer Kontakt 446; Elektronenverteilung bei Kristallen 19; Fehlorientierung im Kristall 832.
- Ehrenfest, P. Adsorbierte Schichten 168; Diamagnetismus Bi und Sb 1134; Röntgenstrahlinterferenzen in Gasen 25; Streuung durch Molekül 262; Symmetriezahl des Moleküls 155; Tracht der Kristalle 763.
- Ehrhardt, F. 27.
- Einstein, A. Atomwärme 673; Beweglichkeit gelöster Teilchen 234; Bose-Einsteinsche Statistik 341; Diffusionskonstante und Beweglichkeit 864; Dimensionsformel 680; Dulong-Petitsches Gesetz 670; Formel spez. Wärme 689; gyromagnetischer Effekt 1125; innere Reibung 237, 238; Lindemannsche Formel 657; Madelungsche Formel 657; Photoeffekt 352; Relativitätstheorie 779; spezifische Wärme 670, 671, 672, 674, 690; Stokesche Formel 235; Theorie der Schwankungserscheinungen 684.
- Eisenlohr, F. 159.
- Eisenschütz, R. Anziehungskräfte H 189; Dispersions-effekt 187, 1017; Molekülform 71; Valenzbindung 278; Viskosität von Lösungen 238; Wechselwirkung 188, 191.
- Eisner, A. Adsorption 817; Oberflächendiffusion 867.
- Eitel, W. Chemische Beschaffenheit der Kristallzusatzteilchen 834; Farbe der Kristalle 834; Mikroskopische Kristallausscheidung 835; Oberflächenenergie, Zinkblende 764; submikroskopische Kristallbeimischung 835.
- Ekman, W. 1013.
- Eldridge, J. A. 224.
- Elert, W. 139.
- Ellet, A. 224.
- Elliot, A. Dissoziationswärme, Halogene 999; Molekülarten 101; Spaltungsarbeit, Halogenmoleküle 1003.
- Ellis, J. W. Absorption durch organische Gruppen 150; Ammoniakbanden 139; Eigenschwingungen, Benzol 129, 145; N-X-Bindung 1005; Schwingungsspektrum, Amine 138; Spaltungsarbeit, spektroskopisch 1005; Ultrarotbanden CH₄ 140.
- Elsasser, W. 556.
- Emde, F. 178.
- Emersleben, O. Abstoßungspotential-Gitter 718; Gitterpotentiale 713.
- Emich, F. 805.
- Ende, W. 910.
- Engel, L. Dipole 51, 52, 54; Dipolmoment 49, 50, 56, 58, 59, 63, 66, 72.
- Engelbrecht, G. 151.
- Engelhard, E. Baufehler, thermodynamisches Gleichgewicht 855; Elektronenablösungsarbeit Cu₂O 888; Elektronenleitfähigkeit, Halbleiter 887; Fremdstoffabsorption 852; lichtelektrische Leitung 852, 887.
- Enskog, D. Innere Reibung 225; Potenzgesetz 227; Sutherlandische Formel 226.
- Eötvös 215.
- Ephraim, F. Borbindung 976; Löslichkeit 1052; Normalpotentiale 1084; relative Größe der Ionen 1059.
- Epstein, P. S. 607, 609.
- Erbacher, O. 866.
- Erdey-Gruz, T. 824.
- Erhardt, F. 26.
- Erhardt, P. 262.
- Erlenmeyer, H. 988.
- Erlor, W. Mischkristalle, Resistenzgrenzen 1107; orientierte Ausscheidung 1107.
- Ernst, Th. 750.
- Errera, J. Benzolmolekül 52; dielektrische Polarisierung 38; Dielektrizitäts-

- konstante 647, 802; dipollose Stoffe 43; Dipolmomente 42, 49, 57, 58, 59; Dispersion nahe Schmelzpunkt 42; Eis, anomale Dispersion 69; Ultraviolettpektrum, Benzol 143.
- Ertel, H. 840.
- Esmarch, W. 772.
- Estermann, I. Atomwanderung an Oberflächen 867; Dipolmomente, organisch 50; Dipolstärke 44; Dipolsubstanzen 38; Haftwahrscheinlichkeit Hg 704; Kondensation von Molekülen an Festkörpern 867; Kristallwachstum 704, 807, 808; Molekularstrahlstrahlen 867; Moleküle, dipollose 46; Molekülform 71; monomolekulare Oxydschichten 28.
- Eucken, A. Absorptionsfrequenzen, Kohlensäure 110; Anziehungskräfte der Moleküle 163; Atomchemie 923; chemische Konstante 155, 156; C—O-Bindung 977; Dampfdruck 167; Dipole, Zusammenwirken 54; Dipolmomente 59, 60; Dissoziation 73; Kombinationsfrequenzen, Kohlensäure 111; Kraftgesetz 98, 99, 101; Oberflächenenergie 213; mehratomige Moleküle 106; Neigung der OH-Gruppe 85; Rotationsspektrum, Wasser 130; Spaltungsarbeit für Atombindungen 998; spezifische Wärme 154; Viriolkoeffizient, Temperaturabhängigkeit 201; Wärmeleitfähigkeit 540, 700; Wasser, Struktur 131.
- Evans, U. R. 874.
- Eve, A. S. 925.
- Everdingen, M. J. M. von 683.
- Evert, H. 852.
- Evjen, H. M. Gitterpotentiale 713; Gitterstruktur, sekundäre 803, 805.
- Ewald, P. P. Absorptionsstreifen der Moleküle 79; atomistische Auffassung der Energie 771; Ausbreitungskugel 386; Auslöschungssatz 789, 790; Brechung, Gitter 787; Doppelbrechung 782; ebene Welle in Dipolgittern 773; Ewalds dynamische Theorie 17; Fehlorientierung im Kristall 832; Gitter 10, 11, 242, 268, 275, 370, 625, 792, 796, 994; Gitteroptik, Röntgenstrahlen 9, 790, 793, 794; Gitterpotential 709, 710, 711, 712, 718, 731; Gittertheorie 659, 772, 798; langsame Kristallisation 814; Moleküle und Anisotropie 75; Moosaikkristalle 831; optische Aktivität 86; Realkristall 798; Röntgenanalyse 136; Rotation von Ionen 70; Summationsmethode 779.
- Ewald, W. Verfestigung des Einkristalls 894; Verfestigung durch Lösungsmittelleinwirkung 901, 902; Zerreibfestigkeit, Kristall 769.
- Ewing, F. J. 12.
- Eyring, C. F. Austrittsarbeit, Wolfram 437; Elektronenemission bei starken Feldern 441, 442.
- Faessler, A. 310.
- Fahlenbrach, H. 1124.
- Fahrenhorst, W. 896.
- Fajans, K. Absorption, Silberhalogenide 841; Abstoßungsfeld in Kristallen 174; Abstoßungspotential, Gitter 717; Adsorption an Kristallen 817; Atombau 923; Bindungswärme 961; Bindungsenergien der Kohlenstoffatome 32, 33; Bornscher Kreisprozeß 100, 959, 1076; C—C-Bindung 1000, 1001; Deformation des Dipols 46; Deformation der Elektronenhüllen 995; Deformation der Ionen 940, 1061, 1062; Deformationsenergie 246, 1063; Deformationsregel 1030; Dissoziationsarbeit 153; Elektrolyte, refraktometrisch 1049; Elektronenaffinität 965; Fajanscher Kreisprozeß 729; Farbe von anorganischen Verbindungen 1065, 1066; Gitterabstände 1059, 1097; Gitterenergie 730; Hydratationswärme 217, 218, 1051, 1054; Hydrate 1042; Ionengröße 247, 932, 934, 938, 1134; Kristallwachstum 818; Leitfähigkeit, Kristalle 884; Löslichkeit 1052, 1068; Lösungstheorie 1050; Lösungswärme 217, 218, 1052; Magnetonzahl bei Komplexbildung 1040; Mischkristalle 824; Molekularrefraktion 281; Molekularrefraktion 328, 941, 943; Oktetrefraktion 983; Polare und nichtpolare Bindung 750; Polarisation 1089; Polarisierbarkeit 99, 740, 744, 760, 942, 943, 944; radioaktiver Verschiebungssatz 980; Refraktion von Elektrolytlösungen 1066, 1067; Refraktionsdaten 944, 981; Refraktionsverminderung 945; relative Größe der Ionen 1059; Röntgenabsorption 1024; Salzhhydrate 1043; Schmelzpunktsanomalie 1060; Siedepunktsanomalie 1064; Silberhalogenide, Färbung 849; Spaltungsarbeit 998, 1004; Übergang von Ionen- zur Atombindung 1030; Verbrennungswärme 66, 1004; Verdampfungswärme, Kohlenstoff 999; Verfestigung 946, 1024; Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle 979; Wechselwirkung neutraler Gebilde 173.
- Fakidow, J. 366.
- Falkenhagen, H. Dielektrizitätskonstante, Temperaturabhängigkeit 751; Dipolgase 186; Elektrolyte 1049; Elektrostriktion 635.
- Farkas, A. 807.
- Farnsworth, H. E. Elektronenbeugung 495; Elektronenreflexion 320; Gitterpotential, scheinbares 498.
- Farquharson, J. 329.
- Farrington, Daniels 149.
- Faxén H. Atomfaktor 18; Röntgenstreuung 310; Wellentheorie isotroper Körper 772; Wirkungsquerschnitt von Atomen 309.
- Feick, R. 849.
- Feigl, F. Tüpfelreaktion 805; Kristalle, chemischer Abbau 837.
- Feitknecht, W. 827.

- Felsing, W. A. 213.
 Fermi, E. Atom 418; Elektronengas 289; Elektronenpotential 426; Elektronenverteilung 24, 180, 289; Fermimodell 247, 424; Grenzenergie 445, 453, 459, 467, 474, 483, 527, 562, 575; NH_3 -Ion 139; Potentialverteilung 417; Quantelung einatomiger Gase 334; Raman-effekt 111, 114, 656, 1026; statistische Methode 416, 479; Verteilungsfunktion 342, 343, 350, 430, 517, 519, 533.
 Fesefeldt, H. Absorption, Silberhalogenide 841; photochemische Wirksamkeit 842.
 Festing, E. R. 149.
 Fikentscher, H. Beweglichkeit von Lösungen 238; Viskosität von Lösungen 238.
 Firth, E. M. 20, 21.
 Fischelew, B. Gegenspannungseffekte 907; lichtelektrisches Leitvermögen 846.
 Fischer, E. K. 30.
 Fischer, K. 1051.
 Fischer, K. T. 27.
 Fischer, W. Chemische Zusammensetzung und Eigenschaftssprünge 1023; Gitter AlCl_3 1022.
 Flechsig, W. Absorptionsspektrum 843, 852; lichtelektrisches Leitvermögen 846; Phosphoreszenzspektrum 852.
 Fleischmann, R. Lichtelektrischer Effekt 840, 841; photochemisch wirksame Absorption 841.
 Focke, A. B. 830.
 Foëx, G. 1124.
 Fogelberg, J. M. 62, 72.
 Fokker, A. D. Kristallsymmetrie und Reststrahlen 644; Ultrarotabsorption, Kristalle 653.
 Fokker, S. A. 701.
 Fonda, G. R. 872, 921.
 Foote, F. 862.
 Forro, M. Alkalihalogenide Fremdstoffabsorptionsbande 851; Eigenabsorption von Steinsalz 838.
 Försterling, K. Absorption, Gold 460; Atomwärme 674, 675; Eigenschwingungen, Gitter 657; Elastizitätstheorie, Kristalle 632; Energie eines Kristalls 674; Metalle im Infrarot 318; optische Konstanten, Metalle 582; Reststrahlen 652; Ultra-rotreflektion 324.
 Foussereau, G. 878.
 Fowler, R. H. Austrittsarbeit aus Metall mit Oberflächenschicht 445; Dampfdruck fester Wasserstoff 69; Dampfdruck von Kristallen 327; Durchlässigkeitskoeffizient 432; Elektronenaustritt aus kalten Metallen 436; Elektronenemission bei starken Feldern 441, 442; innere Reibung, Gase 229; Ionengröße 248; Rayleighsche Formel 216; Richardsonsches Gesetz 436; statistische Mechanik 198; thermodynamische Eigenschaften von H_2 und Cl_2 157; Übergangsschicht 217; Virialkoeffizient 199, 200.
 Fox, J. J. Eigenabsorption, Diamant 838; Eigenschwingungen NH_3 138; Feinstruktur, Ammoniakbanden 137; lichtelektrische Leitung, Diamant 839.
 Fraenkel, W. Additive Eigenschaften 795; Kristallverunreinigungen 806; Mischkristalle 921.
 Fragmen, G. G. 1012.
 Francis, F. 276.
 Franck, J. Elektronenaffinitäten 728; Elektronendurchgang durch Gase 220; Ionenverbindung 968; Moleküldaten, Silber-salze 102; Ultraviolett-absorption und Bindungsart 1031.
 Frank, A. Freie Ionen in seltenen Erden 331; Magnetismus seltener Erden 1123.
 Frank, N. H. Galvanomagnetischer und thermomagnetischer Effekt 368; magnetische Widerstandsänderung 571 ff.; magnetischer Widerstand 367; Thomsonkoeffizient 360.
 Frankenburger, W. Adsorption an Kristallen 817; Atomchemie 922.
 Frankenheim, L. 1108.
 Frantz, H. W. 213.
 Franz, Wiedemann-Franz-sches Gesetz 333, 356, 361, 368, 535 f., 541.
 Franz, K. Fluoreszenz, Formaldehyd 146.
 Franzier, C. W. 677.
 Fraser, R. G. J. 1131.
 Frazer, J. H. 28.
 Fredenhagen, K. 218.
 Frédéricksz, V. Absorption, Chrom, Gold 460; Metalle im Infrarot 318; optische Konstanten, Metalle 582.
 Freed, S. Absorptionsspektrum 1123; elektronen-isomere Zustände 1123; Paramagnetismus, Verbindungen der Übergangselemente 1130.
 French, R. C. 833.
 Frenkel, J. Abstoßungsfeld in Kristallen 174; Anziehungskräfte in Metallen 250; Austrittsarbeit 415, 424; Berührung zweier Metalle 444; Detektorwirkung 452; elektrischer Kontakt 446; Elektronenpotential 422; Elektronentheorie der Metalle 1008; Fermische Verteilung 339; Gleitvorgänge, Kristall 893; magnetische Wechselwirkung der Metallelektronen 556; Metalle, Zusammenhalt 251; Paramagnetismus beim absoluten Nullpunkt 473; Potential im Metall 417; Potential am Rande des Metalls 418; Schwellenenergie des Plätzetausches 862; Steinsalzgitter, Schubfestigkeit 889; Sublimationswärme 427; Wärmeleitung 356; Wechselwirkung neutraler Gebilde 173 f.; Zwischengitterplatz 802, 862.
 Frenzel, A. Graphit, Bindungsart 1035; Graphit-säure 1048.
 Frerichs, O. 101.
 Frerichs, R. Dissoziationswärme O_2 1000; Spaltungsarbeit, O_2 -Molekül 1003.
 Fresnel, F.sches Gesetz 661, 667, 790; Wellengleichung 793.
 Freudenberg, K. Molekül-abstände, Wasserstoffverbindungen 982; Molekülkonstanten, Wasser 746; Stereochemie 1.

- Freundlich, H. Adsorptionsverdrängung 820; Beweglichkeit von Lösungen 238; dünne Schichten 27.
- Friedel, E. Elementarzelle der Kohlenwasserstoffe 15; flüssige Kristalle 37f.; Gitter von Kettenverbindungen 275.
- Friedel, G. Chemische Kristallographie 1085; Eindringen von Lösungsmitteln in Kristalle 837, 857; flüssige Kristalle 37; Kristall, Lösungsgeschwindigkeit 837; Plastizität, Diamant 895.
- Friederich, E. Elektronenleitung, Halbleiter 888; Leitvermögen, Oxyde 888; Schmelzpunkt 1060, 1115; Härte von Kristallen 1113.
- Friesen, St. v. 796.
- Frisch, R. Anlagerung, Strukturanalyse 817; Oberflächeneigenschaften der Kristalle 833.
- Frivold, O. F. 751.
- Fröhlich, H. Färbungsbande AgCl 831; Leitungselektronen im Metall 316; lichtelektrischer Effekt 467, 471; magnetische Wechselwirkung der Metallelektronen 556; Metallabsorption, langwellige Grenze 459; Sekundärelektronen 499; Ultraviolettabsorption, Halogenide 316.
- Froman, D. K. 20f.
- Fromherz, H. Absorption, Silberhalogenide 841; Fremdstoffabsorption 852; Fremdstoffeinbau in Kristalle 824.
- Frum, A. 846.
- Frumkin, A. Adsorption 169; Oberflächenpotential 36.
- Fuchs, N. 825.
- Fuchs, O. Brechungsindex von Kohlensäure 43; Dipollosigkeit von CO₂ 44; Dipolmomente 49f., 57, 61; Dispersionskurve, Kohlensäure 170; elektrisches Moment, Moleküle YCX₃ 148; mehratomige Moleküle 106; Moleküle, dipollose 45; Ultrarotabsorption NaCl, KCl 325.
- Fuchs, R. 280.
- Fues, E. 258.
- Fues, F. 93.
- Fujioka, Y. Langwellige Strahlung, Absorption und Dispersion 579; Stoßverbreiterung 317; Wellenpaket 507.
- Fuller, M. L. 835.
- Fulweiler, W. H. 144.
- Furry, W. H. Austauschintegral Li₂ 593; potentielle Energie, zwei Atome 277; Wechselwirkung zweier Atome 278.
- Fürth, R. 236.
- Gaertner, H. 221.
- Gaertner, H. R. v. 1103.
- Gajewski, H. Abstand C—O 112; Form des NH₃-Ion 137; Röntgenstrahlinterferenzen 25f., 114, 262.
- Gale, H. G. 101.
- Ganesan, A. 113, 151.
- Gans, D. M. 30.
- Gans, R. Dielektrische Polarisation 40, 41; Halleffekt 363, 366; Kereffekt 79, 82, 84f; Lichtstreuung nichtisotroper Moleküle 74; optische Aktivität 86; Richteffekt 81.
- Gantzckow, H. 853.
- Garelli 1103.
- Garelli, F. 1104.
- Garner, W. E. 836.
- Garre, B. 869.
- Garrick, E. J. 1039.
- Garrick, F. J. Ammoniakate 1044; Hydratationswärme 218, 1051.
- Garrido, J. 15.
- Gaubert, P. Fremdkörper-einlagerung in Kristalle 822; Kristallfärbung 822; Mischkristalle 819; orientierte Ausscheidung 1108.
- Gauzit, J. 77, 139.
- Gaviola, E. 1003.
- Geffcken, W. 1049, 1066.
- Gehlhoff, G. 825.
- Gehrkens, K. A. 63.
- Gehrts, A. 872.
- Geiler, J. 874.
- Geiss, W. 872.
- Geller, A. 869.
- Gentile, G. 613.
- Georgieff, M. 919.
- Georgitses, N. 1104.
- Gerasimov, N. 241.
- Gerhard, Sh. L. 120.
- Gerhardt 946.
- Gerlach, W. Atomstrahlen im Magnetfeld 1131; Bohr-
- sches Magneton 1120f.; Drehung der Magnetisierungsrichtung 618; Elektronenaffinität, O-Atom 966; Kristallverunreinigungen 805; MgO-Gitter 995; Molekularstrahlen 223; Reststrahlen 957; Röntgenanalyse u. Atombindung 957; Widerstand im Magnetfeld 617.
- Germer, L. H. Elektronenreflexion 320, 492, 496f.; anomale Dispersion, Elektronenwellen 495; Elektronenaustritt, Maxwell'sche Verteilung 433; Gitterpotential 498; Oberflächeneigenschaften der Kristalle 833; Oberflächenschichten 948.
- Gerstäcker, A. 14, 71.
- Gerthsen, C. 25.
- Ghosh 1049.
- Ghosh, P. N. 113f.
- Giauque, W. F. Dampfdruck fester Wasserstoff 69; spezifische Wärme, Anomalie 70.
- Gibbs. Gitter von Kettenverbindungen 275; Potential der Masseneinheit 342.
- Gibbs, J. W. Kristallwachstum 807, 811; optische Aktivität 664; Röntgeninterferenzen, Quarz 787; Tracht der Kristalle 763.
- Gibbs, R. E. 16.
- Gibby, C. W. 201.
- Gibson, G. E. Dissoziationswärme, Halogene 999; Moleküldaten 101; Spaltungsarbeit, Halogenmoleküle 1003; Symmetriezahl des Moleküls 155.
- Giebe, E. 71.
- Gilbert, F. L. 1130f.
- Gille, F. 822.
- Gingold, J. Gegenspannung in Kristallen 879; Kristallisationsbedingungen 858; Ginnings, D. G. 878.
- Glamann, P. W. 38.
- Glaser, A. 161.
- Glocker, R. Atomfaktor 17; Mischkristalle, Resistenzgrenzen 1107; Röntgenabsorption 261, 300; Röntgenemission 310, 466.
- Goard, A. K. 34.
- Goens, E. Elastische und thermische Anisotropie 688; Legierungswiderstand 553; spezifische Wärme, Zink, Kadmium

- 675; Wärmeausdehnung, Kristall 689, 691; Wärmeleitfähigkeit, Metalle bei tiefen Temperaturen 535.
- Goepfert-Mayer, M. Gitterstöße 537; Polarisierbarkeit der Ionen 99, 328, 741; Streustrahlung 76; Symmetriezahl des Moleküls 155.
- Goethals, C. A. 878.
- Goetz, A. Flüssige Blockphase Bi 816; Fremd-atome im Kristall 830; Gitterausdehnung 830; Kristallbildung a. Schmelze 815; magnetische Eigenschaften und Fremd-atome 830; Mosaikstruktur 832; Schichtstruktur 828f., 831, 861; Sekundärstruktur 7, 770, 829; Verunreinigungen und Kristallbau 830; Wärmeausdehnung 830.
- Goldammer, R. 44.
- Goldschmidt, V. M. Anomale Mischkristalle 1111; Antisomorphie 1085; Aufspaltung der Komplexe 1037; Atomabstände 996, 1059; Atomchemie 922; Bindung CaTiO_3 1034; chemische Kristallographie 1085; geochemische Verteilung der Elemente 923, 1116f.; Gittertypen 11, 270, 749, 797, 1091, 1094; Grenzzadius 1090; Härte von Kristallen 1113f.; innere Mischkristallbildung 1110; Ionen als starre Kugel 734; Ionen-daten 143; Ionenradien 142, 147, 247, 722, 802, 932ff., 938, 984, 1033, 1092, 1097f.; Isomorphie, anomale 1112; Isopolymorphie 1085; Kontrapolarisation 1036; Kristallgittertypen 994; Lanthanidenkontraktion 936; Leitfähigkeit, Kristalle 884; Molekül-abstände, Wasserstoffverbindungen 982; Morphotropie 1089; Modellstrukturen 1099; polymere Isomorphie 1085; Polymorphie und Atombau 1093; Silikate, Einteilung 1045; Silikate, Struktur 1044f., 1047; Stabilität der Moleküle 745; Tarnung der seltenen Erden 1118; Wirkungs-radien 938f., 1070.
- Goldstein, E. Photochemische Wirksamkeit 842; substraktive Färbbarkeit 840.
- Göler, v. 897.
- Gonell, H. W. 13.
- Good, W. Röntgeninterferenzen an Flüssigkeiten 816; Streuung an Lösungen 266; Streuung von molekularen Flüssigkeiten 266.
- Goodhue, E. A. 11.
- Gorter, E. 34.
- Gosh, P. N. 49, 57.
- Gossling, B. S. 436, 441.
- Gossner, B. Chemische Kristallographie 1085; Mischkristallbildung 1094.
- Gottfried, C. 950.
- Graf, L. 815.
- Graffunder, E. 72.
- Granier, J. Depolarisation 77; Dispersionsanomalien 42, 69.
- Gray, F. W. 329.
- Green, E. W. 63.
- Grendel, F. 34.
- Griffith, A. A. Bruchtheorie 890; Festigkeit von Fäden 903; Rißlänge 891; Zerreißfestigkeit 765, 770.
- Grimm, H. G. Abstößungsfeld in Kristallen 174; Ammoniakate 1044, 1080; Atomeigenschaften 1027; Atomionen, periodisches System 930; Aufbau der Materie 923; Außenelektronen 1061; Bildungswärme 961, 963, 1075f.; Bindungsarten 1032; diamantartige Stoffe 993; Elektronenaffinität 965; Elektronenverteilung 929; Gang der Atom- u. Ionen-eigenschaften 1059; Gitterabstand 1059, 1097; Gitterenergie, Halogenide 1078; Graphit, Bindungsart 1035; Größe von Pseudootomen 984; Hydrid-Verschiebungssatz 980; Ionenabstand 997; Ionenradien 247f., 932, 934, 937f., 1134; Ionisierungsspannung 1058; Isomorphie 1096, 1103f.; Löslichkeit 1081; Mischkristalle 1101, 1104; negatives Atomion 965; Normalpotentiale 1083; organische Moleküle 985; orientierte Ausscheidung 1102; Plagioklasreihe 1103; Protonenaffinität 978; Reaktionsgeschwindigkeit 988; Spaltungsarbeit 1002; Stoffe mit verschiedenen Bindungsarten 1034; Systematik der Atommoleküle 988; Valenzwechsel 972; Verbindungsarten 951; Verbrennungswärme, Additivität 152; Wertigkeit der kationenbildenden Elemente 960.
- Grindley, E. 15.
- Groenewald, H. J. 310.
- Groh, J. 869.
- Gronwall, T. H. 220.
- Groot, W. de 851.
- Gropper, L. 197.
- Gross, R. 704.
- Gross, W. J. 47.
- Groth, P. Anomale Mischkristalle 1110; chemische Kristallographie 1085; Isomorphie 1094; Mischkristalle 1100, 1103; Morphotropie 983, 1085; Mosaik-kristalle 831; Unzusammen-drückbarkeit der Moleküle 6; Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle 979.
- Grube G. 871f.
- Grube, O. 740.
- Grünberg, G. 901.
- Grüneisen, E. Additivität der Wärmewiderstände 548; Anziehungskräfte in Metallen 250; Atomwärme 668; elastische u. thermische Anisotropie 688; Gesetz der isothermen Geraden 555; Gitterabstand 243; Legierungswiderstand 551, 553; Lindemannsche Formel 657; spezifische Wärme, Zink, Cadmium 675; Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit 523, 532; Wärmeleitfähigkeit, Metalle 535f.; Wärmeausdehnung, Kristalle 689, 691; Zustandsgleichung fester Körper 677, 679ff., 682f., 706f.
- Gubeau, W. 1014.
- Guckel, M. 999.
- Gude, H. 139.
- Gudden, B. Eigenabsorption 839; Elektronenleitfähigkeit, Halbleiter 887; Färbung durch Röntgenstrahlen 842; Leitvermögen, Oxyde 888; lichtelektrische Leitung 839ff., 846;

- Verlagerung d. Färbungsbande 846.
- Gudris, N. Äußerer lichtelektrischer Effekt 840; photochemisch wirksame Absorption 841.
- Guillemain, V. Deformation des Dipols 46; Eigenfunktion der Elektronen 398, 595; Eigenschwingung, Pyramide 127; Methan, Modell 139; Wechselwirkung, H-Atome 190.
- Gunneson 361.
- Günther, M. Isomorphie 1104; Siedepunkt-Atom-moleküle 1018.
- Günther, P. 229.
- Guntz, A. 963.
- Gurney, R. W. 850.
- Guthrie, A. N. Diamagnetismus, Pd-Dampf 1135; magnetische Momente 1122.
- Guye, Ph. A. 157.
- Guyot, M. J. 36.
- Gyemant, A. 219.
- Gyulai, Z. Absorptionsspektrum, Alkali-Halogenid-färbung 843; additive Färbungen durch Metalldämpfe 844; Erregungszentren 848; Färbungsbanden, Kristalle 847; Farbzentren, Umwandlung 848; Hochtemperaturleitvermögen 881; Ionenleitvermögen, Steinsalz 921; Ionenwanderung bei Rekristallisation 922; Kolloidabsorption, blaues Steinsalz 845, 849; lichtelektrisches Leitvermögen 846; Tieftemperatur, Leitvermögen, Salzkristalle 878.
- Haas, W. J. de. Diamagnetismus, Wismut 479; gyromagnetischer Effekt 1125; magnetisches Moment NO 1132; Magneto-optik, Kristalle 317.
- Haase, M. 944.
- Haase, O. 920.
- Haber, F. Abstoßungsfunktion, Metallkristalle 249, 250; amorphe Stoffe 951; Bildungswärme, Halogenide 963; Bornscher Kreisprozeß 100, 728, 959; Coulombsche Kräfte zwischen Ionen 706; Deformation der Ionen 940; Elektronenaffinität 965; Elektronentheorie der Metalle 1008; Gitterenergie in Metallkristallen 250; Gitterstruktur, Lithium 250; Ionengitter 279, 664; Komplexverbindungen 1040; Kraftkonstanten, Gitter 247; Spaltungsarbeit, N-H-Bindung 1003.
- Haberlandt, H. 834.
- Haefner, R. 871.
- Haenni, P. 1048.
- Hagen, E. 318.
- Hagen, T. v. 869.
- Hägg, G. Metallische Hydride 1015; metallische Phasen mit Metalloidatomen 1014; Substraktionsgitter 862f.
- Hahn, O. Adsorptive Einlagerung 824; Einbau von Fremdstoffen in Kristalle 819, 823, 1112; Kristallverunreinigungen 805; Mischkristalle 818, 824; Radioaktive Fremdatome 853.
- Hailes, H. R. 836.
- Hainsworth, W. 227.
- Hamburger, L. 867.
- Handke 838.
- Hanemann, H. Entmischung, Mischkristalle 863; mikroskopische Kristallaus-scheidung 835.
- Hantzsch, A. Dissoziation, starke Säuren 1054; Hydroxoniumsals 1068; Pseudosäuren 1053.
- Haranalt, J. D. 300, 305.
- Harder, A. 1014.
- Harding, J. B. 36.
- Hardy, J. D. 138f.
- Hargreaves, J. 742.
- Harkins, W. D. Adsorption von Säuren an Oxyden 30; Dünne Schichten 28, 30, 34; Eigenschwingung, organische Gruppen 154; Oberflächenenergie 217; Oberflächenspannung 35; Ramanspektrum, Tetrahalogenide 141.
- Harnwell, G. P. Elektronen-streuung an Wasserstoff 25f.; Ionenstrahlen 222.
- Harris, L. 21.
- Harrison, G. B. Lichtelektrische Leitfähigkeit 842; Silberhalogenide, Tieftemperaturleitvermögen 880.
- Harteck, P. 69.
- Hartel, H. v. 71.
- Hartree, Ladungsverteilung 161, 247, 329; Potential-vertellung 484.
- Hartree, D. R. Atommodell 474; Eigenfunktion der Atome 414ff., 619; Elektron im Potentialfeld 425; Elektronendichte in Helium 7; Elektronenverteilung 19, 20f., 23; Hartreesches Potential 369; Ladungsdichte von Ionen 742; Röntgenstreuung an Atomen 260.
- Hartung, E. J. 849.
- Hasler, M. F. 828f.
- Hassé, H. R. Innere Reibung 229; Molekularrefraktion, Helium 158; Potenzgesetz 227; Sutherlandsche Formel 226; Wechselwirkung, H-Atome 190.
- Hassel, E. 751.
- Hassel, O. Atomabstand, Tetrahalogenide 142; Anomale Mischkristalle 1110; Deformation der Ionen 940, 1061; Dipolmomente, organisch 49f., 64f., 72; Elektrisches Moment, Moleküle YCX₃ 148; Gitter, anorganische 11; Komplexverbindungen 1038.
- Hatschek, E. 238.
- Hauge, T. 869.
- Haun, R. R. Eigenschwingung, organische Gruppen 154; Ramanspektrum, Tetrahalogenide 141.
- Hauptmann, H. 1093.
- Hauser, E. A. 1048.
- Hauy, R. J. 6.
- Havelock, T. H. Depolarisation 77; Dispersionsformel 80, 772; Gittertheorie der Kristalle 772; Polarisierbarkeit zweiatomiger Gase 76.
- Havighurst, R. J. Elektronenverteilung 19, 21, 23f.; Isodimorphie 1106; Mischkristalle 1100.
- Haworth, E. Moleküle, nicht-lineare 119; Valenzkräfte 108.
- Heberling, R. 228.
- Hecht, K. Lichtelektrische Leitfähigkeit 842; Silberhalogenide, Tieftemperaturleitvermögen 880.
- Heckmann, G. Abstoßungskraft 761; Flußspatgitter 731, 733; Pyroelektrizität 691; zweiatomiges Diagonalgitter 760.
- Hector, L. G. Diamagnetismus, Edelgase 160; Ma-

- gnetisches Moment, Sauerstoff 1132.
 Hedfeld, K. Konstanten des Wassermoleküls 132; Spektrum C_2H_2 117.
 Hedin, E. 861.
 Hedvall, J. A. Reaktion zwischen festen Phasen 868; Wismut, Struktur 861.
 Heide, F. Plastizität bei hohem Druck und Temperatur 895; Zwillingkristalle 890.
 Heil, K. 858.
 Heim, A. 868.
 Hein, F. 983.
 Heine, U. Lösungswirkung im Kristallinnern 837; Verfestigung durch Lösungsmittelinwirkung 901f.
 Heintze, W. 840.
 Heisenberg, W. Alkalihalogenide, Ioneneigenschaften 281; Comptonstrahlung 18; Deformation des Dipols 46; Deformation der Ionen 940, 1062, 1064; Dispersionsformel 582; Ferromagnetismus 612f., 1009; Gitter, gedehntes 251; Halogenide, Kernschwingung 325; H_2 -Molekül 979; H.sche Resonanzkräfte 9; Ionen deformation 941; Kernabstände 101; Kernschwingung 324; London-Heitler-Heisenbergsches Modell 585, 587, 594; Molekül, Energieformel 747; Molekülgestalt 282; Polarisierbarkeit von Ionen 328, 741f., 744, 746, 942; Röntgenstreuung 26, 260; Rydberg-Ritzsche Korrektur 281; Stabilität der Moleküle 745; Verfestigung 943; Wechselwirkung der Ionen 280; Wellenmechanik 923.
 Heitler, W. Abstoßungskräfte 179; Atombindung 757f.; Austauschintegral 484, 592; Dissoziationswärme, Halogene 999; Elektronenpaare und Valenzstrich 969; Homöopolare Bindung 276, 284, 756, 1130; Leitfähigkeit 251; London-Heitler-Heisenbergsches Modell 585, 593f.; O_2 -Molekül 972; Molekülaufbau 759; Moleküldaten 101; Molekültheorie 587; Potentielle Energie zweier Atome 277; Spaltungsarbeit, Halogenmoleküle 1003; Spinvalenz 993; Störungsverfahren 278f., 282; Symmetriezahl des Moleküls 155; unsymmetrische Atomanordnung 747; Valenz 972; Valenzbindung 278; Wasserstoffatom 176, 255; Wasserstoffmolekül 587; Wechselwirkung neutraler Atome 969.
 Helbig, K. Irreversible Veränderungen im Kristall 858; Kristallzerstörung durch Strahlung 858; Photochemisch wirksame Absorption 841; Rotverschiebung des Absorptionsspektrums bei Verformung 907; Steinsalz, Verformung 921; Subtraktive Kristallfärbung 842.
 Hellriegel, W. 976.
 Helmholtz, H. Atomistische Beschaffenheit der Elektrizität 947; Fernwirkungstheorie 771; 2. Hauptsatz 1083.
 Helmholz, L. Abstoßungsformel 218; Abstoßungskräfte 282; Elektronenaffinität 728, 965; Gitterenergie 288, 726, 802, 959; Ionenabspaltung, Halogenide 800; Kernabstände 101; Moleküldaten 102.
 Henderson, E. 15.
 Hendricks, S. B. Debye-Scherrerdiagramm 327; Drehung der Radikale 70; Gitter, anorganische 11f.; Molekülstruktur organischer Moleküle 13f.; Röntgenabsorption 310; Rotation im Kristall 70; Struktur von Ammoniumionen 13.
 Hengstenberg, J. Elementarzelle der Kohlenwasserstoffe 15; Molekülstruktur organischer Moleküle 14; Verfestigungsgebiet 900.
 Henning, F. 198.
 Henri, V. Depolarisation 139; Intensitäten, CH-Bindung 151; Ultraviolett Spektrum 144, 146.
 Hentschel, H. 11f.
 Hergenrother, R. C. Fremdatome im Kristall 830; Gitterausdehnung 830; Schichtstruktur, Metallkristalle 828; Verunreinigungen und Kristallbau 830; Wärmeausdehnung 830.
 Herlinger, E. 939.
 Herrmann, C. Anomale Mischkristalle 1111; flüssige Kristalle 38; Gitter von Kettenverbindungen 275; Gitter, anorganische 11; Gittertheorie 242, 798; Kristallgitter 10, 268, 272, 275, 625, 994; Optische Aktivität 786; Röntgenanalyse 136.
 Herrmann, K. Flüssige Kristalle 38; Gitter, anorganische 12.
 Hertel, E. Moleküle, dipollose 45; Molekülverbindungen 1020.
 Hertz 1049
 Hertz, G. Elektronendurchgang durch Gase 220; Reststrahlen 652; Ultrarotabsorption 324.
 Hertz, H. 773, 775ff., 787, 789.
 Herweg, J. Dipolmoment 42.
 Herz, W. 206.
 Herzberg, G. Dissoziationswärme O_2 1000; Borbindung 976; Fluoreszenz, Formaldehyd 146; Isosterismus 977; Moleküldaten 101; Struktur von Wasserstoffverbindung 980; Ultraviolett-Spektrum, Formaldehyd 146.
 Herzfeld, K. F. Abstoßungskräfte 174f., 717; Anlagerung Fremdbausteine 817; Anziehungskräfte 252; Atomanordnung in Mischkristallen 1107; Atomchemie 922; Ätzfiguren 837; Bildungswärme 961, 963; Dipole 54, 91; Dispersionskurve 193; Doppelbrechung 75, 784; Eigenabsorption, Kristalle 841; Gegenspannung in Kristallen 879; Gitterabstand, Ionenverbindung 1097; Gitterenergie 801; Hydratationswärme 218; Ionenradien 24, 247ff., 932, 934, 938, 1134; Kerr-Effekt 79; Löslichkeit 1050f.; Mischkristalle, Zerfall 1101; Polare Zu-

- stände 252; Verdoppelung der Linien in CO_3 -Ion 135; Verfestigung der Ionen 946; Wechselwirkung neutraler Gebilde 173; Wertigkeit der kationenbildenden Elemente 960.
- Herzog, G. Atomfaktor 20; Streustrahlung, Edelgase 261.
- Herzog, O. 1133.
- Herzog, R. O. Innere Reibung 240; Molekülgitter 6; Kolloide und Stokesche Formel 237; Röntgenstreuung, Flüssigkeiten 267; Spezifisches Volumen 236.
- Hess 1076f.
- Hess, R. 238.
- Hessenbruch, W. 806.
- Hettich, A. Ätzfiguren 837; Korngrößen 837; Molekülformen 71; Piezoelektrizität 71, 997; Schichtengitter Ag_2F 1049.
- Hettner, G. Eigenschwingungen NH_3 138; Ultrarotabsorption, Wasser 131; Ultrarotspektrum, festes HCl 70.
- Heuer, W. 238.
- Heuse, W. 64.
- Hevesy, G. v. Fremddiffusion in Blei 871; Ionenleitung 876, 883; Irreversible Auflockerung 864; Lanthanidenkontraktion 936; Leitfähigkeit, Kristalle 884, 1023; Mischkristalle, homogene 874; Selbstdiffusion von Kristallen 869; Silberhalogenide, Tieftemperaturleitvermögen 880; Tausch von Gitterbausteinen 861; Tieftemperaturleitvermögen, Salzkristalle 878; Übergang von diamantartiger Bindung in metallische 1026; Zink- und Kadmiumhalogenide 963.
- Hewlett, C. W. 267.
- Heydweiller, A. Molekularrefraktion 281; Molrefraktion 941; Polarisierbarkeit von Ionen 740.
- Heymann, E. 72.
- Heyse, G. 920.
- Hieber, W. 1129.
- Hilbert 773.
- Hildebrandt, J. H. Innere Energie 212f.; Kompressibilität, Gitter 720, 721; Oberflächenspannung 217.
- Hill, E. L. 291.
- Hilsch, R. Absorptionsspektrum, Alkalihalogenidfärbung 843; Alkalihalogenide, Fremdstoffabsorptionsbande 851; Dampffärbung 848; Eigenabsorption, Kristalle 841; Eigenabsorption, Steinsalz 838f.; Elektrizitätsbewegung in Alkalihalogeniden 840; Entfärbung 848; Farbzentrum 848; Kolloidabsorption, blaues Steinsalz 845, 849; Kristallentfärbung 846; Lichtelektrische Leitung 840; Lichtempfindlichkeit Silberhalogenide 850; optische Absorption 858; Phosphoreszenzspektrum 852; Photochemische Wirksamkeit 842; Selektive Elektronenreflektion 321; Silberhalogenide 841; Silberhalogenide, Färbung 848f.; Ultrarotabsorption, Sylvin 838; Ultraviolettaborption, Halogenide 316, 664, 851; Verlagerung der Färbungsbande 846.
- Hilton, H. 763.
- Hippel, A. v. Blaufärbung, Steinsalz 845; Isolatoren, elektrische Festigkeit 321.
- Hitchcock, C. S. 43.
- Hjalmar, E. Brechungsindex, Röntgenstrahlen 793; Reflexionsgesetz 773.
- Hocart, R. 1133.
- Hochberg, B. Gegenspannung in Kristallen 879; Ionenleitung, Kristalle 881f.; Spezifisches Leitvermögen, Kristalle und Feldstärke 879.
- Hochheim, E. 814.
- Hock, L. 1048.
- Hoff, J. H. van t' 86.
- Hoffmann, G. 853.
- Hoffmann, H. 63.
- Hofmann, K. A. 1065.
- Hofmann, U. Graphit, Bindungsart 1035; Graphitsäure 1048; mikrokristalline Stoffe 950.
- Höjendahl, K. Benzolmolekül 52; Dipole 54, 60; Dipolmomente, organisch 49f., 57, 62f.; Elektronentheorie der Metalle 1008; Freie Drehbarkeit 71; Moleküle, dipollose 46.
- Holborn, L. 166, 199, 201f.
- Holländer, A. 138.
- Hollnagel, H. 652.
- Holm, R. 895.
- Holstamm, A. 1065.
- Holtzmark, J. Röntgenstreuung 310; Wirkungsquerschnitt, Atom 309.
- Holzer, R. E. 229.
- Honda, K. 1135.
- Honegger, P. 150.
- Honess 837.
- Hönl, H. 446.
- Hooke 107, 631, 688.
- Hopf, L. 674.
- Hopfield, J. J. Bandenspektren 97; Dissoziation, Wasserstoff 1000, 1003.
- Hori, T. 100.
- Horn, A. 817.
- Horowitz, G. E. 890.
- Horowitz, R. 817.
- Höschele, K. 1065.
- Houston, W. 113.
- Houston, W. V. Austrittsarbeit 437; Elektronenstreuung 523; Elektronentheorie der Metalle 1008; Ramaneffekt CO_2 112; Röntgenemission 312, 466.
- Howe, C. E. 833.
- Hubmann, W. 879.
- Hückel, E. Hückelsche Theorie 219, 238; CO-Bindung 975; flüssige Kristalle 38; Kraftgesetz 96; Minimalentfernung von Ionen 220; O_2 -Molekül 972; starke Elektrolyte 1049; Verteilungsgesetz 266.
- Hückel, W. Dipole, anorganisch 52; Isosterismus 977; Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle 979.
- Huggins, H. L. Benzolmolekül 53; diamantartige Stoffe 993.
- Huggins, M. L. Ionengrößen 931; Röntgenbeugung, Molekül YCX_3 148; Struktur v. Ammoniumionen 13.
- Hughes, A. H. Dünne Schichten 34; Oberflächenpotential 36.
- Hume, J. Entwässerung 836; Zersetzung KClO_3 836.
- Hume-Rothery, W. Ablösungsarbeit von Elektronen 925; Atomabstände und Ordnungszahl 939, 1072; Halbmetall 1009; H.-R.sche Regel 1011, 1013; Intermetallische

- Verbindungen 1012; van der Waalsche Kräfte im Halbmetall 1010.
- Hund, F. Abstoßungsexponent 287, 288; Austauschkräfte 176; Deformation des Dipols 46; Diamantgitter 270; Dipolmoment u. chem. Struktur 78; Eigenschwingungen, Pyramide 127, 138; Elektronenverteilung, statische 289; Elektronenzahlen 926; elektrostatische Theorie 133; Fadengitter 275; freie Ionen in seltenen Erden 331; Gitterarten 273, 274; Gitterenergie 285, 288, 748; Gitterkonstanten 285; Gitterstruktur 1093; gyromagnetischer Effekt 1125; homöopolare Bindung 5; innere Energie des Moleküls 750; Kohlensäuremolekül 107; Kristallgitter 268, 284; magnetisches Moment der Ionen 1124; Magnetismus seltener Erden 1123; Normalkoordinaten 87; Oszillation des N-Atoms 139; Polarisation des Zentralions 759; Potentialkurven von Molekülen 98; Protonenaffinität 979; Ramaneffekt 89, 103; Schichtengitter 749, 1048; spezifische Wärme 154; Stabilität der Gittertypen 735; Stabilität der Moleküle 745; Symmetrie der Moleküle 1032; Umschlagen des Gittertyps 747; Valenzbindung 278; Valenzgitter 284, 759; Wechselwirkung von Ionen 282 f.
- Hunt, F. L. 15.
- Hüttig, G. F. Aktive Oxyde 836; Ammoniakate 1043; Elektronenaffinität 965; Komplexverbindungen 1038f.; Koordinationszahl 1089; Mischkristalle 1102; Refraktion von Elektrolytlösungen 1066.
- Hylleraas, E. Anisotrope Gitter 784; Doppelbrechung 75, 782f., 786; Drehvermögen, Quarz 787; Elektronenaffinität 965; Gitter, anorganische 12; Parameter, Rutil, Anatas u. Quarz 716, 783; Wechselwirkung zweier Atome 278.
- Ikenmeyer, K. Diamagnetismus 160, 474; Ionenssuszeptibilität 1133.
- Iklé, M. 150.
- Ilge, W. 12.
- Imre, L. Kolloidadsorption 824; Kristallwachstum 818; Mischkristalle 824.
- Ingham, A. E. Abstoßungsexponent, Gitter 718; Gitterkonstanten 285.
- Ittmann, G. P. 258.
- Ives 473.
- Jackson, L. C. 1126.
- Jackson, W. W. 1108.
- Jacobi, H. 1129.
- Jacobs, R. B. 832.
- Jaffé, G. 879.
- Jäger, F. M. Atomabstand 142; Optische Aktivität 88; Umwandlung, Rhodium 836.
- Jäger, G. Dipole 183; innere Reibung, ideale Flüssigkeiten 239; Oberflächenenergie 214; Stokesche Formel und Ionendurchmesser 235.
- Jäger, W. 198, 334.
- Jahnke, B. E. 178.
- James, C. 1123.
- James, R. W. Atomfaktor 18, 19; Elektronenverteilung 20f., 23, 25, 27; Gitter, anorganische 12; Ladungsverteilung 26, 247, 742; Röntgenstreuung an Atomen 260; Mosaikfehler der Oberfläche 832; Orientierungsfehler 831; Mosaikkristalle 831.
- Jancke, W. 267.
- Jander, W. Fremddiffusion 874; Ionenleitung 876; Pulverreaktionen 874.
- Järvinen, K. K. 210.
- Jauncey, G. E. M. 18.
- Jauncey, J. Comptonstrahlung 18; Röntgenstrahlung 18; Röntgenstrahlung in Gasen 26.
- Jay, A. H. 830.
- Jedele, A. 871.
- Jedrzejewski 999.
- Jeffery, G. B. 238.
- Jenckel, E. Festigkeit von Fäden 903; Festigkeit, Kristalle 903.
- Jenkins, F. A. Molekül Daten 101; magnetisches Moment NO 1132; Schwingungsquantensprünge CS₂ 113; Ultraviolettabsorption CS₂ 114.
- Jensen, H. Abstoßungspotential 180; Gittereigenschaften 289; Variationsprinzip 416.
- Jessop, G. 168.
- Jette, E. R. 862.
- Jevons, W. 89.
- Joffé, A. Ablösungarbeit 863; Einwanderung von Fremdbausteinen in Kristalle 857; Festigkeit von Fäden 903; Ionenleitung, Steinsalz 883; Ionenwanderung bei Rekristallisation 922; Plastizität und Bewässerungsnachwirkung, Steinsalz 902; Steinsalz, Fließgrenze 899; Tieftemperatur, Leitvermögen, Salzkristalle 878; Übergang vom Einkristall zum Vielkristall 909; Verfestigung durch Lösungsmittleinwirkung 901; Verfestigungsgebiet 900; verformte Steinsalzkristalle 901; Zerreißfestigkeit, Kristall 769, 901; Zugfestigkeit, Steinsalz 903.
- Johansson, Ch. Gold-Kupfer-Verbindungen 1011; magnetisches und elektrisches Verhalten 1013.
- Johnsen, A. Anomale Mischkristalle 1085, 1110; chemische Kristallographie 1085; Gleiten des Kristalls 890; Plastizität bei hohem Druck und Temperatur 895.
- Johnson, T. H. 833.
- Johnsrud 473.
- Johnston, H. L. 69.
- Jona, M. Dielektrizitätskonstante, Wasserdampf 41; Dipolmoment, Wasser 132; Molekülkonstanz, Schwefeldioxyd 132; Verfestigung durch Lösungsmittleinwirkung 902.
- Jones, J. E. Abstoßungsexponente, Gitter 718; Gitterkonstanten 285; Kraft bei Gasatomen 142.
- Jönsson, A. 310.
- Joos, G. Deformation der Ionen 940, 995; Deformationsregel 1030; Elektronenaffinität 965; Elektronenbahnen, Edelgase 160; Ionenradien 1134; Ionenssuszeptibilität 1133; magnetische Eigenschaften u. Bindung 1041; Magnetenzahl bei Komplexbil-

- dung 1040; Molekularrefraktion 281; Molrefraktion 328, 941, 943; Polarisation 1089; Polarisierbarkeit d. Ionen 99, 740, 942 ff.; Refraktionsdaten, Wasserstoffverbindungen 981; Verfestigung der Elektrenhülle 1024; Verfestigung der Ionen 946; Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle 979.
- Jordan, P. H-Theorem 701; Kerreffekt 83; optische Aktivität 86; Wahrscheinlichkeit der Elektronenlagen 6.
- Jost, W. Fremddiffusion 871, 874; gegenseitige Diffusion 874; Ionendiffusion 876; Ionenleitung 876, 883; Leitfähigkeitskonstante 877, Oberflächendiffusion 868; Polarisationseffekt 801; Punktladungen 802.
- Julius, H. 149.
- Jung, G. Ammoniakbanden 139; Gasmischungen 233.
- K**äding, H. Chemische Beschaffenheit der Kristallzusatzteilchen 834; Fremdstoffeinbau in Kristalle 824; Mischkristallbildung 818.
- Kahler, H. 840.
- Kahn, O. 874.
- Kaischew, R. 811.
- Kaiser, H. 1014.
- Kalabuchow, N. Gegenspannungseffekte 907; lichtelektrisches Leitvermögen 846.
- Kalb, G. 821.
- Kallmann, H. 44.
- Kamerling, S. E. 43, 63, 65.
- Kamerlingh-Onnes, H. Absorption, Salze der seltenen Erden 316; innere Reibung, Gase 229; magnetisches Moment, Sauerstoff 1131 f.; Virialkoeffizient 164, 166, 184, 198; Zustandsgleichung 165.
- Kapitza, P. Leitfähigkeit Si, Ge, graues Zn 993; magnetischer Widerstand 367 f., 569, 572 f.; stärkstes Magnetfeld 561.
- Kaplan, J. Dissoziationswärme N_2 1000; Molekül-daten 101; Spaltungsarbeit 999, 1003; Spaltungsarbeit CO-Molekel 999.
- Karagunis, G. Absorption, Silberhalogenide 841; Löslichkeit und Lösungswärme 1052.
- Kármán, Th. v. Ein dimensionales Gittermodell 322, 638; Gitterschwingungen, Verteilungsgesetz 650; spezifische Wärme 671; Wärmeleitung, Kristall 699.
- Karnop, R. Rekristallisation 921; Zerreißung Al-Einkristall 910.
- Karssen, A. 11.
- Kasarnowsky, J. 965.
- Kasper, C. 218.
- Kasper, Ch. 1130.
- Kassel, M. Festigkeit 855; Gegenspannung in Kristallen 879, 882 f.; Ionenleitungsvermögen, Steinsalz 921; Ionenwanderung bei Rekristallisation 922; Tief-temperatur-Leitvermögen 878, 905.
- Kast, W. 38.
- Kasterin, N. Doppelbrechung 773; Wellentheorie 772.
- Katz, J. R. Dünne Schichten 34; Kautschuk 1048; Röntgenstreuung, Flüssigkeiten 267.
- Kaupp, M. 17.
- Kautsky, H. 1048.
- Kautzsch, F. 42.
- Keenan, R. L. 34.
- Keesom, W. H. Abstand C-O 112; Anziehungskräfte der Moleküle 163, 182; Dipolmoment 750; Gitter, anorganische 11; Kristallstrukturen 978; Molekül ABA 107; Richteffekt 183; Röntgenstreuung 265 f., 267; Theorie d. Kohäsion 750; van der Waalsches *a* und *b* 165; Virialkoeffizient 166, 184; zwischenmolekulare Kräfte 1017.
- Keil, A. Fremddiffusion in Blei 871; Selbstdiffusion, Blei 870, 921; Selbstdiffusion von Kristallen 869.
- Kékulé 946.
- Keller, M. 1066.
- Kelvin, Lord. Atommodell 158; Kristall, Molekulartheorie 633.
- Kemble, E. C. Bandenformel 94; Kraftgesetz 96; Ladung HCl 92; Wechselwirkung zweier Atome 278.
- Kemp, J. D. 69.
- Kennard, R. B. 222.
- Kern, R. 141.
- Kerr, J. 78.
- Kerschbaum, H. 224.
- Kersten, M. 614.
- Ketelaar, J. A. A. Debye-Scherrerdiagramm 327; Rotation im Kristall 70.
- Kettinger, C. F. Benzolmodell 144; Eigenschwingungen 129, 145; Valenzkräfte 108.
- Keyes, F. G. Dipolmoment NH_3 136; innere Energie 213; Schwarmbildung 163; Virialkoeffizient, Temperaturabhängigkeit 201, 202.
- Kharash, M. S. 66.
- Kiby, W. 11.
- Kido, K. 1133.
- Kieviet, B. 300.
- Kikoin, J. 366.
- Kikuchi, S. Elektronenreflexion 320; Pauliprinzip 509; Wechselwirkung zwischen Gitterschwingung u. Elektron 515.
- Kimura, K. Gitterenergie 312; Hauptkanten, Sulfide und Chloride 311; Röntgenabsorption 310.
- Kindström, A. L. 863.
- King, H. H. 28, 34.
- Kippert, F. 203.
- Kipphan, K. F. 233.
- Kirchner, F. Gitterpotential, mittleres 498; Oberflächeneigenschaften d. Kristalle 833.
- Kirillow, E. A. 842.
- Kirkpatrick, P. 832.
- Kirkwood, J. G. Abstoßungskräfte 282; Deformation des Dipols 47; Diamagnetismus 474; Dipolmoment NH_3 136; elektrost. Potential zw. Heliumatomen 7; Energieansatz 198; Halogenwasserstoffe, Molekül-daten 1032; Molekularrefraktion 158, 159; Oberflächenenergie 216; Schwarmbildung 163; Störungsennergie 158, 160; Suszeptibilität und Polarisierbarkeit 1133; Valenzbindung 278; van der Waalssches *a* 192; van der Waalssches *b* 197; Virialkoeffizient, Temperaturabhängigkeit 201, 202; Wechselwirkung 191, 194; Zustandsgleichung 195.
- Kirpitschewa, M. W. Steinsalz, Fließgrenze 899;

- Übergang von Einkristall zum Vielkristall 909; Verfestigung durch Lösungsmittleinwirkung 901f.; verformte Steinsalzkrystalle 901; Zerreibfestigkeit, Kristall 769, 901.
- Kirsch, G. 834.
- Kistiakowsky, G. B. C_2 -Moleküle in C-Dampf 999; Rotationsbanden nichtlinearer Moleküle 146.
- Klaphecke, J. Äußerer lichtelektrischer Effekt 840; photochemisch wirksame Absorption 841.
- Kleemann, R. D. Anziehungskräfte 181, 210f.; Verdampfungswärme 211.
- Klein, O. 99.
- Kleinhanns, K. 901.
- Klemm, W. Chemische Zusammensetzung u. Eigenschaftsprünge 1023; Deformationszustand d. Ions 1063; Diamagnetismus, $HgCl$ 1130; Eigenabsorption, Kristalle 841; Elektronenisomerer Zustand 1123; Ionenabspaltung, Halogenide 800; Magnetismus, Komplexverbindungen 1126, 1129; Magnetochemie 1119; Paramagnetismus 1016, 1130, 1135; polare und nichtpolare Bindung 750; Übergang von metallischer Bindung zur Ionenverbindung 1026; Ultraviolett-eigenschwingung, Halogenide 664.
- Kleu, H. 1020.
- Klobe 764.
- Klocke, F. 837.
- Knaggs, J. E. 71.
- Knauer, F. 224.
- Knett, J. 853.
- Knipping 100.
- Knol, K. S. Röntgenabsorption 261; Röntgenreflexion 271.
- Knorr, C. A. Aufladung der O-Atome 974; Bohrsche Theorie 969; Deformation der Ionen 940; H_2 -Molekül 979; Metalle, Zusammenhalt 251; Oktettrefraktion 983; Polarisierbarkeit und chemische Natur 760; Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle 979.
- Koch, P. P. 849.
- Koch, W. 852.
- Koenigsberger, J. 836.
- Koerner 53.
- Köhler, J. Anomaler isomorpher Einbau 1112; Einbau von Fremdstoffen in Kristalle 823, 825, 858; Gitterabstände 796.
- Kohlrausch, F. 235.
- Kohlrausch, K. W. F. Atomfaktor 17; Eigenschwingungen 124ff., 130, 132, 141, 144; innere Schwingungen 154; Moleküle, nichtlineare 119; Raman-effekt 105, 111, 113, 116, 132f., 135, 138, 143, 146, 148f., 151, 654f., 1005; Verbrennungswärme, Additivität 152; Verdoppelung der Linien bei freier Drehbarkeit 151.
- Kohlschütter, V. Graphitsäure 1048; topochemischer Angriff 827; Umwandlungen im Kristall 836.
- Kohn, H. 999.
- Kohner, H. 1049, 1066.
- Kolb, F. Silberhalogenide, Färbung 849; submikroskopische Feinstruktur 834.
- Kolkmeier, N. H. 11.
- Kollath, R. Protonen 222; Ramsauereffekt 221; Streuung langsamer Elektronen bei Gasen 25.
- Kolthoff, I. M. Kristallwachstum 818; Mischkrystalle 824.
- Kondratjew, V. 1031.
- Königsberger, J. 28.
- Kopetschni 1103.
- Kopfermann, H. Kerreffekt 83; negative Dispersion 658.
- Kopp, H. Ionengrößen 931; Isomorphie 1094.
- Kopsch, W. 229.
- Kordes, E. 868.
- Kornfeld, H. Deformation der Ionen 940; Dipole 751, 755f., 756; Eigenschwingungen 125, 143, 326; Gitterpotentiale 713; Halogenwasserstoffe, kristallisierte 249; Kohäsionstheorie 751.
- Korth, K. 703.
- Kosakewitsch, N. S. 170.
- Kossel, W. Ablösbarkeit der Valenzelektronen 960; Anlagerung, Fremdbausteine 817; Atomchemie 924; Atomvolumen 1070; Bindung polarer Salze 956;
- Bindung Sauerstoff-Halogenensäuren 973; Bindungsübergänge 1022; Deformation der Elektronenhülle 939; Elektronenverteilung im Atom 929f.; Gittereinteilung 1087; Gitterionen 244; heteropolare Bindungen 706; homöopolare Bindung 968; Hydride, Dissoziation 1054; Hydroxyverbindungen 1055; Influenzeffekt 1017; Ionenanlagerung 809; Ionenbindung 957; Ionengitter 279; komplexe Ionen 785; Komplexverbindungen 974, 1038f.; koordinative Bindung 1041; Kristallauflösung 811; Kristallwachstum 764ff., 811, 816; magnetischer Verschiebungssatz 1122; magnetisches Moment des Ions 1122; Radikalionen 1035; Refraktionsverminderung 944; Röntgenabsorptionsbanden, Feinstruktur 300; Stoffe mit verschiedenen Bindungsarten 1034; Subindividuen 810; Valenz 5, 170, 923, 947; Verbindung mit mehr als 4 Atomen 975; Übergänge in den Bindungsarten 1023; Wechsel zwischen Molekül und Ionengitter 748.
- Köstermann 1102.
- Kowarski, L. Tangentiales Flächenwachstum 814; zweidimensionale Kristalle 825.
- Kracek, F. C. Drehung der Radikale 70; Rotation im Kristall 70.
- Kramers, H. A. Asymmetrischer Kreisel 258; Dispersionsformel 582; Eigenfunktion 438; Ion im Kristallgitter 330; Kristall, Starkeffekt 613; Magneto-optik, Kristalle 317; Spektrum C_2H_2 116; Suszeptibilität, Temperaturabhängigkeit 332; W.K.B 434.
- Krastanow, L. 811.
- Kratky, O. 815.
- Kratzer, A. Bandenspektrum 95; Kraftgesetz 98f.; Moleküldaten 103; Zahl der Schwingungszustände 97.
- Krazek, F. C. Debye-Scherrer-Diagramm 327; Übergang von Oszillation zur Rotation 327.

- Krebs, A. 833.
 Kreiss, B. 849.
 Kremann, R. 237.
 Kretschmann, E. Anzahl freierElektronen im Metall 413; Supraleitung 558.
 Krings, W. 1044.
 Kringstad, H. 142.
 Krishnamurti, P. 113, 1024.
 Krishnan, K. S. Dipole 83; Eigenschwingung, Benzol 129; Kerrkonstante 86; Ramaneffekt 654.
 Kroll, W. Leitfähigkeit, hohe Temperatur 526; Thermokraft 359, 362, 579.
 Kronig, R. de L. Absorption, Metalle 318; Auswahlregel 315; Bandenspektrum 256; eindimensionales Modell 379; Elektronenbeugung 496; Elektronenreflexion 320, 492; Energie der Elektronen im Gitter 291; Energiebänder 381; Gitterpotential 393; Gitterschwingungen 638; Kerreffekt, Quantentheorie 83; Kristalloptik 312, 658; K.sches Modell 398; K.sches Potentialfeld 385; langwellige Strahlung, Absorption und Dispersion 579; Molekül, Trägheitsmoment 258; Photostrom 321; Potentialfeld 382, 384, 793 f.; Röntgenabsorption 296, 461, 465; Röntgeninterferenz am Molekül 305; Stoßverbreiterung 317; Streustrahlung 76; Strommatrix 375; Supraleitung 506, 556 f.
 Krüger, F. 840.
 Krummacher, A. H. 38.
 Krüner, H. 11.
 Kudar, H. C. 240.
 Kudrjawzewa, W. M. 762.
 Kuhn, Spaltungsarbeit, Halogenmoleküle 1003; Summensatz der Oszillatorstärke 376.
 Kuhn, G. 540.
 Kuhn, H. Dissoziationswärme, Halogene 999; Ionenverbindung 968; Moleküldaten 101 f.; Ultraviolettabsorption und Bindungsart 1031.
 Kuhn, R. 1037.
 Kuhn, W. Dehnungsdoppelbrechung 239; optische Aktivität 87 f.; Überführbarkeit von Kristallkeimen 816.
 Kükenthal, H. 1066.
 Kuleliew, K. 811, 817.
 Kulenkampff, H. 832.
 Kulikowa, L. Äußerer lichtelektrischer Effekt 840; photochemisch wirksame Absorption 841.
 Kulvarskaja, R. 36.
 Kümmel, A. 941.
 Kuntz, J. 238.
 Kurrelmeyer, B. 840.
 Kurt, O. E. 1131.
 Kurtschatow, I. Färbbarkeit bei tiefer Temperatur 846; substraktive Färbbarkeit 840.
 Kurz, T. 151.
 Kusnerow, W. D. 762.
 Kussmann, A. 909.
 Kyn Nam Chot 115.
 Kyropoulos, S. Dielektrizitätskonstante 647; Kristallisation durch Ziehen aus der Schmelze 816; Ziehverfahren 811.
 Laar, J. J. van. Additivität von van der Waalschem *a* 167; Moleküldurchmesser 983; van der Waalssches *a* und *b* 165; Zustandsgleichung 167, 198.
 Laass 822, 825.
 Labrouste, H. 28, 29.
 Ladenburg, R. Elektronenverteilung 929; Farbe von anorganischen Verbindungen 1065; Kerreffekt 83; Komplexverbindungen 1040; negative Dispersion 658; Paramagnetismus 1121, 1130; Übergangionen 1061.
 Laird, J. 871.
 Lallemand, A. 1124.
 La Mer, V. K. 220.
 Lameris 318.
 Landau, L. Diamagnetismus 477, 480, 483; örtliche Bindung der Elektronen 850; Supraleitung 555; Zwischengitterplatz 802.
 Landé, A. Abstoßungskräfte 174, 716 f., 932; Anionenkontakt 1090; Aufspaltungsfaktor 1121; Gitterenergie 958; Gitterkräfte 246; Gittertheorie 934, 1044, 1097; homöopolare Bindung 187; Ionengrößen 247, 931; Kompressibilität 243; optische Aktivität 86; Phasenbeziehung umlaufender Elektronen 175; Theorie der Lithiumsalze 103; Wechselwirkung neutraler Gebilde 173 f.
 Landsberg, G. Ramaneffekt 654; submikroskopische Kristallbeimischung 835.
 Landsteiner 988.
 Lange, B. 835.
 Lange, E. 1050.
 Lange, F. 691.
 Lange, L. Dipolmomente organisch 49; Molekularpolarisation, Temperaturabhängigkeit 42.
 Lange, W. 1110.
 Langevin, P. Diamagnetismus 159, 1133; Doppelbrechung 772; Kerreffekt 79 f.; molekulare Suszeptibilität 161; Theorie des Magnetismus 1119.
 Langmuir, I. Abstoßungspotential, Gitter 717; Adsorptionswärme 35; Ähnlichkeit N₂ und A₂ 984; Ähnlichkeit Rb und NH₄-Salze 982; Atomwanderung an Oberflächen 867; Ätzflächen, Kristalle 837; ausgedehnter Zustand 33; Bohrsche Theorie 969; chemischer Abbau, Kristall 837; Deformation der Ionen 940; dünne Schichten 28, 31 f.; Elektronenschalen, vollständige 1129; Elektronenverteilung 929; Elementarzelle der Kohlenwasserstoffe 16 f.; Fremddiffusion in Wolfram 872; Gitter von Kettenverbindungen 275; Gitterbausteindiffusion 863; Gittereinteilung 1087; Haftenergien 168; Heteropolare Bindungen 706; Isomorphie 1095; Isosterie 221, 976, 1007, 1096; Koordinationszahl 1039; Oberflächenhäutchen 30; Molekül 969; Monomolekulare Schichten 267; Verbindung mit mehr als 4 Atomen 975; Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle 979.
 Langseth, A. Eigenschwingung, Tetrahalogenide 141; Ramaneffekt 111, 138.
 Lanman, E. H. 237.
 Lansing, W. D. Ionenleitvermögen 878, 881; Ionenwanderung 879.
 Laporte, O. Freie Ionen in seltenen Erden 331; Ma-

- gnetisches Moment 1121, 1124.
 Lark-Horowitz, K. 817.
 Lass, J. Anlagerung, Elektronenstrahlanalyse 817; Blaufärbung, Steinsalz 845.
 Lass, V. 495.
 Latimer, W. M. Entropie der Solvatation 219; Hydratationswärme 218.
 Laue, M. v. Atomanordnung in Mischkristallen 1107; Atomfaktor 10, 18; Atomistische Auffassung der Energie 771; Elektronenbeugung, Anomalien, 495; Interferenztheorie 488, 496f.; Laue-Braggsche Reflexionsbedingung 386f.; Röntgenstrahlen, Interferenz 773, 791f., 794, 799, 948; Sättigungsstrom 350; Subindividuen 810; Strukturfaktor 17.
 Lauritzer, C. C. 442.
 Lautsch, W. 46.
 Laves, F. 1010.
 Laves, G. 1039.
 Laxton, A. E. 228.
 Le Bel 947.
 Le Blanc, M. Elektronenleitung, Halbleiter 888; Leitvermögen, Oxyde 888.
 Lechner, G. 674.
 Lecomte, J. 150.
 Lederle, E. Assoziationsgrad, Ketone 1021; Dipolmomente, organisch 50; Spaltungsarbeit, Atombindung 1003.
 Leeuwen, C. van 183.
 Leeuwen, H. J. van 324.
 Legendre 714.
 Lehfeldt, W. Ablösungsarbeit der Gitterionenleitung 884; Aktionskonstante 885; Hochtemperatur-Leitfähigkeit 879; Leitfähigkeit, Salzkristalle 878, 881; lichtelektrische Leitfähigkeit 842; Silberhalogenide, Tieftemperaturleitvermögen 880.
 Lehmann, H. L. 88.
 Lehmann, O. 37.
 Lehrer, E. 1132.
 Leisegang 856.
 Leiser, L. 85.
 Leitmeier, H. 837.
 Lambert, M. E. 1042.
 Lemoult 1004.
 Lenard, P. Beweglichkeit gelöster Teilchen 236; Elektronendurchgang durch Gase 220; Phosphore 819, 822, 824, 852.
 Lennard-Jones, J. E. Absorption der Fremdatome 866; Adsorption 799; Atomwechselwirkung 179; Dipolschwingung 187; Gitterabstände 249; Gitterkonstanten 280f., 718, 724; innere Reibung, Gase 229f.; Ionenanlagerung 809; Ionengröße 248; Kraft zwischen Gasatomen 142; Kraftgesetz, Edelgasatom 723; Molekularrefraktion, Helium 158; Oberflächeneffekte, Kristalle 800; Oberflächenenergie 216, 763, 799; Parameter, Kristalle 716, 724; Potenzgesetz 227; Ribbildung 800; Störungsenergie 189; Valenzbindung 278; Virialkoeffizient 199f.; Wechselwirkung 190; Zustandsgleichung 198, 202; Zweidimensionales Metallmodell 420f.
 Lenz, H. Eigenabsorption, Diamant 838f.; Halleffekt 839; lichtelektrische Leitung, Diamant 839.
 Lenz, W. Abstoßungspotential 180; Gittereigenschaften 289; Variationsprinzip 416.
 Leo, M. Anlauffarben 837; Antikörperreaktion 988.
 Leonhardt, J. Einkristalle 832; Gitter, anorganische 11; Orientierungsfehler 831.
 Lepape, A. 77.
 Leslie, R. T. 883.
 Lessheim, H. H₂O und NH₃-Bindung 1041; Komplexverbindungen 1040.
 Levi, G. R. 1111.
 Levi, M. 839.
 Levin, A. Bandenformel 94; Spektrum C₂H₂ 117; Spektrum SO₂ 133.
 Levin, J. 830.
 Lewis, A. B. Eindimensionales Ion 134; gekoppelte Oszillatoren 153.
 Lewis, C. M. 112.
 Lewis, C. N. Diamant 997; Diamantformel 1056.
 Lewis, G. N. Abstoßungspotential, Gitter 717; Amalgame, Ionisierung 237; Atomchemie 924; Atomstruktur 923; Aulenelektronen 993; Bindungselektronenpaar 970; Bindung polarer Salze 956; Bohrsche Theorie 969; Deformation der Ionen 940; Diamagnetische Stoffe 1132; heteropolare Bindungen 706; magnetisches Moment, Sauerstoff 1131; Mehrfachbindung 976; Molekül 969; odd molecules 1130; Oktetttheorie 973f.; Paramagnetismus 1121; Radikationen 1035; Valenz 947; Verbindung mit mehr als 4 Atomen 975; Zweierregel 975.
 Lewitzky, M. A. Plastizität und Bewässerungsnachwirkung, Steinsalz 902; Steinsalz, Fließgrenze 899; Übergang von Einkristall zum Vielkristall 909; Verstärkung durch Lösungsmittelinwirkung 901; verformte Steinsalzkristalle 901; Zerreißfestigkeit, Kristall 769, 903; Zerreißfestigkeit, Steinsalz 901.
 Liebig 946.
 Liebisch, Th. Mischkristallbildung 1094; Reststrahlen 652f.; Ultrarotabsorption 324.
 Liebmann, H. 763.
 Liebold, G. 883f.
 Liempt, J. A. M. van. Aktionskonstante 870; Fremddiffusion in Wolfram 872f.; Tausch von Gitterbausteinen 861.
 Liermann, H. Blaufärbung Steinsalz 845; innerer Verdampfungsvorgang 845.
 Lilienthal, D. 222.
 Limann, G. 941.
 Linck, G. 1081.
 Linde, J. O. Gold-Kupferverbindungen 1011; Magnetisches und elektrisches Verhalten von metallischen Mischkristallen 1013; Paramagnetismus bei Einlagerung von H 1016.
 Lindemann, F. A. Lindemannsche Formel 657, 681; Metallmodell 421; Reststrahlenfrequenzen u. spezifische Wärme 697, 698; Schmelzpunkt 693, 861; Schwingungen am Schmelzpunkt 244; spezifische Wärme 671, 676.

- Lindh, A. Hauptkanten S 311; Röntgenabsorption 300, 310, 948; Röntgenemissionslinien 310.
- Lingen, St. o. D. 38.
- Linke, R. Innere Reibung, Luft 228; Sutherlandsche Konstante 230.
- Lippmann, A. 85.
- Livens, G. R. 79.
- Litwinenko, S. Färbbarkeit bei tiefer Temperatur 846; substraktive Färbbarkeit 840.
- Lochte-Holtgreven, W. 117.
- Löhle, F. Färbbarkeit bei tiefer Temperatur 846; photochemische Färbung 842; Silberhalogenide, Absorptionsspektrum 841; Silberhalogenide, Färbung 848f.
- London, F. Abstoßungskräfte 179; Anziehungskräfte 189; Atombindung 757f.; Austauschenergie 970; Austauschintegral 484, 592; Dipolmoment der Wasserstoffhalogenide 752; Dispersionseffekt 1017; Dispersionskräfte 187; Elektronenpaare und Valenzstrich 969; Gitterenergie 725, 735f.; Halogenwasserstoffe als Atomverbindungen 1031; homöopolare Bindung 276, 284, 756, 968, 1130; Induktionseffekt 194; Kohäsion 752, 755f.; Koppelungsenergie 754; Leitfähigkeit 251; London-Heitlersches Modell 585, 593f.; Molekültheorie 587; potentielle Energie, zweier Atome 277; Quadrupolmoment H_2 186; Störungsverfahren 278f., 282; Valenzen 278, 972, 993; van der Waalsche Kräfte 67, 197, 677, 723; Virialkoeffizient 200; Wasserstoffatom 176, 255; Wasserstoffmolekül 587; Wechselwirkung 188, 191, 194; Wechselwirkung aus Dispersion 193; Wechselwirkung neutraler Atome 969; Wechselwirkung zweier Moleküle 195.
- Longinescu, I. N. 167.
- Lonsdale, K. 143.
- Lonsdale-Yardley, K. Molekülstruktur organischer Moleküle 14; Ringmoleküle 68.
- Loomis, F. W. 101.
- Lorentz, H. A. Anisotropie 649; Drudesche Theorie 334; Elektronentheorie 352, 1008; Elektronenverteilung in der Zelle 17; Lorentz-Lorenzsche Formel 82, 739; Polarisierbarkeit 940; Wechselwirkung von Atomen 772; Wechselwirkung von Resonatoren 771; Zustandsgleichung, Kristalle 683.
- Lorenz, H. 851f.
- Lorenz, L. 1055.
- Lorenz, R. Chemische Beschaffenheit der Kristallzusatzteilchen 834; chemische Massenwirkung 168; Diffusion, Metall in Quecksilber 236; kritisches Volumen 206; Raumerfüllung 206.
- Loschmidt, J. 203.
- Louwerse, P. C. 909.
- Löwenstein, E. 963.
- Lowry, H. H. Dipolmomente organisch 49, 57; elektrisches Moment, Moleküle YCX_3 148.
- Lowry, T. M. Aufladung der O-Atome 974; Diamagnetismus 1130f.; Komplexverbindungen 1040; Koordinationszahl 1039; Sutherlandsche Konstante 231.
- Lozier, W. W. Dissoziationswärme N_2 1000; Spaltungsarbeit C.-O.-Molekül 999.
- Lucas, R. 65.
- Ludewigs, W. 233.
- Ludloff, H. Chemische Konstante 156; Symmetriezahl des Moleküls 155.
- Ludwig, O. 233.
- Ludwik, P. Selbstsperrung der Gitterblöcke 894; Zerreißfestigkeit 897.
- Lueg, P. Konstanten des Wassermoleküls 132; Spektrum C_2H_2 117.
- Lukirsky, P. 840.
- Lundblad, R. Absorptionsstreifen 81; Kerreffekt 82, 85; Wellentheorie isotroper Körper 772.
- Lunde, G. Anomalie AgJ. Gittertyp 997; Atomabstände AgJ 1063; Isodimorphie 1106; Mischkristalle 1100.
- Lundquist O. 310.
- Lunn, E. G. 224.
- Lütgemeier, F. Moleküle, nichtlineare 120; unsymmetrischer Kreisell 131.
- Lüttgert, H. Dipole, Zusammenwirken 54; Dipolmomente, Benzolverbindungen 56.
- Lütti, M. 836.
- Lyon, N. 84.
- Lyons, C. G. 33.
- Mach jun., E. Isodimorphie 1106; Mischkristalle 1100.
- Machatschki, F. Isomorphie 1102; Silikate, Struktur 1045; Turmaline 1103.
- Mache, H. 241.
- Macke, E. Gitterabstände 242; mittlerer Molekülquerschnitt 230, 232.
- Madan 830.
- Madelung, E. Anziehungskräfte 244, 762, 765; Dimensionsformel 680; Gitterkonstanten 246, 280, 709; heteropolare Bindungen 706; Ionengitter 279; Ionenverschiebung an der Oberfläche 761; M.sche Formel 656f.; M.sche Konstante 724, 958; M.sche Theorie 731; M.sche Zahl 718; Potential am Metallrand 434; Potential einer Netzebene 710; Reststrahlen 957.
- Madigan, S. E. 817.
- Magat, A. 54.
- Magnus, A. Ammoniakate 1044; Hydratbildung 1052; Komplexverbindungen 1039; spezifische Wärme 676, 697; Struktur der Schmelzen 815.
- Mahanti, P. C. Dipolmomente 49f., 57, 113f.; elektrisches Moment 148.
- Mahnert, P. 169.
- Mahnke, D. Dynamische Belastung 898; Steinsalz, Platizität 896; Verfestigung 900, 903.
- Main Smith, J. D. Atomstruktur 923; Borbindung 976; Koordinationszahl 1039; Untergruppeneinteilung 972.
- Malkin, T. Dimorphismus 276; Elementarzelle der Kohlenwasserstoffe 16.
- Malleman, R. de. Dipole 83; optische Aktivität 86.
- Malsch, J. Dipolmoment 42; Molekülradien 44.

- Maltbie, M. 289.
Mandelstam, E. 654.
Mandelstam, S. J. 835.
Mankenberg, E. 836.
Manneback, C. Ramaneffekt 104f., 107; Rotations-schwingung, Methan 140; Streustrahlung 76.
Manning, K. V. 833.
Mansuri, Q. A. 868.
Marc, R. 817.
Marcelin, A. Adsorbierte Schichten 168; dünne Schichten 28f., 31.
Marcelin, R. Glimmerlamellen, optisch 920; Spiegelbildung beim Zerreißen 911; tangenciales Flächenwachstum 814; zweidimensionale Kristalle 825.
Marder, M. 808.
Margenau, H. Anziehungseffekte 195; Kohäsionsenergie 756; Koppelungsenergie 754; Quadrupole 727; Rayleighsche Formel 216; Valenzbindung 278; Virialkoeffizient 202; Wechselwirkung 189, 194f.
Marignac, Ch. de 1110.
Maris, H. B. 784.
Mark, H. Adsorption an Kristallen 816; Atomabstand Tetrahalogenide 142; Beweglichkeit von Lösungen 238; Elektronenbeugung 19, 26, 261, 948; Elektronenreflexion 320; Elektronenverteilung, Metalle 25; Faserstoffe 825; Fehlorientierung in Kristall 832; flüssiges Hg, Struktur 815; Gitter, anorganische 11; Gittertypen 783; Kautschuk 1048; Komplexverbindungen 1038; Molekülform 71, 107; Molekülstruktur organischer Moleküle 13f.; Mosaikkristalle 831; permutioide Reaktion 1048; seltene Erden, Gittertyp 1094; Verfestigungsgebiet 900; Viskosität von Lösungen 238; Zellulose 1048.
Markovicz, E. 926.
Markowski, H. 229.
Martin, A. E. 839.
Martin, P. E. Bandenspektrum 262; Ultrarot und Ramanspektrum CO_2 111.
Masing, G. Kristallverformung 910; Mischkristalle, Resistenzgrenzen 1107.
Maslakowez, I. 851.
Massey, H. S. W. Atomfaktor 20; Elektronenstrahlinterferenzen in Argon 25; Röntgenstrahlstreuung in Wasserstoff 26.
Masson, J. 201.
Matano, C. 871.
Matheson, L. A. 94.
Mathias 206.
Mathieu 385.
Matossi, F. Absorption 90, 135, 143; Eigenschwingung, Formaldehyd 145; Karbonatspektrum 134; Kombinationsschwingung CO_3 -Ion 135; Raman-effekt 105, 135f., 146; symmetrischer Kreisell 120; Ultrarotabsorption, Kristalle 652; Ultrarotreflexion, Karbonate 326.
Matthäi, R. 833, 855.
Matthiessen 553ff.
Mauguin, Ch. 1108.
Maul, J. 903.
Maurstad, A. Kristallgitter SO_4 143; Tetraederdeformation 143.
Maurstad, H. 11.
Maxwell, Cl. Abstoßungsgesetz 227; Molekül, abstoßende Kräfte 225.
Maxwell, J. C. Dispersion 254; Kontinuumstheorie 776; Lichttheorie 459, 777; Maxwell - Boltzmannsche Formel 65; M.sche Gleichungen 313, 771, 794; $n^2 = \epsilon$ 739; Verteilungsfunktion 343.
Mayer, H. F. 236.
Mayer, J. E. Abstoßungskräfte 180, 218, 282, 288, 720ff.; Elektronenaffinitäten 728, 965f.; Erdalkalioxyde u. -sulfide, Gitter 289; Gitterabstand NaCl 102; Gitterenergie 725, 727, 729, 802, 959; Gittertheorie 744; Ionenabspaltung, Halogenide 800; Kernabstände 101; Kompressibilität, Kristall 656; Kraftgesetz 279, 281, 761; Moleküldaten 100, 102; Polarisierbarkeit d. Ionen 99, 328, 741; Silberjodid, Ionenbindung 737; Stabilität der Gitter 735f., 797; Sublimationswärme 194; Symmetriezahl des Moleküls 155; van der Waalsche Kräfte 245.
McBain, J. W. 816f.
McCutcheon, T. P. 12.
McInnes, D. A. 21, 23.
McLennan, J. C. Absorption, Temperaturabhängigkeit 318; Elementarzelle der Kohlenwasserstoffe 16; Gitter, anorganische 11; Molekülrotation in H 327; Supraleitfähigkeit 319.
McLeod, J. K. 327.
McMahon, A. M. 851.
McMaltbie, M. 729, 966.
McPhail Smith 237.
Mecke, R. Abtrennungsarbeit, H-Atom in CH_4 1006; Bandenspektrum, Wasser 130, 746; Dissoziationsenergie NH_3 139; Eigenschwingungen 138, 145, 154; Feinstruktur, Ammoniakbanden 137; Isosterismus 977; Konstanten des Wassermoleküls 132; Kraftgesetz 98f., 101; Molekülaufbau 101, 114, 148; Moleküle, nichtlineare 118f.; Molekülkonstanten, Wasser 746; Potenzgesetz 95; Raman-effekt 133, 149; Rotations-schwingungsfeinstruktur, Wasser 130; Spektrum C_2H_2 116f.; Trägheitsmomente 131, 140; Ultrarotabsorption 40, 113, 131; Valenzkräfte 108; Valenzschwingungen 109; Zerreibungsarbeit CO_2 113.
Meerwein, H. 1043.
Meibom, R. v. 817.
Meier 460.
Meisel, K. 12.
Meisenheimer, J. Deformation der Ionen 940; Farbe von anorganischen Verbindungen 1065.
Meissner, W. Halleffekt 565; Leitfähigkeit, Gold 524; magnetische Widerstandsänderung 573; Plastizität, Metalle 895.
Mell, M. 839.
Melle, F. A. van 71.
Melster, A. 233.
Menke, H. Flüssiges Hg, Struktur 815; Röntgenstreuung 265f.
Menschick, W. 852.
Mensing, L. 93f.
Menzel, E. 1102.
Menzel, W. 1074.
Menzi, A. C. 125, 136.
Menzi, A. W. C. 1108f.

- Mervin, H. E. Elementarzelle der Kohlenwasserstoffe 15; Gitter, anorganische 12.
- Metag, W. Anomaler isomorpher Einbau 1112; Chemische Baufehler 824; Einbau von Fremdstoffen in Kristalle 823 ff.; Farbe der Kristalle 834; Temperaturabhängigkeiten der Festigkeit 855; Verfestigung durch Fremdkörpereinbau 900; Verfestigung durch Lösungsmittelinwirkung 902.
- Metzener, W. 1065.
- Meyer, Ch. F. Bandenformel 94; Moleküle, nichtlineare 120; Spektrum C_2H_2 117; Spektrum SO_2 133; Ultrarotabsorption 147 ff.
- Meyer, H. H. 266.
- Meyer, J. H_2O und NH_3 -Bindung 1041; Komplexverbindungen 1040.
- Meyer, K. H. Aquobasen 1043; assoziierte Moleküle 1021; Elementarzelle der Kohlenwasserstoffe 15; Kautschuk 1048; permutoider Reaktion 1048; Zellulose 1048.
- Meyer, L. Atomvolumkurve 939, 1069, 1116; Dipole, Zusammenwirken 54; Dipolmomente, organisch 59 f., 66; Dipolmomente, Temperaturabhängigkeit 65; Neigung der OH-Gruppe 85; Virialkoeffizient, Temperaturabhängigkeit 201.
- Meyer, O. E. 230.
- Meyer, St. Färbung durch Radiumstrahlen 842; Magnetismus seltener Erden 1123; radioaktive Fremdatome 853.
- Meyer, W. Elektronenablösungsarbeit 888; Elektronenleitfähigkeit, Halbleiter 887 f.
- Meyeren, W. 852.
- Mie, G. Absorptionsspektrum 845; Zustandsgleichung fester Körper 677 ff., 706 f.
- Mieleitner, H. 1103.
- Miles, F. D. 820.
- Miles, J. B. Dipole, Zusammenwirken 51; Dipolmomente, organisch 49; Molekülkonstanten H_2S 132.
- Milligan, L. H. 902.
- Millikan, R. A. Austrittsarbeit 437, 442; Elektronenemission bei starken Feldern 441 f.; Gitterstruktur, sekundäre 805.
- Mills, J. E. Kraftgesetz 209; Verdampfungswärme 211.
- Milner 1049.
- Minor 460.
- Miolati 1037.
- Miščenko, K. P. 1050.
- Mischke, W. 134.
- Mitscherlich, E. Isomorphie 1085, 1094; Polymorphie 1085.
- Mizushima, S. 44.
- Möbius, E. 815.
- Moesveld, A. L. T. 830.
- Mohler, F. L. 318.
- Mokrushin, S. G. 213.
- Moll, F. Atomwanderung an Oberflächen 867; Oberflächenwanderung von Fremdmolekülen 867.
- Möller, H. Kristallbildung aus Schmelze 815; Molekülform 71; Molekülstruktur organischer Moleküle 14.
- Mollwo, E. Absorption, Alkalihalogenide 843; Dampffärbung 848; Färbungsbanden, Halogenide 844, 851; Kolloidabsorption 845; Metallsol im Kristall 845; Zusammenflochten v. Farbzentren 847.
- Monk, G. S. 101.
- Montel, E. 872.
- Moorhead, J. G. 139, 148.
- Morgan, G. T. Paramagnetismus, Silberverbindung 1130; Struktur der Azetatgruppe 13.
- Morgan, J. L. R. 34.
- Morgan, O. S. Benzolmolekül 52; Dipole, Zusammenwirken 54; Dipolmomente, organisch 49 f., 57; elektrisches Moment, Molekül YCX_3 148; Molekularpolarisation, Temperaturabhängigkeit 42; Moleküle, dipollose 45.
- Morral, J. 714.
- Morrow, R. M. 267.
- Morse, J. K. 139.
- Morse, L. B. 134.
- Morse, P. M. Abstand, Potentialminima NH_3 139; Elektronen, Eigenfunktion 370; Elektronenreflexion 294, 320, 496 f.; Elektronenstreuung an Atomen 261; Energie der Elektronen im Gitter 291; Kraftgesetz 97, 99; Molekül, Deformation 258; Moleküle, nichtlineare 120; Potential, sinusförmiges 385.
- Moseley, H. G. J. Mosaikkristalle 831; Röntgenstrahlen, Emission 948.
- Mossotti, O. F. 157.
- Motossi, F. 113.
- Mott, N. F. Atomfaktor 20; Elektronenstreuung an Atomen 261; Elektronentheorie der Metalle 1009.
- Mrowka, B. Elektronenabstand 161; Ionensensibilität 1134; Polarisierbarkeit von H_2 159, 739.
- Mügge, O. Kalkspat, Gleitebenen 913; Spaltebenen, Quarz 912; Verwachsungen 1109; Würfeltranslation 912; Zwillingslamellen, Kalkspat 910.
- Mukherjee, B. C. 113 f.
- Müller, A. Elektronenaffinität 728, 965; Elementarzelle der Kohlenwasserstoffe 15 f.; Gitter von Kettenverbindungen 275.
- Müller, E. 976.
- Müller, H. Dipolmomente, organisch 49, 57 f.; Einkristallwachstumsgeschwindigkeit 816; elektrisches Moment, Moleküle YCX_3 148; Hohlwürfel 836; Kristallwachstum 808; Moleküle, dipollose 45; radioaktive Fremdatome 853; Rekristallisation 859, 867, 924; Streckgrenze, Kristall 890; Zerreißfestigkeit, Kristall 769.
- Müller, J. H. 12.
- Müller, L. 965.
- Müller, R. 923.
- Müller, W. J. 28.
- Mulliken, R. S. Bandenspektren 93, 97; magnetisches Moment 1132; Massenfaktor 98; Moleküldaten 101; Ultraviolett Spektrum, Kohlensäure 111.
- Mumbrauer, R. 818.
- Mutaftschiew, C. Anlagerung, Fremdbausteine 817; Kristallbildung 817; orientierte Ausscheidung 1102.
- Mutter, E. 849.

- Nadai, A. 890.
 Naeshagen, E. 49f., 64f., 72.
 Nägler, J. 1104.
 Nakamura, C. 100.
 Náray-Szabó, St. 1045, 1047.
 Nardroff, R. v. 793.
 Nasini, A. G. Innere Reibung, Essigsäure 228; Sutherland'sche Konstante 231.
 Natanson, L. Brechungsindex für polarisiertes Licht 87; Wellentheorie isotroper Körper 772.
 Natta, G. Anomale Mischkristalle 1110; CN-Bindungsart 1036; Hydrate 1043.
 Naudé, S. M. 101.
 Nernst, W. Chemische Konstante 692; Dielektrizitätskonstante und Löslichkeit 219; Diffusionsgeschwindigkeit 864; dualistische Bindung 955; Metalle, Zusammenhalt 251; N.sches Theorem 961; spezifische Wärme 669ff., 674; Thermoneutralität 1076; Thomsonsche Regel 1083; unitarische Bindung 968; Wärmetheorem 358, 361.
 Nespital, W. Moleküle, dipollose 45; Molekülform 52.
 Neuburger, M. C. 1085.
 Neugebauer, Th. 83.
 Neuhaus, A. Anomale Mischkristalle 819, 1111; Bindungsanisotropie 1034; Eisensalmiak, Mischkristalle 1112; Fremdkörpereinlagerung in Kristalle 822; Kristall, Lösungsgeschwindigkeit 837; Kristallwachstum 807, 811, 814, 821f.; Rotfärbung durch Murexid 822; Verwachsungen 1109.
 Neumann, A. L. Elektronenleitung, Halbleiter 888; Fremddiffusion, Temperaturabhängigkeit 874; Ionendiffusion 876; Leitfähigkeit Ag_2Se , Ag_2Te 877.
 Neumann, F. 1016.
 Neunhöfer, M. 130.
 Neusser, E. 165.
 Nichols, E. F. Reststrahlen 652; Ultrarotabsorption 324.
 Nielsen, H. H. Eigenschwingungen 125, 326; Ultrarotspektrum SH_2 134.
 Nielsen, J. R. 111.
 Niessen, K. T. 998.
 Nietz, A. H. 34.
 Niggli, P. Geochemische Verteilung der Elemente 1116; Ionengrößen 931; Isomorphie 1095; plastische Kristallverformung 890; Rekurrenzerscheinung 937.
 Nikitin, B. 1102.
 Nishina, Y. Gitterenergie 312; Hauptkanten, Sulfide und Chloride 311; Röntgenabsorption 310.
 Nisi, H. 145.
 Nitschmann, H. 836.
 Noble, B. A. 148.
 Noddack, W. Kristallverunreinigungen 806; Silberhalogenide Färbung 849.
 Nodzu, R. 238.
 Noethling, W. 13, 71.
 Noll, F. H. W. 267.
 Nordheim, L. Bildkraft 434f.; Durchlässigkeitskoeffizient 432; elektrischer Widerstand der Legierungen 548; Elektronenaustritt 436, 439; Elektronengas 345; Fermische Verteilung 339; Legierungswiderstand 549, 551f.; Pauliprinzip 509; starres Ion 505f., 509, 516ff.; Wechselwirkung zwischen Gitterschwingung und Elektron 515; Widerstand bei tiefen Temperaturen 541.
 Normand, A. R. 15.
 Normand, L. 1104.
 Northcott, L. 857.
 Noyes, W. A. 979.
 Nuttal, J. M. 300.
 Nyswander, E. R. 135.
 Oberlies, F. 1107.
 Obermayer, A. v. 231.
 Obinata, J. 914.
 Obreimow, J. W. Irreversible Spannungsdoppelbrechung 905; piezooptische Maximalspannung 907.
 Obrutschewa, A. 869.
 Ochiai, E. 238.
 Oftedal, I. 1091.
 Ogg, A. 12.
 Ogg, E. F. 113.
 Oka, S. 822.
 Olsson, F. 310, 1041.
 Oosterhuis, E. 1132.
 Oppenheimer, A. 436.
 Oppenheimer, J. R. 92.
 Ornstein, L. S. Flüssige Kristalle 36; Gitterpotential 709; spezifische Wärme 682; Wärmeleitung, Kristall 699f.; Zustandsgleichung, Kristalle 683.
 Orowan, E. Festigkeit und Oberfläche 912; Glimmerkohäsion 920; Kristallverformung 904; Oberflächenenergie und Adsorption 903; Oberflächenspannung 800; sekundäre Struktur 770, 804; technische Kohäsion spröder Kristalle 919; Verfestigung durch Lösungsmittelwirkung 902; Zerreißfestigkeit, Kristalle 890.
 Ortray, R. 683.
 Oseen, C. W. Auslöschungssatz 789; Brechung, isotrope Körper 787; flüssige Kristalle 36; optische Aktivität 86, 664; Wellentheorie isotroper Körper 772.
 Ostwald, W. 1049.
 Othmer, P. 815.
 Ott, H. Atomabstand, Tetrahalogenide 142; Hexagonales SiC 836; Schichtkristalle 830, 1049; Spez. Wärme 997.
 Ottmer, R. Absorptionsspektrum, Alkalihalogenidfärbung 843; Kolloidabsorption, blaues Steinsalz 845, 849.
 Otto, J. 166, 199, 201f.
 Oxley, A. E. Magnetismus, Komplexverbindungen 1129; Paramagnetismus bei Einlagerung von H 1016; Pseudo-Ag-Ion 1016.
 Padoa, M. 998.
 Pal, N. N. 146.
 Paneth, F. Adsorption 817; Flüchtigkeit der Hydride 955; Geochemie 1115; Oberflächendiffusion 867; Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle 979.
 Parker, A. E. 133.
 Parker, R. L. 821.
 Parratt, L. G. 819.
 Partridge, E. G. 878.
 Parts, A. Dipolmomente, organisch 49; Moleküle, dipollose 46.
 Pascal, P. diamagnetische Stoffe 1132; Isomorphie 1104; Komplexverbindungen, Magnetismus 1126.

- Passerini, L. Anomale Mischkristalle 1110; CN-Bindungsart 1036; Ionenradiendifferenzen 1101; Mischkristalle 1100.
- Pasteur 1088.
- Pastorello, S. 1014.
- Patalong, H. 874.
- Paton, R. F. 92.
- Patterson, A. L. 15.
- Patterson, T. S. 65.
- Pauli, H. 847.
- Pauli, O. MgO-Gitter 995; Röntgenanalyse und Atombindung 957.
- Pauli, W. Diamagnetische Suszeptibilität 328; Eindeutigkeitsprinzip 970; Elektronenbahnen, Edelgase 160; Elektronenpaare und Valenzstrich 969; Elektronentheorie der Metalle 1008; Elektronenverteilung 180; Energieniveau 295; Gasentartung 334; H-Theorem 701; magnetisches Moment 1121; molekulare Suszeptibilität 161; Paramagnetismus 473, 480, 483; Pauliverbot 9, 314, 334, 515; Richteffekt 182; Schwingungsdämpfung 648; Ultrarotabsorption, Kristalle 702; Wärmeleitfähigkeit, Kristall 700.
- Pauli jr., W. 1134.
- Pauling, L. Abstoßungspotential 917f., 959; Anionenkontakt 1090; anomale Mischkristalle 1110; Atomlagerung 758; Borbindung 976; diamagnetische Komplexverbindungen 1126; Elektronenaffinität 965; Elektronenverteilung 158, 925f., 928; Gitter, anorganische 11f., 135; Gitterkonstanten 718; Gitterstruktur 1093; Halogenwasserstoffe als Atomverbindungen 1031; Heteropolysäuren 1047; Ion-Dipolbindung 1042; Ionenradien 142f., 247, 932ff., 937f., 1097f.; Ionenssuszeptibilität 1134; Isodimorphie 1106; Isosterismus 977; Kernabstand 176; Komplexverbindungen 1041, 1127, 1129; magnetische Suszeptibilität 329; magnetisches Moment 1124, 1131; molekulare Suszeptibilität 160; Molekülrotation 43, 326; Muskovit, Ionenanordnung 1108; Polarisierbarkeit der Ionen 740ff., 942; Potential im Metallgitter 422; relative Größe der Ionen 1059; Rotation der Ionen 70; Rotation in Kristallen 69, 751; Silikate, Struktur 1045; Spaltung, Diamant in normale C-Atome 1000; unsymmetrische Atomordnung 747; Valenzbindung 278; Valenzkräfte 112; Wechselwirkung zwischen Ionen 179.
- Peierls, R. Deformations des Ions bei Schwingung 505; Diamagnetismus 477, 479, 481; Elektronen-Eigenfunktion 370; freies Elektron im Metall 385; galvanomagnetischer Effekt 560; Gitterstöße 537; Halleffekt 562; Impuls und Stromvektor 375; magnetische Widerstandsänderung 570, 572f.; Normalkoordinaten 503; Quantenübergänge 850; Schwingungskopplung 648; Suszeptibilität 482; Umklappprozeß 400, 512, 541f., 557; Verteilungsfunktion im Magnetfeld 561; Wärmeleitfähigkeit, Isolatoren 540; Wärmeleitfähigkeit, Kristall 700f.; Wärmestrom des Gitters 548; Wechselwirkung, Elektron mit Gitterwellen 517; Wellenzahl 374; Zusammenstoß, Elektron mit Gitterwellen 536.
- Pellens, L. 1039.
- Pelz, S. 846.
- Penney, W. G. Eindimensionales Modell 379; Elektronenreflexion 320; Energie der Elektronen im Gitter 291; Kronigsches Potentialfeld 384; Photostrom 321; Strommatrix 375; Suszeptibilität, Temperaturabhängigkeit 332.
- Pennington, J. V. 318.
- Perrier, A. 1131.
- Peter, F. 838f.
- Peters, Cl. 1101.
- Petersen, H. 310.
- Petit 669, 671, 675ff.
- Petzschner, R. 983.
- Pfeiffer, P. Ammoniakate 1043; Aquosäuren 1043; Komplexverbindungen 947, 1037, 1041; Molekülverbindungen 1020; Zwitterionen 1037.
- Pfeustorf 460.
- Pflüger, A. 838.
- Pforte, W. S. 442.
- Pfund, A. H. Lichtelektrische Leitung 840; Reflexionsspektrum 142; Sulfatspektrum 134; Ultraviolettabsorption, Alkalihalogenide 664.
- Phelps, E. R. 130, 131.
- Philipps, B. Absorptionsfrequenzen, Kohlensäure 110; Molekül ABA 107; Trägheitsmoment CO₂ 112.
- Phillips, H. B. 239.
- Phipps, T. E. Ionenwanderung 879; Leitfähigkeit, Salzkristalle 878, 881, 883; magnetische Momente 1131.
- Phragmén, G. 1010f.
- Piccard, A. 1132.
- Piccard, J. 1065.
- Piccardi, G. 965.
- Pierkarka, A. 56.
- Pietsch, E. Adsorption 817; Katalyse 817; Kristallbildung 817.
- Piper, S. H. Dimorphismus 276; Elementarzelle, Kohlenwasserstoffe 15f.; Gitter von Kettenverbindungen 275.
- Pirani, R. 1110.
- Pitt, A. 319.
- Piwonka, R. 853.
- Placzek, G. Benzolmodell 144f.; Eigenschwingung, Tetrahalogenide 141; elektrisches Moment 654; Ramaneffekt 104, 123f., 133, 1026; Streustrahlung 76.
- Planck, M. Planck-Bosesche Verteilung 518; P.sche Funktion 672; P.sche Konstante 314; P.sches Gesetz 536; Resonatorenformel 689; Schwingungsgleichung 701; Verhalten der Dielektrika 771; Wirkungsquantum 670, 863.
- Platti, L. 901.
- Ploos van Amstel, J. J. A. 909.
- Plummer, W. S. 16.
- Plyler, E. K. Kombinationschwingung, CO₃-Ion 135; Molekülaufbau N₂O 114.
- Pockels, A. 28.

- Pockels, F. Erzwungene Doppelbrechung 784; Kristallphysik 661; optische Aktivität 668.
- Podaschewsky, M. N. Photochemische Elastizitätsgrenze 906; Rotverschiebung der Absorption bei Verformung 907.
- Podolanski, J. 189.
- Pohl, R. Alkalihalogenide, Fremdstoffabsorptionsbande 851; Eigenabsorption 839; Färbung durch Röntgenstrahlen 842; lichtelektrische Leitung 839ff., 846; Verlagerung der Färbungsbande 846.
- Pohl, R. W. Additäre Färbung, Alkalihalogenide 848; Alkalihalogenide, Fremdstoffabsorptionsbande 843, 851; Dampffärbung 848; Eigenabsorption, Kristalle 841; Elektrizitätsbewegung in Alkalihalogenide 840; Entfärbung 846, 849; Farbzentrum 848; Kristallentfärbung 846; Phosphoreszenzspektrum 852; photochemische Wirksamkeit 842; Silberhalogenide, Färbung 841, 848f.; Silberhalogenide, Lichtempfindlichkeit 850; Ultraviolettabsorption, Halogenide 316, 664, 851; Verlagerung der Färbungsbande 846.
- Pohland, E. Gitter, anorganische 11; Molekülstruktur 13, 107.
- Pohlmann, R. 70.
- Poisson 632.
- Polanyi, M. Adsorption 799; elektrisches Moment Ion 941; Deformation der Ionen 940; Geschwindigkeitskonstante chemischer Reaktionen 863; Kristall-erholung 920; Kristallverformung 910; Plastizität, Metalle 895; Verfestigung des Einkristalls 894; Verfestigung durch Lösungsmittelinwirkung 901f.; Zerreißfestigkeit 765; Zerreißfestigkeit, Kristall 769f.
- Polessitsky, A. 818.
- Pollitzer, F. 167.
- Poltz, H. 51.
- Ponte, M. Elektronenreflexion 320; Elektronenverteilung, Diamant 24.
- Poole, H. H. 879.
- Pope, W. J. 931.
- Poppe, W. 837.
- Poser, H. 907.
- Posnjak, E. Anomale Isomorphie 1110; Debye-Scherrerdiagramm 327; Drehung der Radikale 70; Gitter, anorganische 12; Komplexverbindungen 1038; Rotation im Kristall 70.
- Pötzsch, W. 42.
- Poynting 457.
- Preisach, F. 909.
- Prideaux, E. B. R. 975.
- Pringsheim, P. 852.
- Prins, J. A. Beugungsbild, Flüssigkeiten 262; Elementarzelle der Kohlenwasserstoffe 15; flüssiges Hg, Struktur 815; Röntgenabsorption 261; Röntgenreflexion 271; Röntgenstreuung 265ff.
- Przeborski, A. 101.
- Przibram, K. Absorptionsspektrum, Alkalihalogenidfärbung 843; Färbung durch Radiumstrahlen 842; Kristallfärbung 843; photochemische Ausscheidung 844; plastische Verformung 854; Rekristallisation 921; Tieftemperatur-Rekristallisation 859; Zusammenfloeken von Farbzentren 847.
- Puccianti, L. 149.
- Putton, A. E. H. 1094.
- Quenstädt, J. Atomanordnung in Mischkristallen 1107; Mischkristalle, Resistenzgrenzen 1107.
- Quinn, E.-L. 217.
- Quittner, F. Eindringen von Lösungsmittelmolekülen in Kristalle 857; Gegen-spannung in Kristallen 879; Ionenleitung 858, 921; spezifisches Leitvermögen, Kristalle und Feldstärke 879; Tieftemperatur-Leitvermögen, Salzkristalle 878; Verfestigung durch Lösungsmittelinwirkung 902.
- Rabi, J. J. 258.
- Rabinowitsch, E. Bildungswärme, Halogenide 963; Elektronenzahlen 926; Grenze zwischen Atom- und Ionenbindung 1033; Magnetochemie 1119; Sublimationswärme 1073.
- Radakovic, M. Eigenschwingungen 124f., 144; Kräfte zwischen Atomen 109.
- Rademacher, H. 258.
- Raether, H. Gitterpotential, mittleres 498; Oberflächeneigenschaften der Kristalle 833.
- Rahlfs, O. 1022.
- Rahts, W. Farbzentrum 842; photochemische Ausscheidungen 836.
- Raineau, A. 874.
- Raman, C. V. Dipole 83; Eigenschwingung, Benzol 129; Kerreffekt 85f.; Ramaneffekt 654, 948.
- Ramanathan, K. R. Anisotropie 75; Depolarisation 77; Polarisierbarkeit des Atoms 78.
- Ramdohr, P. 835.
- Ramsauer, C. Elektronenstrahlen, Absorption 948; Elektronendurchgang durch Gase 220; Molekular-durchmesser 983; Protonen 222; Ramsauer-effekt 221; Streuung langsamer Elektronen 25, 589.
- Randall, H. M. Ladung HCl 92; Ultrarotspektrum, Wasser 132.
- Randall, J. T. 833.
- Rankine, A. O. Ähnlichkeit Rb u. NH₄-Salze 982; Ionengröße 248, 981; innere Reibung 228, 231; mittlerer Molekülquerschnitt 232; Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle 979.
- Ransohoff, M. 149.
- Rao, R. 75, 77.
- Rasetti, F. Bandenspektrum 262; Isosterismus 977; Ramaneffekt 101, 111, 115, 137, 140, 656, 1026; Rotationsschwingungslinie 104.
- Rathke, H. 874.
- Ratner, A. 818.
- Ratnowsky, S. 682.
- Rauch, A. 1065.
- Rawdon, H. S. 857.
- Rawlins, F. J. G. Innere Kristallkräfte 134; Moleküldaten 101, 106f.
- Ray, B. B. 310.
- Rây, P. 1040.

- Ray, S. 168.
 Rayleigh 911.
 Rayleigh, Lord. Absorption, Temperaturabhängigkeit 318; Depolarisation 77; Doppelbrechung 772f; dünne Schichten 28, 29, 31; Lichtstreuung nicht-isotroper Moleküle 74; Orientierungsfehler 831; R.sche Formel 216; Schichtkristalle 830; Schichtstrukturen 831.
 Raymond, A. L. 13.
 Redlich, O. 151.
 Reed, I. B. 974.
 Regler, F. 920.
 Reh binder, P. Festigkeit und Adsorption 902; Oberflächenenergie und Adsorption 903.
 Rehren, I. 966.
 Reichardt, H. 1003.
 Reiche, F. Absorption 90; Dipolstärke 44; Molekül, Trägheitsmoment 258; Summensatz der Oszillatorstärke 376.
 Reichel, E. 1100.
 Reicheneder, K. 1133.
 Reiff, F. 1043.
 Reinders, W. 867.
 Reinganum, M. Kohäsionskräfte 182; Sutherland'sche Formel 226.
 Reinhardt, L. 817.
 Reinhold, H. Ablösungsarbeit 863; Ablösungsenergie 875; Elektronenleitung, Halbleiter 888; Fremddiffusion, Temperaturabhängigkeit 874; Ionenleitung 876, 883, 886; Ionenwanderung 875; Leitfähigkeit, Kristalle 877, 884; Ludwig-Soret-Effekt 875; Mischkristalle, homogene 874; Überführungswärme 875.
 Reinkober, O. Elastizitätsmodul, Quarzfäden 903; Festigkeit von Fäden 903; Ultrarotabsorption 653; Ultrarotreflexion 325.
 Reis, A. Alkalihalogenide, Ioneneigenschaften 281; chemische Zusammensetzung und Eigenschaftsprünge 1023; Deformation der Ionen 940; Gittereinteilung 1087; Gleichgewichtsabstand 743; Härte von Kristallen 1113, 1115; Kristallgitter 268; Leitfähigkeit, Kristalle 884; Molekülbegriff bei typischen Salzen 957; Molekülform 71; Molekül-gitter 6; Molekülstruktur organischer Moleküle 14; Stoffe mit verschiedenen Bindungsarten 1034; Verdampfung von Kristall 1064; Wabengitter 1034, 1047.
 Rella, T. Abstoßungspotential, Gitter 717; Wechselwirkung neutraler Gebilde 173f.
 Remy, H. Einfach gebundener Sauerstoff 974; Komplexverbindungen 1039.
 Renninger, M. 310.
 Resenschek, F. 1065.
 Retgers, J. W. Kristallstruktur 1088; Mischkristallbildung 1094.
 Rexer, E. Absorptionsspektrum, Alkalihalogenid-färbung 843; additive Färbung 844, 857; Baufehler, unsichtbare 855; Blaufärbung, Steinsalz 845; Eindiffusion von Sauerstoff 857; Einwanderung von Fremdbausteinen in Kristalle 857; Farbe der Kristalle 833, 845ff.; Kolloidabsorption 845; Kristallbaufehler 845, 905; Phosphoreszenz 846; Reißvorgang 910; submikroskopische Feinstruktur 834; technische Kohäsion spröder Kristalle 919; Tempern 857; Tyndallkegel in Steinsalz 856; Ultramikronen 833f., 857; Verfestigung durch Lösungsmittelinwirkung 901f.; Würfeltranslation 912; Zerreißfestigkeit, Steinsalz 891; Zugfestigkeit, Steinsalz 903; Zusammenflocken von Farbzentren 847.
 Reynolds, N. B. 872f.
 Rheinboldt, H. 1056.
 Rice, O. K. Adsorption 169; Einstellgeschwindigkeit des Gleichgewichtswertes 217.
 Richards. R.sche Regel 696; Spaltungsarbeit 1004.
 Richards, J. H. 677.
 Richards, T. W. Gitterkonstanten 280; Zusammen-drückbarkeit der Moleküle 6.
 Richardson, O. W. Austrittsarbeit 333, 338, 436, 445; Dissoziationswärme, Wasserstoff 1000; Elektronenaustritt, Maxwellsche Verteilung 433; Gitterstruktur 321; gyromagnetischer Effekt 1125; Moleküldaten 100; Richard-soneffekt 349ff.; sekundäre Röntgenstrahlen durch Elektronenstoß 321.
 Richardson, S. W. 878.
 Richter, H. Elektronenstreuung in Chlor 27; Röntgenstrahlstreuung 262; Metalllegierung 1107.
 Richter, K. 1107.
 Richter, W. 867.
 Richter-Salvesen, J. 1110.
 Richtmeyer, F. K. 833.
 Rideal, E. K. Abstoßungsexponent 103; Adsorption 170; Anlaufvorgänge 874; ausgedehnter Zustand 33; Bandenspektrum 95; dünne Schichten 34; Infrarotabsorption, Schwefel 326; innere Kristallkräfte 134; Moleküldaten 101; Oberflächenpotential 36; Zwischengitterplatz 802.
 Riechemeier, O. 1003.
 Riecke, E. Elektrische Leitfähigkeit 333; Elektronentheorie der Metalle 1008; Kristall, Molekulartheorie 633.
 Riehl, N. Adsorption 817; Kristallzerstörung durch Strahlung 858; Mischkristallbildung 818.
 Rienäcker, G. Ionenleitung 876; Mischkristalle, homogene 874.
 Ries, W. 233.
 Rindtorff, E. 886.
 Ringdal, H. T. 819.
 Rinn, E. 1111.
 Rinne, F. Gitter, anorganische 11f.; Isotypie 1085; Mischkristalle 1112; parakristalline Stoffe 950; Zersetzung CaCO_3 836.
 Ritz 327.
 Roberts, J. K. 830.
 Roberts, L. E. 28.
 Robertson, J. M. Molekül-anordnung, Naphtalin 46; Molekülstruktur organischer Moleküle 14.
 Robertson, R. Eigenabsorption, Diamant 838; Eigenschwingungen NH_3 138;

- Feinstruktur, Ammoniakbanden 137; lichtelektrische Leitung, Diamant 839.
- Robinson, R. 15.
- Rocard, Y. Innere Reibung, Flüssigkeiten 241; Komplexbildung 226; Raman-effekt 655; Virialkoeffizient 166.
- Rocha, H. J. 855.
- Rodda, J. L. 835.
- Rodebush, W. H. 59.
- Rodewald, G. 963.
- Rogers, H. E. Dipole, Zusammenwirken 51; Dipolmomente, organisch 49, 57; Elektrisches Moment, Moleküle YCX_3 148; Molekularpolarisation, Temperaturabhängigkeit 42.
- Rojansky, D. 879.
- Rolan, K. 143.
- Rolinski, J. 1021.
- Rollefson, G. 1031.
- Rollefson, A. H. 134.
- Rollefson, G. 968.
- Römer, G. H. 1020.
- Röntgen, W. C. 846.
- Rooksby, H. P. 831, 833.
- Rosbaud, P. Einbau in Kristalle 825; Mischbarkeitsgrenze 828; Schichtstruktur, Metallkristalle 827f.
- Rösch, S. 1115.
- Rose, H. Lichtelektrische Leitung 840; Spaltebenen, Quarz 912.
- Rosen, B. 101.
- Rosen, N. Abstand, Potentialminima NH_3 139; Moleküle, nichtlineare 120; potentielle Energie, zwei Atome 277; Wechselwirkung zweier Atome 278.
- Rosenblatt, M. 1101.
- Rosenbohm, E. 1126.
- Rosenfeld, L. Elektronenbeugung 422; optische Aktivität 86.
- Rosenfeld, R. 151.
- Rosenkiewitsch, L. 802.
- Rosenthal, J. 101.
- Ross, J. M. D. 15.
- Ross, P. A. 832.
- Rössler, A. 1107.
- Roth, W. A. Bildungswärme von Verbindungen 1074; Spaltungsarbeit 1003.
- Rother, F. 441.
- Roy, C. C. 49.
- Royer, M. L. 1102, 1107ff.
- Rubens, H. Ammoniakspektrum 136; Infrarotreflexion, Metalle 318; Reststrahlen 652f.; Ultrarotabsorption 324, 838.
- Rubinowicz, A. 103.
- Rüchardt, E. 222.
- Rudolfi 1111.
- Ruf, H. 988.
- Ruff, O. Bildungswärme von Verbindungen 1074; Bindungsübergänge 1022; Mischkristalle 824.
- Ruhemann, M. Spezifische Wärme, Anomalie 70; Übergang von Oszillation zur Rotation 327.
- Rühle, R. 400.
- Rumer, G. 278.
- Rumpf, E. Atomabstand, Tetrahalogenide 142; Röntgenstrahlstreuung 26, 143.
- Runge, I. 873.
- Rupp, E. Alkalihalogenide, Fremdstoffabsorptionsbande 851; Anlagerung, Elektronenstrahlanalyse 817; Anomalien, Elektronenbeugung 495; Elektronenreflexion 302, 320; Elementarzelle der Kohlenwasserstoffe 15; Photostrom 321.
- Ruppelt, A. Farbe der Kristalle 834; Mischkristalle 1100f.
- Rutherford 947.
- Rusterholz 24.
- Rydberg 327.
- Sachs, G. Ableitung längs Gleitebene 897; Rekristallisation 921; Verfestigung des Einkristalls 894; Zerreibung, Einkristall 910.
- Sachse, H. Elektronenleitung, Halbleiter 888; Leitvermögen, Oxyde 888.
- Sack, H. Dipolmomente, organisch 49, 57f.; Dipolsubstanzen 38; Elektrisches Moment, Moleküle YCX_3 148; Molekularpolarisation, Temperaturabhängigkeit 42; Moleküle, dipollose 45.
- Sackur, O. 693.
- Saerens, E. P. R. Gitterkonstanten 280; Zusammendrückbarkeit der Moleküle 6.
- Saha, M. N. 925.
- Sakisaka, Y. 832f.
- Salant, E. O. Absorption durch organische Gruppen 150; Kräfte zwischen Atomen 108; Schwingungsspektrum, Amine 138.
- Salge, W. Oktaedertranslation 912; Plastizität bei hohem Druck und Temperatur 895.
- Samuel, H. H_2O und NH_3 -Bindung 1041; Komplexverbindungen 1040.
- Samuel, R. Elektronenzahlen 926; Grenze zwischen Basen- und Säurebildenden Oxyden 1055; Optische Aktivität 88.
- Samwell, P. J. P. 34.
- Sandonnini, C. 1079, 1100.
- Sander, S. Dipole, Zusammenwirken 54; Dipolmomente 49f., 56, 59.
- Sandved, K. 220.
- Sänger, R. Dipolmomente 49f., 57, 65f., 132, 140; elektrisches Moment, Moleküle YCX_3 148; Moleküle, dipollose 46.
- Sängewald, R. Dipolmomente, organisch 49, 60, 62, 65, 72; Moleküle, dipollose 46.
- San-Ishiro-Mizushima 20.
- Sappenfield, J. W. 150.
- Sauerwald, F. Mischkristalle, homogene 874; Plastizität, Eisen 895; Röntgeninterferenzen an Schmelzen 816; technische Kohäsion spröder Kristalle 919; Vereinigung von Kristallen unter Druck 869; Zerreißfestigkeit Fe 897.
- Sauter, F. 340.
- Saville, W. B. Elementarzelle, Kohlenwasserstoffe 15f.; Gitter von Kettenverbindungen 275.
- Savostianowa, M. Farbe der Kristalle 833, 845; Kolloidabsorption 845; Zusammenflocken von Farzentren 847.
- Scarpa, G. 1079.
- Schachenmeier, R. Freie Elektronen 413; Supraleitung 558.
- Schaefer, C. Absorptionslinien, Benzol 143; Elektronenverteilung bei Kristallen 19; Reflexionsspektrum 142; Ultrarotabsorption an Kristallen 652, 838; Ultrarotreflexion 325.
- Schaefer, Cl. Absorption dipolloser Moleküle 91; Absorptionsspektrum 90, 110, 134f.; Eigenschwin-

- gungen, Tetrahalogenide 128, 1040f.; Kombinations-schwingung CO_3 -Ion 135; Mischkristalle 143; Molekül ABA 107; Ramaneffekt 105, 107, 135f.; Spektrum HCN 116; Spektrum, Nitrate 136; symmetrischer Kreisel 120; Trägheitsmoment CO_2 112; Ultrarotreflexion, Karbonate 326; Ultrarotspektrum 131, 136, 141; Verdoppelung der Linien in CO_3 -Ion 135.
- Schäfer, K. Atomfaktor 17, 260; Röntgenabsorption 261.
- Schalkwijk, J. C. 184.
- Schames, L. Kraftgesetz 209; Virialkoeffizient, zweiter 199; Wechselwirkungsenergie 225.
- Schaum, K. Kristallbildung aus Schmelze 845; Silberhalogenide, Färbung 849; submikroskopische Feinstruktur 834.
- Scheerer 1085.
- Scheffers, H. Halleffekt 565; magnetische Widerstandsänderung 573.
- Scheibe, A. 71.
- Scheibe, G. Absorptionsspektrum, Beeinflussung durch Fremddionen 974; Elektronenaffinitäten 728.
- Scheil, E. 845.
- Schellmann, M. 1102.
- Scherber, P. 812.
- Scherrer, P. Gitterstruktur, Lithium 250; Elektronentheorie der Metalle 1008; Elektronenverteilung 24; Gitter, anorganische 12; Komplexverbindungen 1038; magnetisches Moment NO 1132; mikrokristalline Stoffe 950; Röntgenanalyse und Atombindung 957; Röntgenstreuung in Quecksilberdampf 265.
- Schiebold, E. Gleitung, Mg 913; Metallegierung 1107; Mischkristalle, Resistenzgrenzen 1107; Silikate, Einteilung 1045, 1047; Silikate, Struktur 1044.
- Schierkolk, K. 138.
- Schierloh, J. F. 229.
- Schiller, H. Gegenspannung in Kristallen 879; spezifisches Leitvermögen, Kristalle und Feldstärke 879.
- Schlapp, R. 332.
- Schlechtweg, H. 889.
- Schleede, A. Lenardphosphore 853; Molekülform 71; Piezoelektrizität 71.
- Schleicher, C. 88.
- Schmaeling, V. 716.
- Schmick, H. Innere Reibung, Gasmischungen 233; Langevinsche Formel 219.
- Schmid, E. Abgleitung längs Gleitebene 897; Anlagerung, Elektronenstrahlanalyse 817; dichteste Gitterbesetzung 914; Einbau in Kristalle 825; Gleitung, Mg 913; Kristallbaufehler 859; Kristallerholung 920; Kristallverformung 904, 910; Mischbarkeitsgrenze 828; Mosaikfehler und Oberfläche 833; Plastizität 895, 902; Schichtstruktur 827f.; Schubfestigkeit 896, 899; technische Kohäsion spröder Kristalle 919; Verfestigung 896, 901f., 915ff.; Würfelgleitung Al 913; Zerreißfestigkeit, Kristall 918; Zugfestigkeit, Steinsalz, Querschnittsabhängigkeit 903.
- Schmid, R. F. 111.
- Schmidt, F. 819, 822, 824, 852.
- Schmidt, G. C. 837.
- Schmidt, K. 229.
- Schmidt, O. 874.
- Schmidt, W. Plastische Verformung, Kristalle 829; Zwillinglamellen 856.
- Schmieder, F. Elektronenwirkungsquerschnitt 990, 991, 993; langsame Elektronen und Molekülbau 989; Ramsauer Effekt 221.
- Schnaase, H. 994.
- Schnaidt, Austauschintegral Na 405.
- Schneider, E. 71.
- Schneider, K. 872.
- Schneider, W. 14.
- Schneiderhöhn, B. H. 835.
- Schnell, A. 34.
- Schnelle, H. Entfärbung, thermische 833; Tieftemperatur-Leitvermögen, Salzkristalle 878; Ultramikronen 857.
- Schofield, R. K. Adsorption 170; innere Energie 212.
- Scholz, K. 94.
- Schon, S. A. 146.
- Schönbeck, F. 815.
- Schönert, H. 873.
- Schönfeld, H. Einbau von Fremdstoffen in Kristalle 823, 825; Farbe der Kristalle 834; Festigkeit NaCl 858; Kohäsionsgrenzen 914; künstliche Oberflächenritze und Kristallfestigkeit 912; Verfestigung durch Fremdkörper-einbau 900.
- Schönfliess 121ff.
- Schönwald, B. Elektronenleitfähigkeit, Halbleiter 887; Fremdstoffabsorption 852; lichtelektrische Leitung 840.
- Schott, G. 91.
- Schottky, W. Baufehler, Thermodynamisches Gleichgewicht 855; Herabsetzung der Austrittsarbeit in schwachen Feldern 442; intermetallische Phasen 1011; Mischkristallgitter 862; Sättigungsstrom 350; Symmetriezahl des Moleküls 155.
- Schröder, H. 931.
- Schröder, H. J. Baufehler, unsichtbare 855; elastische Verformung 854; Erregungszentren 848; Färbungsbanden, Kristalle 847; Kristallentfärbung 846; photochemische Eigenschaften, NaCl 858; photochemische Elastizitätsgrenze 905f.; plastische Verformung 854; subtraktive Kristallfärbung 842.
- Schröder, O. Entmischung, Mischkristalle 863; mikroskopische Kristallauscheidung 835.
- Schrödinger, E. Atomwärme 669; Eigenfunktion 757; Eigenwert 501; Molekül, Schwingungsenergie 257; spezifische Wärme bei hoher Temperatur 675; Störungstheorie 385, 395f. 507, 589; Verschmierung d. Elektronen 6; Wärmeleitung, Kristall 699; Wellenmechanik 923, 932, 969.
- Schubert, M. Karbonatspektrum 134f.; Mischkristalle 143; Reflexionsspektrum 142; Ultrarotreflexion 325; Ultrarotspektrum negativer Ionen 136; Verdoppelung der Linien in CO_3 -Ion 135.

- Schubin. Photoeffekt 473; Volumeneffekt 467.
- Schubnikoff, L. W. Irreversible Spannungsdoppelbrechung 905; piezooptische Maximalspannung 907.
- Schubnikow, A. 895.
- Schulman, J. H. 36.
- Schultze, W. Keimbildung 810; Kristallwachstum 808.
- Schultzky, J. 846.
- Schulz, G. V. 239.
- Schulz, R. Ionenleitung 876, 886; Ludwig-Soret-Effekt 875.
- Schulze, A. Wismut, Struktur 861; Verunreinigungen und Kristallbau 830.
- Schulze, F. A. 210.
- Schumann, O. 231.
- Schumann, W. O. 879.
- Schupp 647.
- Schurink, H. B. van 71.
- Schurkow, S. 902f.
- Schuster, A. 333.
- Schuster, F. 206.
- Schüth, W. Paramagnetismus 1016, 1135; Übergang von metallischer Bindung zur Ionenbindung 1026.
- Schütze, W. Gleitebenenbildung 907; Kaliumhalogenide, Festigkeit 858; plastische Verformung, Kristalle 829; Richtungsabhängigkeit, Zerreißgrenze 918; Schubspannungsgesetz 916; Würfeltranslation 912; Zerreißung, Al-Einkristall 910.
- Schwab, G. M. Adsorption 817; Katalyse 817; Kristallbildung 817.
- Schwartz, E. Lösungswärme 218, 1052; Schmelzpunktanomalie 1060; Siedepunktanomalie 1064.
- Schwartz, F. Fajanscher Kreisprozeß 729; Gitterenergie 730.
- Schwarz, G. 855.
- Schwarz, M. v. Mikroskopische Kristallausscheidung 835; Verformung 830.
- Schwarzenbach, G. 1008.
- Schweitzer, E. 805.
- Schweitzer, H. 883.
- Schwendenwein, H. Abstoßungsfeld in Kristallen 174, 717; Ionenradien 932; Wechselwirkung neutraler Gebilde 173f.
- Schwingel, C. H. Dipolmoment CS_2 113; Dipolmoment N_2O 114.
- Scott 1063.
- Seelen, D. v. Gegenspannung in Kristallen 879; Leitfähigkeit, Salzkristalle 878, 881, 883.
- Seemann, H. J. 1134f.
- Segitz, F. A. 983.
- Segré, E. 117.
- Seifert, H. 1110.
- Seifert, R. 71.
- Seith, W. Anionen, Hochtemperaturleitung 885; bipolare Leitfähigkeit PbJ_2 885; Fremddiffusion 867, 871; Ionenleitung 876, 881; Ionenwanderung 870, 879; Leitfähigkeit 877; Selbstdiffusion 869, 871; Selbstdiffusion, Blei 870, 921.
- Seitz, F. Eigenfunktion 415; Elektronen im Metall 594; Kohäsionskräfte von Na 586, 620; Metallelektron, Eigenfunktion 405f.; polare Zustände 252.
- Sélincourt, M. de 318.
- Seljakow, N. 909.
- Selman, J. 267.
- Senftleben, H. Dissoziationsarbeit, Wasser 1003; Elektronenaffinität, O-Atom 966.
- Sen Gupta, D. N. 50, 57.
- Sen Gupta, P. N. 146.
- Serres, A. 1124.
- Seyfarth, H. 1049.
- Shaxby, H. J. 206.
- Shearer, G. Elementarzelle d. Kohlenwasserstoffe 15f.; Gitter von Kettenverbindungen 275.
- Shedlovsky, Th. 23.
- Sheppard, S. E. Dünne Schichten 34; Silberhalogenide, Färbung 849.
- Sherman, J. Chemische Bindung 730; Elektronenaffinität, O-Atom 966; Gitter heteropolarer Kristalle 707; Gitterenergie 958; Grenze zwischen Atom- u. Ionenbindung 1033; Protonenaffinität 978.
- Sherrill, M. L. 49.
- Shilling, W. G. 228.
- Shutts, L. W. Benzolmodell 144f.; Eigenschwingungen Sechseck 129; Valenzkräfte 108.
- Sibaya, L. 117.
- Siebel, G. 913.
- Sidgwick, N. V. H_2 -Molekül 979; Isosterismus 977; Komplexverbindungen 1040; Koordinationszahl 1039; S.sche Regel 1129.
- Siedentopf, H. Additive Färbungen durch Metalldämpfe 844; Farbe der Kristalle 833; Verteilung der Ultramikronen 834f.
- Siegbahn, M. Reflexionsgesetz 773; Röntgenabsorption 310.
- Silberstein, L. Depolarisation 78; Dispersion in Dipolgittern 773; Molekülstruktur u. Anisotropie 75; Polarisierbarkeit zweiatomiger Gase 76.
- Silverman, S. Absorptionsspektrum CO_3 -Ion 136; Monomolekulare Oxydschicht 28; Ultrarotspektrum, Benzol 143.
- Simon, F. Dipolmoment 751; Gitterabstände 242; Gläser 950; Leitvermögen 1023; Paramagnetismus b. Einlagerung von H 1016; Potentialkonstante, Argon 203; Rotation im Gitter 70; spezifische Wärme, Anomalien 70; Übergang von Oszillation zur Rotation 327.
- Simson, C. v. Dipolmoment 751; Gitterabstände 242; Potentialkonstanten, Argon 203; Rotation im Gitter 70; spezifische Wärme, Anomalien 70; Übergang v. Oszillation zur Rotation 327.
- Sinelnikow, C. Färbbarkeit bei tiefer Temperatur 846; subtraktive Färbbarkeit 840.
- Sinjelnikow, K. 879.
- Sirk, H. Moleküldimensionen 214; Oberflächenenergie 214.
- Sirkar, C. 830.
- Sitte, K. 236.
- Sittig, L. 1060, 1115.
- Skaupy, F. 237.
- Skinner, E. W. 267.
- Skinner, H. W. B. Photostrom 321; sekundäre Röntgenstrahlen durch Elektronenstoß 321.
- Slater, J. C. Abstoßungsenergie 252; Atomanlagerung 758; Bindungsart NO_3 , CO_3 , SO_3 1035; Elektrentheorie der Metalle 1009; elektrostat. Potential zw. Heliumatomen 7; Energieansatz 198; Gitter,

- Metalle 284; Gitterkonstanten 246, 280; Heliumatom 179; Kohäsionskräfte 619f.; Kompressibilität 243, 720f.; Metalle, Zusammenhalt 251; Molekularrefraktion, Helium 158; Oberflächenenergie 216, 217; ψ -Funktion 161; S.sche Kräfte 1010; unsymmetrische Atomanordnung 747; Valenzbindung 278; van der Waalsche Kräfte 187, 192, 197; Wassermolekül 759; Wasserstoffmolekül 587; Wechselwirkung 191, 194f. 484; Wellenfunktion 329.
- Sleator, W. W. Corbinoeffekt 363; Rotationsschwingungen, Feinstruktur, Wasser 130; Ultratorabsorption, Wasser 131.
- Sloat, C. A. 1108f.
- Smakula, A. Alkalihalogenide, Fremdstoffabsorptionsbande 851; Alkalihalogenidfärbung, Absorptionsspektrum 843; Kristallentfärbung 846; Kristallfärbung 843, 847; photochemischer Effekt 841; substraktive Färbbarkeit 840; Verlagerung der Färbungsbande 846; Vermehrung gestörter Eigenbausteine 858.
- Smallwood, H. M. Absorption, Halogenide 45; Dipole, Influenz 54; Dipolsubstanzen 38; Dissoziationsgrad, org. Säuren 73; Drehbarkeit, Einfl. d. Lösungsmittels 65.
- Smedt, J. de. Abstand C-O 112; Gitter, anorganische 11; Kristallstruktur, verdichteter Gase 978; Molekül ABA 107; Röntgenstreuung, Flüssigkeiten 267; Streuung von molekularen Flüssigkeiten 266.
- Smekal, A. Ablösungsarbeit 877, 922; Abstoßungspotential, Gitter 717; Aktionskonstante 863, 885; aktive Zentren 836; Anionen, Hochtemperaturleitung 885; bipolare Leitfähigkeit 885; Bruchtheorie 890; Diffusionsprozesse 703, 864; Eigenabsorption und lichtelektrische Vorgänge 839; Eindringen von Lösungsmittelmolekülen in Kristalle 857; elastische Verformung 854; Elektronenleitfähigkeit, Halbleiter 887; Entmischung, Mischkristalle 863; Fremddiffusion 876; Gegenspannung in Kristallen 879, 882; Gelbfärbung NaCl 322; Gitterblöcke 797; Gitterstruktur, sekundäre 805; Hochtemperaturleitfähigkeit 879, 881; Homogenisierung von Mischkristallen 855; Idealgitterfestigkeit, photochemische Messung 906; Ionenabtrennung 866; Ionenleitung 881 ff., 921; Ionenwanderung 870, 880; irreversible Veränderung im Kristall 858; Katalyse 817, 874; Kohäsion 897, 914; Kristallauflösung 837; Kristallbaufehler 845, 859; Kristallentfärbung 846; Kristallfärbung 843; Kristallisationsbedingungen 803, 858; Kristallverformung 910; Kristallverunreinigungen 806; Ladungsstrom 865; Leitfähigkeit, Kristalle 878, 884; lichtelektrische Leitung 840, 846; Lichtempfindlichkeit, Silberhalogenide 850; Lockerstellen 841; mikroskopische Kristallausscheidungen 835; Mischkristalle, homogene 874; Mosaik, Einkristalle 812; Oberflächendiffusion 868; Oberflächenenergie, Flußspat 764; Oberflächenenergie, Kristall 762; Phosphose 824, 853; Phosphoreszenzzentren 853; photochemische Elastizitätsgrenze 905f.; photochemische Reaktionsprodukte 842; photochemisch wirksame Absorption 841; plastische Verformung 854, 895; Plätzetausch im Gitter 862; Polarisation, materielle 865; Raman-effekt 654f.; Rotverschiebung der Absorption bei Verformung 907; sekundäre Gitterstruktur 770, 804; Selbstdiffusion 892; Selbstsperrung der Gitterblöcke 894; Silberhalogenide, Färbung 849; Silberhalogenide, Tieftemperaturleitvermögen 880; Spannungsdoppelbrechung 907f., Steinsalzgitter, Schubfestigkeit 889; Steinsalzverformung 921; Strukturempfindliche Eigenschaften 795f., 860; substraktive Färbbarkeit 840, 842; Temperaturkoeffizient der Diffusion in Kristallen 864; Tieftemperatur, Leitvermögen, Salzkristalle 878; Verfestigung 894, 896, 901, 915; Verfestigung durch Lösungsmiteleinwirkung 902; Verformung 830, 909; Wechselwirkung neutraler Gebilde 173f.; Zerreißfestigkeit 765, 769f., 891, 1113; Zusammenbacken von Kristallpulver 868; Zusammenfloccen von Farbzentren 847; Zwischengitterplatz 802.
- Smid, E. J. 184.
- Smiles, S. 1133.
- Smith, A. W. 150.
- Smith, C. 157.
- Smith, C. E. 318.
- Smith, C. J. Innere Reibung, Methan 231; Innendurchmesser 981; Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle 979.
- Smith, J. W. Dipolmomente, organisch 59; Molekülform 52.
- Smithells, C. J. Kristallverunreinigungen 806; Mosaikkristalle 831.
- Smoluchowski, M. v. Innere Reibung von Lösungen 238; Übergangsschicht 217.
- Smyth, C. P. Atompolarisation 45; Benzolmolekül 52; Deformation des Dipols 46f.; Dielektrizitätskonstante und Molekularstruktur 38; Dipole, Zusammenwirken 51, 54; Dipolmomente 47, 49f., 57, 63, 65; elektrisches Moment, Moleküle $Y-C-X_3$ 148; Molekularpolarisation, Temperaturabhängigkeit 42; Molekülbau 43; Moleküle, dipollose 45f.; Oktettrefraktion 983; statische Polarisation 43.
- Snolk 57.
- Snow, C. P. Abstoßungsexponent NO 103; Bandenspektrum 95; Molekül-

- daten 101; Ultrarot-Spektrum N_2O 114.
 Soddy 980.
 Sohncke, L. 915.
 Sollesnes, K. 13.
 Sommerfeld, A. Atombau 931; Atomvolumen 1069; Bindungsarten 1032; diamantartige Stoffe 993; Elektronentheorie der Metalle 1008f.; Elementarquantum des Magnetismus 1120; Fermische Verteilung 339; freie Ionen in seltenen Erden 331; magnetisches Moment 1121, 1124; negatives Atomion 965; Sublimationswärme 427; Thomsonkoeffizient 360; Valenzwechsel 972.
 Sommermeyer, K. Bandenkanten 101; Eigenschwingungen der Halogenide 745; Ultrarotabsorption, Halogenide 325.
 Soné, T. Magnetisches Moment, Gase 1130, 1132; Magnetismus, Legierungen 1135.
 Soroos, A. 815.
 Sossinka, H. G. Plastizität, Eisen 895; technische Kohäsion spröder Kristalle 919; Zerreißfestigkeit, Eisen 897.
 Spangenberg, K. Alkalihalogenide, Refraktion 944; Anomale Mischkristalle 819; Bindungsanisotropie 1034; Eisensalmiak, Mischkristalle 1112; Kristall, Lösungsgeschwindigkeit 837; Kristallwachstum 807f., 822; Lösungsmiteinschlüsse 822; Molrefraktion 941; Streifung des Kristalls 765; Verwachsungen 1109.
 Spedding, F. H. 1123.
 Spence, B. J. 137.
 Spencer, J. F. 1134.
 Sperling, G. F. Gleitebene, Steinsalz 914; Richtungsabhängigkeit, Zerreißgrenze 918; Verfestigung durch Lösungsmiteleinwirkung 901; Verformung, Steinsalz 901; Würfeltranslation 912; Zugfestigkeit, Steinsalz 903.
 Sperry, E., H. 232.
 Spiers, C. H. 1039.
 Sponer, H. Bandenspektren 97; Molekülkdaten 101.
 Prague, A. D. 134.
 Stäger, A. Elektronenverteilung 24; Röntgenstrahlung in Quecksilberdampf 265.
 Stakelberg, M. v. Atomgröße 928; Boridstruktur 1016; Ionenradien 937; Karbidstruktur 1016; metallische Phasen mit Metalloidatomen 1014; Paramagnetismus 1135; Wasserstoffverbindungen, Struktur 980.
 Stark, J. Atomchemie 924; Gleiten des Kristalls 890; Starkeffekt 948; Theorie der Verbindungen 947.
 Starodubrowsky, P. 965.
 Starr, A. T. 894.
 Stasiw, O. 848.
 Staub, H. Dipole Seignettsalz 803; Mosaik, Einkristalle 812.
 Staudinger, H. Innere Reibung, Lange Ketten 239; Viskosität von Lösungen 238; Zellulose 1048.
 Stauf, F. W. 233.
 Stauffer, H. 1102.
 Stefan, J. 213f.
 Steiger, A. v. Graphitgitter 1001; Spaltungsarbeit in Bindungen aromatischer Stoffe 1004.
 Steiger, O. 132.
 Steil, O. 51.
 Steiner, K. 896.
 Steinhaus 1119.
 Steinmetz, H. Anwachszonen, Flußspat 826; Blaufärbung, Steinsalz 845; chemische Kristallographie 1085; Einschlüsse im Diamant 826; Piezoelektrizität 71, 997; Schichtengitter Ag_2F 1049.
 Stelling, O. Deformation der Ionen 1062; Hauptkanten, Sulfide und Chloride 311; Ion, Polarisierbarkeit 312. Röntgenabsorption 310, 948, 1024f., 1041.
 Stempel, W. M. Mosaikfehler der Oberfläche 832; Orientierungsfehler 831.
 Stenström, M. 773.
 Stepanow, A. W. 892.
 Stern, O. Atomstrahl 817, 1131; Bohrsches Magneton 1120; Dipolstärke 44; Elektronenemission in starken Feldern 442; freie Energie, Gitter 685; Magnetonenzahl 1121; Molekularstrahl 44, 224; Oberflächeneigenschaften der Kristalle 833; Oberflächenenergie, Kristall 763f.
 Stern, T. E. Dampfdruck, fester Wasserstoff 69; Elektronenausstritt aus kalten Metallen 436; Elektronenemission bei starken Feldern 441; Gitterkonstanten 157; Rotation in Kristallen 69f.
 Sterne, T. E. 327.
 Steulmann, G. 647.
 Stewart, G. W. 266f.
 Stierstadt, O. Schichtstruktur 861; Struktur der Schmelzen 815.
 Stinchcomb, G. A. 137f.
 Stock, A. Borbindung 976; Kohlenstoff 946.
 Stohmann. Spaltungsarbeit in Bindungen aromatischer Stoffe 1004; Verbrennungswärme, Kohlenwasserstoffe 1004.
 Stokes, G. G. Schichtkristalle 830; St.sche Formel 234, 236f.
 Stoll, P. Gitter, anorganische 12; Komplexverbindungen 1038.
 Stoner, E. C. Atomstruktur und Magnetismus 923; Elektronenverteilungszahlen 925f., 928; Elementarquantum des Magnetismus 1120; Ionensuzzeptibilität 1134; Koordinationszahl 1039; magnetisches Moment der Ionen 1124; magnetische Suszeptibilität 329; Magnetismus und Atombau 1119; Metalltheorie 335; molekulare Suszeptibilität 161; Untergruppeneinteilung 972.
 Stoops, W. N., Dipolmomente organisch 49f., 57; Molekularpolarisation, Temperaturabhängigkeit 42; Moleküle, dipollose 45.
 Stössel, R. 1132.
 Stranathan, J. D. Dipole, Zusammenwirken 51; Dipolmomente, organisch 49; Molekularpolarisation, Temperaturabhängigkeit 42.
 Stranski, J. N. Anlagerung, Fremdbausteine 817; Ionenanlagerung 809; Keimbildungsarbeit 808, 810; Kristallauflösung

- 811; Kristallbildung 817; Kristallwachstum 811, 816, 1102; Mischkristallbildung 818; orientierte Ausscheidung 1102; Rißbildung 800; Subindividuen 810.
- Strasser, O. 51.
- Strassmann, F. 853.
- Straubel, R. Elektrokalischer Effekt 691; Komplexverbindungen 1038; Koordinationszahlen 1089.
- Straumanis, M. Auflösung, Zinkkristalle 812; chemischer Abbau, Kristalle 837; mikroskopische Kristallausscheidung 835; Mischbarkeitsgrenze 828; Schichtstruktur 827f., 831; Verdampfungsfiguren 837; Verformung durch Gleitung 909; Zinkkristall durch Sublimation 812, 815, 821.
- Strebel, E. 167.
- Strohhäcker 817.
- Strong, J. 133, 149.
- Strutt, M. J. O. Energie der Elektronen im Gitter 291; Lamésche u. Mathiesche Funktionen 385.
- Stuart, H. Beschränkte Drehbarkeit 85; Depolarisation 75f., 78; Dipole 51, 83; Dipolmomente, organisch 66; mehratomige Moleküle 106; Molekülstruktur 74 Kerreffekt 83f.; Polarisierbarkeit 977; Spreizung des Valenzwinkels 58, 147; Stärke der Biegekräfte 69; Verbrennungswärme 66f.; Wechselwirkungsenergie 67f
- Sucksdorff, J. 863.
- Sucksmith, W. 1125.
- Sugden, S. Dichteformel 206; Paramagnetismus, Silberverbindung 1130; semipolare Doppelbindung 974; Verbindung mit mehr als 4 Atomen 975.
- Sugiura, Y. Austauschintegral, Wasserstoff 592; potentielle Energie, zwei Atome 277; Wasserstoffatom 178; Wasserstoffmolekül 587.
- Sutherland, W. Anziehungskräfte zw. Molekülen 209, 225; Kohäsionskräfte 182; Madelungsche Formel 657; Moleküldurchmesser 983; S.sche Formel 226, 229, 231.
- Sutton, T. C. 1000.
- Svensson, B. 1013.
- Swarts 1004.
- Swietoslawski, W. 1002.
- Swinne, R. Aufbau der Materie 923; Elektronenisiomere 1123; Elektronenzahlen 926; Valenzelektronenzahl 1071.
- Szabo, A. 86ff.
- Tacchini 1111.
- Tamm, J. Austrittsarbeit 425; Kristall, Oberfläche 295; Lichtempfindlichkeit 850; Photoeffekt 473; Volumeneffekt 467.
- Tammann, G. Amorphe Körper 623; anomale Mischkristalle 1111; Farbe der Kristalle 825, 834; Festigkeit 855; Fremddiffusion 872f.; geochemische Verteilung der Elemente 1116, 1118; Gläser 950; Ionenleitung, Kristalle 882; Kristallisation mit Farbstoffzusatz 822; Mischkristalle 859, 861, 1061, 1100f., 1106f.; Oktaederttranslation 912; Plastizität 895; Reaktion zwischen festen Phasen 868; Selbstdiffusion 868; T.sche Methode 1010f.; Zusammenbacken von Kristallpulvern 868.
- Tandberg, J. G. 310.
- Tanner, C. C. 201.
- Tartakowsky, P. Kraftgesetz 96; lichtelektrisches Leitvermögen 846; Zahl der Schwingungszustände 97.
- Tasulakhoff, B. D. 883.
- Tate, J. T. Dissoziationswärme N_2 1000; Spaltungsarbeit C—O-Molekel 999.
- Taylor, A. M. Infrarotabsorption, Schwefel 326; Mischkristall 143; Reflexionsspektrum 142.
- Taylor, G. F. 903.
- Taylor, G. J. 894.
- Taylor, H. S. Aktive Zentren 817; Katalyse 874.
- Taylor, J. 101.
- Taylor, J. B. 867.
- Taylor, N. W. 1130f.
- Taylor, P. A. Gitterkonstanten 280, 742; Ionengröße 248; Kraftgesetz, Edelgasatom 723; Oberflächenenergie, Kristall 763; Virialkoeffizient, zweiter 199.
- Teller, E. Diamagnetismus der Leitungselektronen 477; elektrisches Moment 654; magnetisches Moment 481; mehratomige Moleküle 258; Moleküle, nichtlineare 120.
- Temple, G. 86.
- Terenin, A. Moleküldaten, Thalliumsals 102; Ultraviolettabsorption u. Bindungsart 1031.
- Terpstra, P. 142.
- Terril, H. M. 773.
- Tertsch, H. Kristalltracht 820; Spaltbarkeit 912.
- Teske, W. 816.
- Tetrode, H. 693.
- Thatte, V. N. 151.
- Theile, W. Steinsalz, Dehnung 899; Steinsalz, Fließgrenze 899; Steinsalz, Plastizität 896; Steinsalz, Verfestigung 901.
- Thibaud, J. Dimorphismus 276; Röntgenstreuung, Flüssigkeiten 267.
- Thilo, E. Bildungswärme, Halogenide 963; Elektronenzahlen 926; Grenze zwischen Atom- u. Ionenbindung 1033; Sublimationswärme 1073.
- Thimann, W. Adsorption 817; Oberflächendiffusion 867.
- Thirring, H. Atomwärme 673f.; Wechselwirkung neutraler Gebilde 173f.
- Thomas, Elektronenverteilung 19ff.; Summensatz 194, 376.
- Thomas, H. C. 220.
- Thomas, L. H. Elektronengas 289; Elektronenverteilung 289.
- Thomas, M. 325.
- Thomas, W. 90.
- Thomassen 1091.
- Thompson, J. H. C. 779.
- Thomsen, J. Bildungswärme 1074; C—O-Bindung 977; Spaltungsarbeit 1003f.; Th.sches Prinzip 961; Verbrennungswärme 1001, 1004.
- Thomson, G. P. Elektronenreflexion 320; Elektronenstrahlinterferenzen an Au 25.
- Thomson, J. J. Atommodell 250, 947; Dielektrizitätskonstante und Löslichkeit

- 219; Dipole, Zusammenwirken 54; Dipolmomente 50, 53; Dipolstrahlung 91; Gitterkräfte 246; Korpuskulartheorie der Materie 924; Metallmodell 421; Thomseffekt 359; Th. sches Regel 1083; Th. sches Feld 534.
- Thomson, W. Elektrokalischer Effekt 691; Thermo- effekt 362.
- Thoraues, R. 15.
- Tiede, E. Einwanderung von Fremdbausteinen in Kristalle 857; Mischkristalle 868, 873; Lenardphosphore 853; Phosphoreszenzzentren 853.
- Tiedje, W. 12.
- Tiganik, L. 56, 61.
- Tilk, W. 1129.
- Tisza, L. Mehratomige Moleküle 258; Moleküle, nicht-lineare 120.
- Titani, T. 231.
- Tittus, H. 1104.
- Tomaschek, R. 317, 819, 822, 824, 852f.
- Tolksdorf, S. 325.
- Tolloczko, St. 963.
- Tolman, R. C. Absorption 90; Spektrum HCN 116.
- Tolmatscheff, P. 818.
- Tomlinson, G. A. 903.
- Topley, B. 836.
- Topping, J. Kalkspattpy 714; Parameter, Kristalle 716.
- Toy, F. C. Lichtelektrische Leitfähigkeit 842; Silberhalogenide, Tieftemperaturleitvermögen 880.
- Trandall, J. T. 23.
- Traube 211.
- Traube, I. Kristallauflösung 837; Mosaik, Einkristalle 812.
- Trautz, M. Gasmischungen 233; innere Reibung 228; mittlerer Molekülquerschnitt 232.
- Trendelenburg, F. 950.
- Tresling, J. 683.
- Trieschmann, H. G. 56.
- Trillat, J. J. Elementarzelle der Kohlenwasserstoffe 16; Kettenverbindungen, Gitter 276; Röntgenstreuung, Flüssigkeiten 267.
- Tritton, F. S. 831.
- Trivelli, A. P. H. 849.
- Trkal, V. 155.
- Trouton 1016.
- Trumpy, B. 141.
- Tschudnowsky, M. 63.
- Tu, Y. Gitterabstände 796; Gitterstruktur, sekundäre 805.
- Tubandt, C. Elektronenleitung, Halbleiter 888; Fremddiffusion, Temperaturabhängigkeit 874; gegenseitige Diffusion 874; Ionenleitung 876, 883, 886; Leitfähigkeit, Kristalle 877, 880, 884; Mischkristalle, homogene 874; Tieftemperaturleitvermögen 880, 883.
- Turner, H. A. 34.
- Tutton 979.
- Tuuk, J. H. van der 300.
- Tyrer, D. 210.
- Uhl, A. H. 148.
- Uhlenbeck, G. E. 197.
- Ulich, H. Molekülform 52; Symmetriezahl des Moleküls 155.
- Ulrich, H. 45.
- Unger, H. J. 139.
- Unsold, A. Abstoßungsgesetz, wellenmechanisches 324; Abstoßungskräfte 175, 282, 717, 959; Moleküldaten 103; potentielle Energie im Gitter 279.
- Urbach, F. Baufehler, thermodynamisches Gleichgewicht 855; chemische Beschaffenheit der Kristallzusatzteilchen 834.
- Urey, H. C. Eigenschwingung, Tetrahalogenide 141; Valenzkraftformel 142f.; Valenzkraftsystem 128.
- Uschakowa, E. S. 170.
- Valouch, M. A. 904.
- van't Hoff. Optische Aktivität 668; Stereochemie 946.
- Vaubel 53.
- Vaughan, W. E. 999.
- Vaupel, O. Verfestigung durch Lösungsmittleinwirkung 901f.; Zugfestigkeit Steinsalz, Querschnittsabhängigkeit 903.
- Vegard, L. Gitter, anorganische 11f. 143; Kristallstruktur von Isoteren 978; Mischkristalle 819, 984, 1104; Parameter Rutil und Anatas 783; Selbstdiffusion von Kristallen 869; Struktur von Ammoniumionen 13; Tetraederdeformation 143.
- Veit, K. 895.
- Veldkamp, J. K-Absorption 301f., 304; Röntgenabsorption 300, 305, 465f.
- Venkatesachar, L. 117.
- Venkateswaran, S. 113.
- Verschöyle, T. T. H. 201.
- Veszi, G. 882.
- Vignon. 1111.
- Villiger, V. 1103.
- Vinti, J. P. 1133.
- Viseur, G. 1106.
- Visser, G. H. 325.
- Vleck, B. C. van, Gyromagnetischer Effekt 1125; magnetische Suszeptibilität 161, 422.
- Vleck, J. H. van, Atom- polarisation 43; Diamagnetismus 159; dielektrische Suszeptibilität 39; freie Ionen in seltenen Erden 331; Langevinsche Theorie des Magnetismus 1119; magnetische Anisotropie 332; magnetische Momente 1122ff., 1131; Magneton 1120f.; Paramagnetismus, P-Verbindungen der Übergangselemente 1130; Suszeptibilität 160, 331f.; Theorie des Magnetismus 1119.
- Vogel, H. 229, 231.
- Vogler, H. 849.
- Vogt, E. Magnetisches und elektrisches Verhalten von metallischen Mischkristallen 1013; Magnetochemie Metall-Legierungen 1134; Paramagnetismus bei Einlagerung von H 1016; Struktur Ga 1010.
- Vogt, Th. 1111.
- Vogt, W. 887.
- Vogt, A. Chemische Zusammensetzung und Eigenschaftsprünge 1023; Gitter $AlCl_3$ 1022.
- Voigt, R. H. 840.
- Voigt, W. Atomistische Auffassung der Energie 771; Bruchtheorie 890; Doppelschichten, Kristalle 635; Elastizitätsgrenze, Kristalle 893; Elastizitätstheorie, Kristalle 632; elektrisches Moment, Kristalle 633; Kerreffekt 78; Kristall, Molekulartheorie 633; Kristallphysik 623; optische Aktivität 86, 665; Schubspannungsgesetz 915; Spaltungsvorgang 912; technische Kohäsion spröder Kristalle

- 919; tensorielle Pyroelektrizität 690; Verfestigung des Einkristalls 894.
- Völker, E. 229.
- Volkert, G. 62.
- Völkl, A. 880.
- Volkmann, H. 83.
- Volmer, M. Adsorption 169; Atomwanderung an Oberflächen 867; Fremddiffusion 867; Haftwahrscheinlichkeit Hg 704; Keimbildung 810; Kristallbildung 817; Kristallwachstum 704, 807f., 813; Mischkristallbildung 818, 824; Molvolumen 982; Oberflächenwanderung von Fremdmolekülen 867; tangenciales Flächenwachstum 814.
- Voorhees, H. R. 300.
- Vorländer, D. 37.
- Vorwerk, W. Adsorption an Kristallen 817; Oberflächendiffusion 867.
- Vries, J. de 59.
- Vuillamme, M. 238.
- Waals, van der. Dispersions-effekt 67; Druckkorrektur 162, 208, 214; Kohäsionskräfte 182, 677, 750; v. d. W.sche *a* oder *b* 164ff., 168, 184, 215, 983f., 988; v. d. W.sche Isothermen 696; v. d. W.sche Kräfte 174, 178, 182ff., 188, 191, 218, 225, 245ff., 289, 705, 723ff., 735ff., 743f., 756, 949f., 1010, 1020, 1034f., 1046ff., 1113; v. d. W.sche Theorie 164; Volumkorrektur 162, 984; Zustandsgleichung 162, 204, 981.
- Wagler, K. 983.
- Wagner, C. Ablösungsarbeit 863; Baufehler, thermodynamisches Gleichgewicht 855; Defektleitung 888; Diffusion 864; Elektronenablösungsarbeit Cu_2O 888; Elektronenleitung, Halbleiter 888; intermetallische Phasen 1011; Ionenwanderung 875; Leitfähigkeit Ag_2S 877; Leitvermögen, Oxide 888; Lückenwanderung 884; Mischkristallgitter 862; spezifische Wärme, Äthan 64; Symmetriezahl des Moleküls 155; Zwischengitterplatz 862.
- Wagner, E. Mosaikfehler der Oberfläche 832.
- Wagner, G. Mischkristalle 1101; Molekülform 71.
- Waibel, F. 887.
- Walden, P. Benzolmolekül 52; Beweglichkeit und Lösungsmittel 235; Oberflächenenergie 214.
- Waldschmidt, E. 63.
- Walker, A. 872, 921.
- Waller, J. Atomfaktor 18; Elektronenverteilung 20f. Molekularrefraktion 158; Normalkoordinaten 645; Röntgenstreuung 260.
- Walls, W. S. 50, 63, 65.
- Walther, A. Färbbarkeit bei tiefer Temperatur 846; Festigkeit von Fäden 903; Gegenspannung in Kristallen 879; Ionenleitung Kristalle 881f.; Substraktive Färbbarkeit 840.
- Wang, S. C. 187.
- Ward, A. F. H. 874.
- Wartenberg, H. v. Ammoniakspektrum 136; Bildungswärme von Verbindungen 1074; Moleküldaten 101; Reststrahlen 652; Spaltungsarbeit von Atombindungen 1003; Ultrarotabsorption 324.
- Wasastjerna, J. A. Abstoßungspotentiale, Alkalihalogenide 180; Anionenkontakt 1090; Bohrsches Wasserstoffatommodell 158; Fehlorientierung im Kristall 832; Gitter, anorganische 11, 12; Ionenradien 248, 931f.; Molekularrefraktion 158, 281; Molrefraktion 941; Polarisierbarkeit von Ionen 740, 741.
- Washington, H. S. 1116.
- Wassermann, G. Kristallumwandlung 921; technische Kohäsion spröder Kristalle 919.
- Wassermann, H. 997.
- Waterman, A. T. 437.
- Watson, W. 133.
- Webb, T. J. 219, 1051.
- Weber, A. Kristallwachstum 807, 813, 817; Mischkristallbildung 818.
- Weber, L. R. 132.
- Weber, S. 229.
- Webster, W. L. 815.
- Weerts, J. Kristalle, chemischer Abbau 837; Mikro-
- skopische Kristallauscheidung 835.
- Wegscheider, R. 72.
- Wehage, K. 57.
- Weil, R. 836.
- Weiler, J. 103.
- Weinberg, A. v. C—O-Bindung 977; C—C-Bindung Diamant 1000; Spaltungsarbeit für Atombindungen 998.
- Weinland, K. 1037.
- Weiss, E. Einwanderung von Fremdbausteinen in Kristalle 857; Mischkristalle 868, 873; Phosphoreszenzzentren 853.
- Weiss, P. Ionensuzzeptibilität 332, 1133; Magneton 1120f., 1128; Suszeptibilität 332; W.sches Gesetz 1119, 1135.
- Weissberger, A. Dipolmomente, organisch 49, 60, 62f., 65f., 72; Moleküle, dipollos 46.
- Weissenberg, K. Atomabstand, Tetrahalogenide 142; Gittereinteilung 1087; Molekülbegriff 705; Molekülform 71; Molekülgitter 6; Molekülstruktur organischer Moleküle 13.
- Weizel, W. 89, 256, 262.
- Welo, L. A. Diamagnetische Komplexverbindungen 1126; Magnetismus-Komplexverbindungen 1129.
- Welter, G. 812.
- Wendenburg, K. Verfestigung durch Lösungsmittleinwirkung 901f.; Zerreißfestigkeit, Steinsalz 891.
- Wendenburg, R. 903.
- Wendt, J. J. 141.
- Weniger, W. 150.
- Wentzel, G. Bornsche Stoßtheorie 309; Kristallographie 658; optische Aktivität 665f.; Photoeffekt 467, 471; Ramaneffekt 89, 103; Streuformel 516; W.K.B 434.
- Wentzel, W. Innere Reibung, Luft 228; K-Hauptkannten S 312.
- Werner, A. Ammoniakate 1043; Aquosäuren 1043; Bindung Sauerstoff-Halogenensäuren 973; Komplexverbindungen 12, 947, 974, 1037f., 1041; optische Aktivität 88; Valenz 953; Valenzersplitterung 5.
- Werner, J. 840.

- Werner, O. Benzolmolekül 52; Dipolmoment HCN 115; radioaktive Fremdatome 853.
- Wernimont, G. 217.
- Wertenstein 999.
- Wessel, W. 727.
- West, J. Atomfaktor 19; Muskovit, Ionenanordnung 1108.
- Westenbrink, H. G. K. Atomabstand, Tetrahalogenide 142; Molekülform 71.
- Westwater, W. 213.
- Westgren, A. F. 1010ff.
- Westphal, W. H. 248.
- Weyl, H. Anzahl der Eigenschwingung im Gitter 641. Zuordnung Spin-Valenz 757.
- Whipp, B. 817.
- Wibaut, J. P. 977.
- Wiberg, E. Borbindung 976; Struktur, Wasserstoffverbindung 980.
- Widenbauer 405.
- Wiebe, R. 70.
- Wiedemann. Komplexverbindungen, Magnetismus 1126; Wiedemann-Franz'sches Gesetz 333, 356, 361, 368, 535f., 541.
- Wien, M. 233.
- Wien, W. 222.
- Wiener, O. 28.
- Wierl, R. Abstand Cl—Cl 58; Abstand C—O 112; Dipolmomente, organisch 64; Elektronenbeugung 19, 26f., 114, 141ff., 261f., 948, 1032; Elektronenreflexion 320; Elektronenverteilung, Metalle 25; Molekül $Z-Y-X_3$ 147.
- Wiersma, E. C. 1132.
- Wigner, E. Elektronen im Metall 594; Geschwindigkeitskonstante chemischer Reaktion 863; Kohäsionskräfte von Na 586, 620; Kristallsymmetrie u. Reststrahlen 644; Metallelektron, Eigenfunktion 405, 406, 415; polare Zustände 252; Ultrarotabsorption, Kristalle 653.
- Wilhelm, J. O. Absorption, Temperaturabhängigkeit 318; Gitter, anorganische 11.
- Wilhelm, O. 319.
- Wilke-Dörfurt, E. 1110.
- Wilkins, F. J. Anlaufvorgänge 874; Zwischengitterplatz 802.
- Wilkins, H. 974.
- Williams, A. F. Diamant 913; Diamant, Glimmereinschlüsse 826; Diamant, Plastizität 895; innere Reibung, Luft 228.
- Williams, E. H. 1123.
- Williams, J. W. Benzolmolekül 52f.; Dipole 51, 60; Dipolmoment 49f., 62f., 72, 113f., 132, 141; Dipolsubstanzen 38; elektrisches Moment, Moleküle $Y-C-X_3$ 148; Molekularpolarisation, Temperaturabhängigkeit 42; Moleküle, dipollose 45f.; Molekülform 71; Ramaneffekt NH_3 138.
- Wills, A. P. 1132.
- Willstätter, R. 1065.
- Wilson, A. H. Austrittsarbeit aus Metall mit Oberflächenschicht 445; Elektronenkonzentration, Halbleiter 887; Gleichgewicht, Gitterwellen 541; Halbleiter 558, 887; kubische Gitterstruktur 404; örtliche Bindung der Elektronen 850; spezifische Wärme, Elektronengas 430; Zusammenstoß, Elektron mit Gitterwellen 536.
- Wilson jun., E. B. 65.
- Wilson, E. D. Moleküldaten 101; Ultraviolettpektrum CS_2 113.
- Wintsch, H. 43.
- Witmer, E. E. 1000, 1003.
- Witt, H. 130.
- Wogau, M. v. 236.
- Wohl, K. Flüssigkeitsvolumen bei $T=0$ 206; Normalstoffe 198; Potentialkonstanten 203; Richteffekt 186; van der Waal'sches a 197; Virialkoeffizient 199, 204f.; Zustandsgleichung 196.
- Wöhler 946.
- Wöhler, L. 963.
- Woitinek, H. 933.
- Wolf, A. 830.
- Wolf, H. Translationsstreuung 908; Würfeltranslation 912.
- Wolf, H. L. 977.
- Wolf, K. L. Assoziationsgrad, Ketone 1021; Atomchemie 923; beschränkte Drehbarkeit 85; Depolarisation 77f.; Dipolmomente 47, 50, 56, 59, 63f., 66; Dispersionskurve 193; Eigenabsorption, Kristalle 841; Kerreffekt 75, 83f., 86; mehratomige Moleküle 106; Molekülstruktur 63, 74; Ultrarotabsorption, NaCl, KCl 325; Valenzwinkel 54; Verbrennungswärme, Additivität 152; Verfestigung der Ionen 946.
- Wolf, M. Röntgenabsorptionsbanden 300; Röntgenstreuung an Quecksilber 265.
- Wolf, P. M. Adsorption 817; Kristallzerstörung durch Strahlung 858.
- Wolff, H. Atomeigenschaften 1027; Gitterenergie u. Hydrotationswärme 1085; Ionenradien 247, 932; Magnetochemie 1119; Reaktionsgeschwindigkeit 988; Spaltungsarbeit 1002.
- Wollan, E. O. Elektronenverteilung 20ff.; Röntgenanalyse und Atombindung 957; Röntgenstreustrahlung in Gasen 26.
- Woltjer, H. R. 1132.
- Woo, S. C. 149.
- Woo, Y. H. Comptonstrahlung 18; Elektronenverteilung in Edelgasen 20; Röntgenstreustrahlung in Gasen 26.
- Wood, A. W. 12.
- Wood, R. G. 23, 25.
- Wood, R. W. Dissoziationsarbeit, Wasser 1003; Moleküldaten 101; Ramaneffekt 104, 113; Schichtkristalle 830f.
- Woods, H. J. 420.
- Woodward, J. 246.
- Wooster, W. A. 786.
- Wrede, E. Deformation des Dipols 47; Dipolmomente, Gasmolekül 1031; Dipolstärke 44; magnetische Momente 1131.
- Wulff, G. Oberflächenenergie, Kristalle 764; Tracht der Kristalle 763.
- Wulff, P. 1037.
- Wurm, K. 101.
- Wyart, J. 13.
- Wyckoff, R. W. G. Elektronenverteilung 21, 23; Elementarzelle der Kohlenwasserstoffe 15; Gitter, anorganische 11ff.; Komplexverbindungen 1038;

- Röntgenabsorption 310; Röntgeninterferenzen, Quarz 787.
- Yagoda, H. 925.
- Yamada, M. 764.
- Yamamoto, T. 822.
- Yates, R. C. 124, 126, 129f.
- Yost, D. M. 101.
- Young, A. H. 872, 921.
- Zabel, R. M. 224.
- Zachariasen, W. H. Bindungsart XO_3 1036; Gestalt des Radikals 136; Gitter, anorganische 11 ff.; glasartige Substanzen 623; Gläser 950; Ionenradien 932; Molekülbau 746.
- Zahn, C. T. Dipole, Zusammenwirken 51; Dipolmoment 50, 61, 63, 113; Ladung HCl 92; Moleküle, dipollose 45; Molekülkonstanten 132.
- Zahn, H. 366.
- Zambronini, F. Anomale Mischkristalle 1111; Plagioklasreihe 1103.
- Zanstra, J. E. 836.
- Zechnowitzer, E. 922.
- Zemczuzny, S. F. 1079.
- Zener, C. Eigenfunktion der Elektronen 398, 595; Wechselwirkung zweier Atome 190, 278.
- Zernike, F. Infrarotabsorption Ag 318; Beugungsbild, Flüssigkeiten 262; flüssiges Hg, Struktur 815; Gitterpotential 709; Wärmeleitung, Kristall 699f.; Zustandsgleichung, Kristalle 683.
- Zernike, J. 1123.
- Ziegler, G. E. 12.
- Ziel, A. van der 276.
- Ziemecki, S. 151.
- Zimmermann, L. Härte von Kristallen 1113, 1115; Wabengitter 1034, 1047.
- Zimmermann, W. 840.
- Zink, R. 233.
- Zinserling, K. 895.
- Zintl, E. Intermetallische Verbindungen 1013f.; Valenzaustausch 1065.
- Zocher, H. 1130.
- Zuber, R. 236.
- Zwicky, F. Abstoßungskräfte, endliche 167; Inhomogenitäten, Gitter 803; Kristallisation durch Ziehen aus der Schmelze 816; Rißabstände, Steinsalz 800; Schichtkristalle 830; sekundäre Gitterstruktur 770, 803 ff., 829, 860, 890, 907; self-perpetuating moments 804; Verdichtung des Wassers bei Ion 219; Virialkoeffizient 198; Zerreißfestigkeit, Steinsalz 767, 889.
- Zwicker, C. 872.

Sachverzeichnis.

- Abdissoziation, Wahrscheinlichkeit 72.
 Abgleitung, kristallographische 916.
 Ablösungsarbeit 863, 869, 871, 876, 877, 921 f.
 —, Alkalihalogenide 884.
 —, Elektronen 925, 927.
 —, Gitterionenleitung 884.
 —, Herabsetzung 892, 921 f.
 — u. Schmelzwärme 877.
 Ablösungsenergie u. Überführungswärme 875 f.
 Absättigung der Valenzen 278.
 Abschiebungsbruch 889, 898.
 Abschrecken 854.
 Absorption mit Beteiligung des Gitters 584.
 —, eigentliche 457, 459.
 —, Festkörper 316.
 — der Fremdatome 866.
 —, Infrarot 318 f., 324 ff.
 —, —, Atomgitter 324.
 —, —, Ionengitter 324 f.
 —, —, Metalle 318 f.
 —, —, Moleküle 325.
 —, —, Molekülgitter 326.
 —, —, Radikale 325 f.
 —, —, Radikalionengitter 325 f.
 — isolierter Moleküle 79.
 —, Isomere 151.
 —, klassische 457.
 —, kritische Frequenz 581.
 —, langwellige Grenze 460.
 — langwelliger Strahlung, Metalle 579 ff.
 —, Metalle 454 ff.
 —, —, langwellige Grenze 458, 459.
 —, —, Stärke 461.
 —, —, violette Grenzfrequenz 459.
 —, optisches Gebiet 312 ff.
 —, — —, Isolatoren 316 f.
 —, — —, Kristallgitter 312 ff.
 —, — —, Metalle 317 f.
 —, — —, Phosphore 316 f.
 —, — —, verfarbtes Steinsalz 322.
 —, organische Gruppen 149 ff.
 —, Röntgengebiet 295 ff., 300 ff., 305 ff., 310 ff.
 —, — u. chemische Bindung 310 ff.
- Absorption, Röntgengebiet der einatomigen Gase 300.
 —, —, Festkörper 300 ff.
 —, —, Kristallgitter 295 ff.
 —, —, molekulare Gase 305 ff.
 —, Temperatureinfluß 317.
 —, ultrarote Karbonation 652, 654.
 —, —, Kristall 651 ff., 702 ff.
 —, —, Natriumchlorid 702.
 —, —, Sulfat 652.
 —, ultraviolette u. Bindungsart 1031.
 —, —, Halogenide 664.
 Absorptionsbanden 87 f.
 —, Ammoniak 138, 139.
 —, Benzol 143, 144.
 —, Frequenz O 582.
 —, Metall, Breite 461.
 Absorptionsfrequenzen, Kohlensäure 110.
 Absorptionsgebiete, Dipolsubstanzen 40.
 Absorptionskoeffizient, Metalle 457, 459.
 —, Röntgenabsorption 305 ff.
 —, —, Metall 462 ff.
 Absorptionsprodukt, Metalle 459 f.
 Absorptionsprozesse, Anzahl 457.
 Absorptionsspektrum, Metalle 457.
 —, Alkalihalogenidfärbung 843.
 —, gefärbtes Steinsalz 847.
 —, Schwermetallhalogenide 852.
 —, Silberhalogenide 841.
 —, Unterscheidung der Bindung 1026.
 Abstand C—C 14, 15, 27, 32, 59, 67.
 — C—Cl 59.
 — C—O 112 f., 136, 715.
 —, Hydroxylgruppen 72 f.
 Abstoßung, neuere Quantentheorie 175.
 Abstoßungsenergie 246.
 —, Ionen 179.
 Abstoßungsexponent 103, 176, 252, 287, 679.
 Abstoßungsformel 218.
- Abstoßungskräfte 7, 188, 194, 204, 210, 247, 279 ff., 288, 677.
 —, Metallkristalle 250.
 —, Natur der 174 ff.
 —, Salzkristallgitter 245.
 Abstoßungspotential 176, 180.
 —, Alkalihalogenide 180.
 —, Edelgase 180.
 —, Gitter 722 f., 716 ff.
 —, —, empirische Bestimmung 718 ff.
 Abtrennungsarbeit 872.
 Achtergruppen 973 ff.
 Achterschale, stabile 930.
 Additions-gitter 862, 863.
 Additive Färbung 834, 844 ff.
 — —, Alkalihalogenide 848.
 — —, Kristalle 842.
 Additivität, Anziehungskonstanten 211.
 —, Radian 201.
 Additivitätsregel, van der Waalsches *a* 167.
 —, Verbrennungswärmen 66, 67.
 Adsorbierte Schichten 27 ff., 168.
 — Stoffe, Querschnitte 169.
 Adsorption 168, 169, 799.
 —, aktivierte 817.
 — aus der Gasphase 816.
 —, innere 819.
 —, Kristalle 808, 816 ff., 902.
 —, organische Verbindungen 169.
 —, Säuren an Oxyden 30.
 Adsorptionsgleichung 169.
 Adsorptions-satz 825.
 Adsorptionstherme 169.
 Adsorptionsverdrängung 820.
 Adsorptionswärme 35.
 Adsorptive Anlagerung 817 f., 824 f.
 Affinität 946 f.
 Aggregatzustand 255 f., 949.
 Aktionskonstante 863 f., 869 f., 872, 876 ff., 882, 885.
 Aktive Gruppen 36 f., 47.
 — —, Dipolmoment 50.
 — Oxyde 836.
 — Zentren 817, 836, 874.
 Aktivierte Adsorption 817.
 Akustische Schwingung 640, 644 f., 651.

- Aliphatische Moleküle, Molekülstruktur 13.
 — Verbindungen, Dipolmoment 47, 57.
 — —, Wechselwirkungsenergie 68.
- Alkalien, Austrittsarbeit 425.
- Alkalihalogenide, Ablösungsarbeit 884.
 —, Abstoßungspotential 180, 246.
 —, additive Färbung 848.
 —, Atomabstände 1059f.
 —, Deformation des Dipols 47.
 —, Eigenschwingung der Ionen 744, 745.
 —, Einkristalle 860.
 —, Färbung 843.
 —, Fremdstoffabsorptionsbanden 851.
 —, Gitter 245, 1062.
 —, —, Abstände 1059.
 —, —, Abstoßungspotential 720.
 —, —, Energie 726, 958f.
 —, —, Konstanten 724.
 —, —, sekundäre Struktur 804.
 —, idealisierte 1060.
 —, Ionenablösungsenergie 801.
 —, Ioneneigenschaften 281.
 —, Kristalle 799ff., 833f., 840ff., 850ff., 855ff., 859f., 868, 881ff., 916, 918.
 —, Kristallisationsbedingungen 858.
 —, Leitfähigkeit d. Kristalle 885.
 —, lichtelektrischer Effekt 840.
 —, Löslichkeit u. Lösungswärme 1052.
 —, Molrefraktion 328.
 —, orientierte Ausscheidung 1108, 1109.
 —, Refraktion 944, 1067.
 —, Reststrahlen, Nebenmaxima 703.
 —, Schmelzpunkt 1060, 1064.
 —, Siedepunkt 1060, 1064.
 —, Sublimationswärme 1060.
 —, Verzerrung des Gitters der Oberfläche 799.
 —, Wachstum aus Schmelzfluß 811.
- Alkalihalogenidfärbung, Absorption 843f.
- Alkaliionen, Ionenabstand 982.
 —, Ionenradien 934.
 —, Molrefraktion 982.
 —, Molvolumen 982.
- Alkalimetalle, Absorptionsspektrum 460.
 —, Atomvolumen 1072.
 —, Austrittsarbeit 426.
 —, Diamagnetismus des Ions 474.
 —, Elektronenverteilung 419.
 —, Kohäsionskräfte 619f.
 —, Leitfähigkeit 524.
 —, Paramagnetismus 477, 1135.
- Alkohole, Adsorption 169.
 —, Depolarisation 78.
 —, Dipolmomente 48f.
 —, Elektronenwirkungsquerschnitt 992.
 —, Kerrkonstante 86.
 —, Molekülanordnung in dünner Schicht 32.
 —, Molekülradius 44.
 —, Oberflächenspannung 35.
- Aluminium, Elektronenverteilung 22ff.
 —, Verfestigungskurve 917.
- Amalgame, Ionisierung 237.
- Amide, Elementarzellen 14.
- Amine, Dipolmomente 61.
- Ammoniak, Absorptionsbanden 138, 139.
 —, Abstand der Potentialminima 139.
 —, Atompolarisation 43.
 —, Dipolmoment 136.
 —, Dissoziationsenergie 139.
 —, Eigenschwingungen 138, 139.
 —, Feinstruktur d. Spektrums 137.
 —, Form des Ions 137.
 —, Kraftkonstanten 138.
 —, Molekülbau 259, 1032.
 —, Ramaneffekt 138.
 —, Röntgenstrahlstreuung 26.
 —, Rotationsspektrum 136.
 —, Stabilität des Moleküls 746.
 —, Trägheitsmoment 136f., 139.
 —, Wirkungsradius gegen Elektronen 221.
- Ammoniakate 1042ff.
- , Gitterenergie 1079ff.
- Ammoniumchlorid, Elektronenverteilung 21.
- Ammoniumion, substituiertes 13.
- Ammoniumsalze, Anomalien d. spez. Wärme 70.
- Amorphe Stoffe 950.
- Amphotere Hydroxyde 1056.
- Analytische Gruppen und Ioneneigenschaften 1082.
 — Trennbarkeit 1082.
- Anatas, Doppelbrechung 783.
 —, Parameter 783.
- Anatasyt 273, 285ff., 738, 1088.
 —, Gitterzelle 715.
- Anfärbung anorganischer Kristalle 1112.
- Anharmonische Koppelung 648.
- Anharmonischer Oszillator 91, 683.
- Anharmonizität 101, 684.
- Anilin, Molekülanordnung in dünner Schicht 34.
- Anionenkontakt 1090.
- Anionenrefraktion, Abhängigkeit vom Kation 1025.
- Anionenwanderung 884.
 —, Steinsalz 883.
- Anisotropie, Edelgase 75.
 —, elastische 688.
 —, Gitterbau 830.
 —, Lorentz-Lorenzkräfte 784.
 —, magnetische 332.
 —, Resonatoren 82.
 —, thermische 688.
- Anisotropiekonstante, Metalle 569.
- Anlagerung, Fremdbausteine 817, 818, 820.
 —, Anlagerungsmöglichkeiten, molekulare 818.
- Anlauffarben 837.
- Anlaufvorgänge 874.
- Anomale Dispersion, Elektronenwellen 493.
 — Mischkristalle 1111.
 — Reflexion, Elektronen 494.
 — —, Elektronen, Nickel 497.
- Anomaler isomorpher Einbau 1112.
- Anorganische Gitter, Atomordnung 11ff.
- Anthrazen, Molekülstruktur 14.
- Antisomorphie 1085, 1086.
- Antikörperreaktion 988.
- Anti-Stokesche Linien 654.
- Anwachszone, Flußspat 826.
- Anziehungskräfte 168, 170, 180ff., 186, 188, 197, 199, 209f., 227, 244, 246, 251f., 279, 283.
 —, Flüssigkeit 207.
 —, Metalle 256.
 —, Salzkristallgitter 245.
- Äquipotentialkurve, zweidimensionales Metallmodell 421.
- Äquivalentleitfähigkeit 1023.
- Aquobasen 1043.
- Aquosäuren 1043.

- Aragonit, Doppelbrechung 784, 785.
 Aragonittypus 1093.
 Argon, Elektronenstrahlinterferenzen 25.
 —, Elektronenverteilung 20, 22.
 —, innere Reibung 229f.
 —, Streuung langsamer Elektronen 25.
 Aromatische Verbindungen, Dipolmoment 47.
 Asbeste 1046, 1048.
 Assoziation 38, 39, 41.
 Assoziationsgrad, Ketone 1021.
 Assoziierte Stoffe 186.
 Asymmetrischer Kreisell, Energiewerte 258.
 Äthan, Molekülstruktur 13.
 —, innere Reibung 231.
 Äther, Dipolmomente 62.
 —, Kerrkonstante 86.
 Äthylendihalogenide, Dipolmoment 58.
 Äthylchlorid, Sutherlandsche Konstante 231.
 Äthylhalide, Ramanspektrum 149.
 Äthylverbindungen, Dipolmomente 50.
 —, Molekülanordnung in dünner Schicht 34.
 Atmosphile Elemente 1116, 1117.
 Atom, Coulombsche Wechselwirkung 599.
 —, Deformation bei Schwingung 505.
 —, Diamagnetismus 482.
 —, Energieniveau 406.
 —, Elektronenniveau 407.
 —, Elektronenstreuung 261.
 —, Elektronenverteilung 20ff., 423.
 —, Feldwirkung 980.
 —, freies 925ff.
 —, gebundenes 928ff.
 —, Größe des 925, 1058ff.
 —, isoliertes 254.
 —, —, Röntgenabsorption 300.
 —, Isotropie 75.
 —, K-Absorption 305ff.
 —, metallisch gebundenes, Wirkungsbereich 938, 939.
 —, Polarisierbarkeit 78.
 —, Streustrahlung 260.
 —, Wechselwirkung 179, 255.
 —, Wirkungsquerschnitt 214, 309, 499.
 Atomabstände 1063ff., 1069, 1072.
 —, Alkalihalogenide 1060.
 —, Ammoniakate 1042.
 Atomabstände, diamantartige Verbindungen 996.
 —, isostere Verbindungen 997.
 —, und Ordnungszahl 1072.
 —, Silberhalogenide 997.
 —, Typus MgO 1059.
 Atomanordnung, Festkörper 255f., 265, 267ff., 272ff.
 —, Flüssigkeiten 255, 262ff., 265ff.
 —, Gase 255.
 —, Lösungen 264ff.
 —, Moleküle 255, 259, 261ff.
 —, organische Verbindungen 275f.
 Atombau u. analytische Chemie 1080ff.
 — u. Geochemie 1115ff.
 — u. Kristallstruktur 1088.
 — u. thermodynamische Daten 1072ff.
 Atombildungsarbeit 998, 999, 1002, 1073ff.
 —, diamantartige Stoffe 1073.
 —, Edelgase 1073.
 —, Metalle 1073.
 —, Nichtmetalle 1073.
 Atombindung 949, 968ff., 1034f., 1087f.
 —, wellenmechanische Theorie 969.
 Atomchemie 923.
 Atomdisperse Farbzentren 845, 848.
 Atomfaktor 10, 17ff., 261, 329, 423.
 Atomfelduntersuchung mit Protonen 25.
 Atomgitter 4, 242, 268, 275, 949, 1087f.
 Atomgruppen 255.
 Atomionen 1057.
 —, Bau 930.
 Atomkern 254ff.
 Atommolekül 952, 968, 1031, 1057.
 —, Bildungswärme 1077ff.
 —, Grenze gegen Ionenverbindung 1022ff.
 —, kondensiertes 953.
 —, Siedepunkte 1018.
 —, Systematik 985ff.
 —, Übergang zur metallischen Bindung 1026.
 —, zwischenmolekuläre Kräfte 1016, 1018f.
 Atompolarisation 39, 43, 45.
 Atomrumpf 394, 395, 413.
 Atomstrahlen, Ablenkung 223.
 Atomsuszeptibilität 1132.
 —, Benzolring 1132f.
 Atomtheorie, Bohrsche 254, 256.
 —, Quantenmechanik 254.
 Atomverbindung 968, 1057.
 —, Spaltungsarbeit 1002, 1003.
 Atomvolumen 1061, 1069ff.
 —, Alkalimetalle 1072.
 —, Außenelektronen 1072.
 —, Edelgase 1071.
 —, Homologe 1071.
 —, Metalloide 1071f.
 —, periodisches System 1070.
 Atomvolumkurve 1069.
 Atomwanderung, Auflösung 867.
 —, Kristalloberfläche 867.
 Atomwärme 669, 672.
 —, Abweichung von klassischem Wert 675ff.
 —, Gittertheorie 673ff.
 —, Halogenide 673.
 —, hohe Temperatur 673.
 —, klassische Theorie 668ff.
 — u. Kompressibilität 674.
 —, Metalle 673.
 —, Oszillatoren 670.
 —, Quantentheorie 670.
 —, Theorie von Debye 671.
 Ätzfiguren 828ff., 837.
 —, Diamant 838.
 Aufelektron 414ff.
 Auflockerung, irreversible 864.
 —, reversible 864.
 Auflockerungswärme 863.
 Aufspaltung, Energieniveau 330.
 —, Komplexe 1036f.
 Aufspaltungsfaktor 1121.
 Ausbreitungskugel 386f.
 Ausbreitungsvektor 370, 387, 391, 393.
 —, reduzierter 372, 393, 399, 410, 511.
 Ausdehnung, thermische 687ff.
 Ausdehnungskoeffizient, linearer 688.
 — u. spezifische Wärme 683.
 Ausgedehnter Zustand 33.
 Auslöschungssatz 772, 787, 789.
 Ausscheidung in Kristallen 833f.
 —, orientierte 1107ff.
 Ausscheidungsvorgänge 836.
 Außenelektronen 412.
 — u. Atomvolumen 1072.
 —, Zahl der 931, 1058ff., 1060ff.
 Austauschenergie 486, 589, 969.
 Austauschintegral 397, 405, 410, 484ff., 591, 595ff., 618f., 757f.
 — u. Energieband 398.
 —, negatives 592.

- Austauschintegral, positives 592.
 — u. Termlage 592.
 Austauschkräfte, Elektronen 483.
 —, homöopolare 251.
 Austauschmöglichkeit 177.
 Austrittsarbeit 333, 348, 415, 424, 427, 433, 436ff., 440f., 445.
 —, Alkalimetalle 426.
 —, effektive 338, 350f.
 —, Herabsetzung 439, 442.
 —, Metall mit Oberflächenschicht 445.
 —, starke elektrische Felder 441.
 —, wahre 338, 350f.
 —, Wolfram 437.
 Auswahlregeln, Kristalle 315.
 Avogadrocher Satz 1.
 Azetatgruppe, Struktur 13.
 Azetylen, Eigenschwingungen 116, 117.
 —, Kraftkonstanten 117.
 —, Molekülbau 116.
 —, Ramaneffekt 117.
 —, Spektrum 117.
 —, Trägheitsmoment 117.
 Azid, Gitterstruktur 11.

Bandenformeln 92ff.
 Bandenspektrum 89ff., 92, 256ff.
 —, Kratzers Theorie 95.
 —, Morses Formel 94.
 —, N₂O 115.
 Basen 1053ff.
 Basenstärke 1083.
 Basisindex 625.
 Basizität 1055.
 Baufehler 858.
 —, Ordnungszustand 826.
 —, thermodynamisches Gleichgewicht 855.
 Bauschingereffekt 916.
 Bautypus, chemischer 1087.
 Belastungsgeschwindigkeit 898.
 Benzol, Absorptionsbanden 143, 144.
 —, Absorptionsspektrum, Ultrarot 143.
 —, —, ultraviolett 144.
 —, Dampfdruck 143.
 —, Eigenschwingungen 122, 129, 144.
 —, Elektronenstreuung 27, 143.
 —, Molekülform 52, 53, 143.
 —, —, Disubstitutionsprodukte 55.
 —, Ramanspektrum 143, 144.
 —, Röntgeninterferenz 143.
 Benzolderivate, Dipolmoment 61ff.
 —, Kerrkonstante 86.
 Benzole, substituierte Eigenschwingungen 144.
 —, —, sterische Hinderung 68.
 —, —, Wechselwirkung der Dipole 68.
 Benzolhexabromid, Molekülstruktur 14.
 Benzolhexachlorid, Molekülstruktur 14.
 Benzolmolekül 53, 144.
 Benzolring, Atomsuszeptibilität 1132f.
 Benzolverbindungen, Dipolmomente 50, 56f.
 —, disubstituierte Dipolmomente 56.
 Beryll 1046.
 Beschleunigungsabsorption 583.
 Besetzungszahl, abgeglättete 341.
 Besetzungszahlen der Zellen 340.
 Bestrahlungswirkungen auf Kristalle 857f.
 Beugung von Elektronenstrahlen 260ff.
 —, Röntgenstrahlen 260ff.
 —, — und Elektronenstrahlen, Festkörper 265.
 —, —, —, Flüssigkeiten 262ff., 265ff.
 —, —, —, Gase 262.
 —, —, —, Lösungen 264f., 266f.
 Beugungsringe, intramolekulare 264.
 Bevorzugung der Anionen 968.
 —, Kationen 968.
 Beweglichkeit gelöster Teilchen 233f., 239.
 —, Temperaturkoeffizient 255.
 Bildkraft 414, 415, 420, 434f., 437ff., 446, 448, 450.
 Bildkraftpotential 434, 435.
 Bildungswärme 961f., 964, 1002, 1033, 1078.
 —, Atommolekül 1077ff.
 —, Chloride 962, 963.
 —, Erdalkalihalogenide 963.
 —, gelöste Stoffe 1076ff.
 —, Fluoride 962.
 —, Halogenide 1076f.
 —, homologer Verbindungen 1074.
 —, hypothetischer Verbindungen 961ff.
 —, Ionenverbindungen 1074ff.
 Bindung, chemische 253, 254, 276ff.
 —, C—O 977.
 —, in erster Sphäre 1037.
 —, heteropolare 276, 279ff., 284ff.
 —, homöopolare 276ff., 284, 968ff.
 —, nichtlokalisierte Valenzen 270, 284.
 —, nichtpolare 968.
 —, unitarische 968.
 —, unpolare 968.
 —, v. d. Waalsche 276ff., 284, 288, 1016ff.
 —, in zweiter Sphäre 1037.
 Bindungsanisotropie 1034.
 Bindungsarten 949.
 —, Übergänge 1022ff.
 Bindungselektronenpaar 970.
 Bindungsenergie 766.
 Biologische Reaktionen 988.
 Biophile Elemente 1116f.
 Bipolare feste Ionenleiter 881ff.
 Blausalze, freies Chlor 846.
 Blausäure, Dipolmoment 115.
 —, Eigenschwingungen 116.
 —, Spektrum 115.
 —, Trägheitsmoment 116.
 —, Valenzkräfte 116.
 —, Wirkungsradius gegen Elektronen 221.
 Blei, Fremddiffusion 871.
 —, Selbstdiffusion 869, 870.
 Bleikarbonat, Gitterstruktur 11.
 Blochsche Theorie 517, 536, 539.
 —, Gültigkeitsgrenzen 483, 585ff.
 Blockphase, flüssige 816.
 Blockstruktur 769, 797, 816.
 Bohrsches Atommodell 6, 90, 158.
 —, Magneton 1120, 1122, 1124, 1129f.
 Boltzmannsches Prinzip 1, 65, 80, 163, 174, 182, 216, 352.
 Boride, metallische 1014, 1015.
 Bornscher Kreisprozeß 243, 959, 961, 965, 1075, 1076, 1085.
 Borwasserstoffbindung 976.
 Bose-Statistik 341, 609.
 Bragg Glanzwinkel 792.
 —, Reflexionsbedingung 321, 381, 384ff., 393f., 408, 424, 462, 464.
 Bravaisches Gitter 396.
 Brechung, Gittertheorie 773, 787.
 Brechungsindex, Elektronenwellen 321, 493.

- Brechungsindex, Hertzsche Wellentheorie 774.
 —, Kristalle für Elektronen 321.
 —, —, Strahlung 313.
 —, Metalle im Infrarot 318f.
 —, Modellstrukturen 1100.
 —, Röntgenstrahlen 793.
 Brillouinsche Linien 388.
 -- Netzebene 387, 388, 390, 391, 392, 394, 408.
 — Zonen 388, 391ff., 399ff., 406f., 410ff., 465, 511.
 Brogliesche Beziehung 335, 375.
 Broglie-Wellen 260, 291.
 —, Untersuchung des Atombaus mit 19.
 Brom, Elektronenstreuung 26.
 Bromkohlenstoff, Elektronenstreuung 26.
 —, Gitterstruktur 11.
 —, Molekülstruktur 13.
 —, Röntgenstrahlstreuung 26.
 Bromoform, Ramanspektrum 149.
 Bromwasserstoff, Atom- polarisation 43.
 Brownsche Rotations- bewegung 238.
 Bruchtheorie 890.
- *Cadmium, Einkristall, Streckgrenze 916.
 —, Kristalle 811, 827, 899, 904, 916.
 —, Schubfestigkeit 899.
 —, Verfestigungskurve 904.
 Cadmiumjodidtyp 274.
 Cailletet-Mathiasche Regel 206.
 Cäsiumchloridgitter 994, 995.
 Cäsiumchloridtyp 269, 285ff., 288, 625f., 632, 734, 737.
 —, Stabilität 735.
 Cäsiumdichlorjodidtyp 274.
 Cauchysche Relation an Kri- stallen 632, 638.
 C—C-Abstand 68.
 Cetylpalmitat, Molekülanord- nung in dünner Schicht 32.
 Chalkophile Elemente 1116, 1117.
 C—H-Bindung, Dipol- moment 50.
 Chemische Baufehler 824.
 — Bindung, echte 968.
 — Konstante 154ff., 691ff.
 — Kräfte 961, 1087.
 — Kristallographie 1085.
 — Verbindung, Begriff 449.
 — Wertigkeit 413, 953ff.
 Chlor, Elektronenverteilung 20, 22, 27.
- Chlor, Feinstruktur, Röntgen- absorption 310.
 Chloride, Bildungswärme 962, 963.
 —, geschmolzen, Leitfähig- keit 1024.
 —, organische, Dipol- moment 62, 66.
 —, Röntgenabsorption 1025.
 —, Schmelzpunkt 1024.
 Chloroform, Cl—Cl-Abstand 147.
 —, Dipolmoment 51, 147.
 —, Elektronenstreuung 26.
 —, Induktionseffekt 52.
 —, Oberflächenspannung 35.
 —, Ramanspektrum 149.
 —, Röntgenstrahlstreuung 26.
 Chrom, Absorptionsprodukt 460.
 —, K-Absorption 301.
 Chromate, Reflektions- spektrum 142.
 Chromophosphore 853.
 cis-Form, Wechselwirkung 68.
 Cisverbindungen, Dipol- moment 58.
 Cl—Cl-Abstand 58.
 Comptonstrahlung 18.
 Corbinoeffekt 363.
 Cuprittyp 269f., 285ff., 738.
 Curiepunkt 612ff., 1119.
 — der Ferromagnetika 597.
 Curiesches Gesetz 1119, 1131.
 Cyanamid, Gitterstruktur 11.
 Cyanwasserstoff s. Blausäure.
 Cyklohexan, Dipolmoment 72.
 —, Elektronenstreuung 27.
 Cyklopentan, Elektronen- streuung 27.
- Dampfdruck 692, 693.
 —, kristallisierter Wasser- stoff 69.
 Dampfdruckformel 692, 693.
 Dampffärbung 848.
 Dampfhülle der Erde 1117.
 Dämpfung der Schwingungen 648.
 Dämpfungskonstante, Gitter- schwingung 702ff.
 Dauerleitvermögen 865, 878f. 882.
 Dauerstrom 879.
 Dauerzugfestigkeit, Kristall 898.
 Debye-Hückelsche Theorie 219.
 Debye-Scherrer-Diagramm, Intensitätsänderungen 327.
 Debyetemperatur 524, 529, 585.
 Defektleitung 888.
- Deformation, Dipol 46f.
 —, elastischer Realkristall 893.
 —, Elektronenhüllen 939ff., 945, 1062ff.
 —, Ion 739, 1061.
 —, Silberhalogenide 1063.
 Deformationsenergie 246, 941, 1063f., 1068.
 Deformationsschwingung 109, 118, 145.
 Deformationstensor 677.
 Deformationswärme 677.
 Deformierbarkeit, Anion u. Farbe 1062.
 —, — und Refraktion 1062.
 —, Atomionen, gasförmige 942.
 —, Ion 759ff.
 Dehnungsdoppelbrechung 239.
 Dehnungsfestigkeit, Kristall 769.
 Dennisons Regel 111.
 Depolarisation 75f.
 —, dreiatomige Moleküle 77.
 —, Isomere 78.
 —, lange Ketten 78.
 —, symmetrische Moleküle 77.
 —, zweiatomiges Element- molekül 77.
 Depolarisationsgrad 74.
 Detektorwirkung 452ff.
 Deviationsmoment 172.
 Diagonalgitter 625f., 760.
 Diamagnetische Komplexe 1040.
 Diamagnetismus 159ff., 597, 1119f., 1131ff.
 —, Alkaliion 474.
 —, Atome 159ff.
 —, Elektronengas 477.
 —, gebundene Elektronen 481.
 —, Landauscher 483.
 —, Langevinsche Theorie 159.
 —, Leitungselektronen 475, 477.
 —, Metalle 1134.
 —, Moleküle 161ff.
 —, Rumpfatom 474, 475.
 —, Suszeptibilität einzelner Ionen 1133.
 —, Wismut 479, 1134.
 Diamant 812, 826, 831f., 838ff., 895, 913f., 993, 997.
 —, Ätzfiguren 838.
 —, Eigenabsorption 839.
 —, Elektronenverteilung 24.
 —, Infrarotabsorption 324.
 —, lichtelektrische Empfind- lichkeit 840.
 —, — Leitung 839.
 —, Plastizität 895.

* Cadmium s. auch unter K.

- Diamant, Spaltungsarbeit 1000.
 —, Verbrennungswärme 1002.
 Diamantartige Bindung, Übergang zur Ionenverbindung 1026.
 — Stoffe 952f., 969, 993ff., 1057.
 — —, Atomabstände 996.
 — —, Atombildungsarbeit 1073.
 — —, Gitter 1088.
 — —, Mischkristalle 1100.
 — —, Reststrahlen 998.
 — —, Spaltungsarbeit 1007.
 — —, spezifische Wärme 997.
 Diamantformel von Lewis 1056.
 Diamantgitter 993f., 1026, 1064.
 —, Härte 1114.
 Diamanttyp 268, 275, 626, 756, 759, 812.
 —, Gleitebene 913.
 —, Spaltebene 913.
 —, Zwillingssebene 913.
 Dibenzyl, Molekülstruktur 14.
 Dichloräthan, Elektronenstreuung 27.
 —, Röntgenstrahlstreuung 26.
 Dichloräthylen, Elektronenstreuung 27.
 —, Röntgenstrahlstreuung 26.
 Dichlorojodid, Gitterstruktur 11.
 Dichlorpentan, Elektronenstreuung 27.
 Dielektrikum 157, 771.
 Dielektrische Erregung 633.
 — Polarisation 39f.
 Dielektrizitätskonstante 219, 238, 581ff., 634, 637, 740.
 — aus Eigenschwingung 647.
 —, Halogenide 647.
 —, Kristalle 313, 327f.
 —, optische 660.
 — u. Polarisierbarkeit 760.
 —, Temperaturabhängigkeit 41, 751.
 —, Theorie der Stoffe mit hoher 38ff.
 Differenzschwingungen 108.
 Diffusion 703, 802, 874.
 —, Kristalle 854, 861ff., 921f.
 —, Metall in Quecksilber 236f.
 —, strukturempfindliche 861ff., 865ff., 869f., 871ff., 892f., 921f.
 —, Temperaturgesetz 862f., 864f., 869, 871ff., 875f.
 Diffusionsaustausch 865.
 Diffusionsgeschwindigkeit 864.
 Diffusionskoeffizient, Gitterbausteine 863.
 Diffusionskonstante 234.
 — u. Beweglichkeit 864.
 Diffusionsstrom 234.
 Dikarbonsäuren, Elementarzellen 15.
 Dimorphismus 276.
 Diphenyl, Molekülstruktur 14.
 Dipol 38ff., 83, 172ff., 182, 280, 803, 940.
 — anorganischer Substanzen 52.
 —, Anziehung 249.
 —, Deformation 46f.
 —, Feld 171.
 — bei freier Drehbarkeit 71.
 —, induziert 743.
 —, Influenz 54.
 — -Quadrupol-Wechselwirkung 189.
 —, Potential 171.
 —, Richteffekt 81.
 —, schwingender 752.
 —, sterische Hinderung 54.
 —, vektorielle Addition der Momente 50.
 —, virtueller 187.
 —, Wechselwirkung 51ff., 68.
 Dipolbindung 1041.
 Dipolgase 184, 186.
 —, Richteffekt 186.
 Dipolgitter 713, 773.
 Dipollosigkeit, Assoziation 1021.
 — u. Kerreffekt 86.
 —, Molekül 45, 106.
 Dipolmoleküle 46f.
 —, anorganische 46.
 —, organische 47.
 —, Zusammenlagerung 1021.
 Dipolmoment 36, 41ff., 47, 89, 230, 280, 314, 760, 1018, 1020.
 —, Additivität 152.
 —, aktiver Gruppen 47, 50.
 —, aliphatische Verbindungen 57.
 —, Alkohole 49f.
 —, Amine 61.
 —, Ammoniak 136.
 —, anorgan. Verbindungen mit Radikalen 72.
 —, Äther 62.
 —, Äthylendihalogenide 58.
 —, Benzolderivate 61ff.
 —, Benzolverbindungen 56, 57.
 —, Blausäure 115.
 —, Choride, organische 62.
 —, Chloroform 147.
 —, Cisverbindungen 58, 62.
 —, Ester 63.
 — Flüssigkeiten 41f.
 Dipolmoment bei freier Drehbarkeit 60f., 63ff.
 —, Gase 41.
 — bei gewinkelten Gruppen 61, 62.
 —, Halogenwasserstoffe 1031.
 —, Hydroxylgruppe 59.
 —, Karboxylgruppe 66.
 —, Ketone 1021.
 —, Mesoform 64.
 —, Methan 140.
 —, Methylchlorid 147.
 —, Momentwinkel 59.
 —, optisch-aktive Moleküle 64f.
 —, organische Monochloride 48, 50.
 —, permanentes 82.
 —, Phenole 62.
 — u. Polarisierbarkeit 76.
 — u. Richteffekt 1017.
 —, Schwefelkohlenstoff 113.
 —, Schwefelverbindungen 60.
 —, Stickoxydul 114.
 —, Temperaturabhängigkeit 65.
 —, Tetrahalogenide 141.
 —, Transverbindungen 58, 62, 64.
 —, Wasser 132.
 —, Wasserstoffhalogenide 752.
 —, Winkel 59ff.
 Dipolstärke 44.
 Dipolstrahlung 91.
 Dipolsubstanzen, dielektrische Eigenschaften 38.
 Dipolwelle, Hertzscher Vektor 775.
 Diskontinuitätsebenen der Energie 296.
 Dispersion 182, 194, 1017.
 — d. Achsen 661.
 —, anomale Elektronenwellen 493, 495.
 —, Dipolgitter 773.
 —, Dipolsubstanzen 39.
 —, Kohlensäure 110.
 —, Kristalle 662ff.
 —, langwellige Strahlung, Metalle 579ff.
 —, negative 658.
 — d. Schallgeschwindigkeit 675.
 —, Theorie 773.
 —, van der Waalsche Anziehung 67.
 Dispersionsenergie 246.
 Dispersionsfläche, zweischalige 793.
 Dispersionsformel 197, 662ff., 772.
 —, Havelock 80.
 —, Kramer-Heisenberg 582.
 Dispersionskräfte 186ff., 194.

- Dispersionskurve 187, 193.
 Dissoziation 96f., 1049, 1066.
 — bei endlicher Quantenzahl 97.
 —, Salze 957.
 —, unvollständige 219.
 — zweibasischer Säuren 72f.
 Dissoziationsarbeit 99f., 967, 999, 1002.
 — der Bindung $C = C$ 153.
 —, Molekül 255, 281ff.
 Dissoziationsgrad 1049, 1066.
 Dissoziationskonstante 1054.
 — f. erste u. zweite Dissoziation 72.
 —, Hydride 1059.
 Dissoziationstheorie 946.
 Dissoziationswärme 758, 959, 1070, 1073ff., 1077.
 —, Halogene 999.
 —, Stickstoff 1000.
 —, Wasserstoff 1000.
 Disubstitutionsprodukte, Dipolmoment 52, 53.
 Doppelbrechung 661ff., 782ff.
 —, Anatas 783.
 — anisotroper Gruppen 786.
 —, Aragonit 784, 785.
 —, erzwungene 784.
 —, Kalkspat 784, 785.
 —, Kalomel 782f.
 —, Kalziumsulfat 782.
 —, Karbonate 785.
 —, Rutil 783.
 —, Schichtengitter 786.
 — b. Spannung 784.
 —, Sulfide 786.
 —, Theorie von Langevin 772.
 Doppelschicht, elektrische 761.
 —, Kristall 635.
 Drehbarkeit, beschränkte 85.
 —, freie, Dipolmoment 60f.
 — i. Kristall 42, 69.
 Drehmoment d. Elektronenbahnen 89.
 Drehprozeß 617.
 Drehung der Polarisations-ebene in Kristallen, magnetische 317, 332.
 Drehvermögen u. Dispersions-
 theorie 668.
 —, Quarz 787.
 —, Temperaturabhängigkeit 65.
 Dreieck, Eigenschwingung 124ff.
 —, Valenzkraftsystem 124.
 —, Zentralkraftsystem 124.
 Dreiecksgitter 268.
 Drillungsschwingung 64.
 Druckkoeffizient 208.
 Dualistische Bindung 955, 1022.
- Dulong-Petitsches Gesetz 334, 669.
 — —, Abweichungen 671, 675.
 Dünne Schichten 27ff.
 — —, Alkohole 32.
 — —, Anordnung der Moleküle 31.
 — —, ausgedehnter Zustand (extended state) 33.
 — —, Kompressibilität 30.
 — — und Lösungswärme 30.
 — —, organische Säuren 32, 34.
 — —, — Verbindungen 32, 34.
 — —, Schmelzpunkt 29.
 — — als zweidimensionales Gas 30.
 Durchlässigkeitskoeffizient 432f., 435, 441.
 Durchschlagsmechanismus von Isolatoren 321f.
 Durchsichtigkeit 317.
 Dushmansche Formel für Idealgitterdiffusion 863, 869f., 873, 875f., 881.
 Dynamische Belastung 898.
 — Kristallwachstumstheorie 807.
 — Theorie Ewalds 17.
- Edelgasartige Moleküle, Siedepunkte 1018.
 Edelgase, Abstoßungspotential 180.
 —, Anisotropie 75.
 —, Anziehung 186.
 —, Atombildungsarbeit 1073.
 —, Atomradien 932, 933.
 —, Atomvolumen 1071.
 —, Elektronenbahnen 160.
 —, Elektronenverteilung 929.
 —, Elektronen-Wirkungsquerschnitt 221, 989f.
 —, gaskinetischer Wirkungsradius 989.
 —, Ionenradien 933.
 —, kondensierte 953.
 —, Konfigurationstheorie 973.
 —, Moleküleigenschaften 982.
 —, Oberflächenenergie 216f.
 —, Polarisierbarkeit 328.
 —, Siedepunkt 982, 1018.
 —, Streustrahlung 261.
 —, Suszeptibilität, magnetische 329.
 —, zwischenatomare Kräfte 1016.
 —, zwischenmolekulare Kräfte 1017f.
 —, van der Waalsche Druckkonstante 278.
- Edelmetalle, Leitfähigkeit 524.
 —, optische Konstanten 583.
 Eigenabsorption, Diamant 839.
 — u. lichtelektrische Vorgänge 839.
 — u. photochemische Vorgänge 839.
 —, Steinsalz 838, 839.
 —, strukturempfindliche 838f., 850.
 —, Zinkblende 839.
 Eigendiffusion 875f.
 Eigenfunktion 438f.
 —, Atom 415.
 —, Elektronen 370ff., 390.
 — —, im Metall 394, 395, 398, 407.
 — —, Normierung 372ff.
 Eigenschwingung, Alkalihalogenide 744, 745.
 —, Ammoniak 138f.
 —, Atomgruppen 152ff.
 —, Benzol 122, 129, 144.
 —, Dreieck, gleichschenkliges 124.
 — —, gleichseitiges 125.
 —, Formaldehyd 145.
 —, Gitter 650.
 —, Halogenide 657.
 —, Hydroxylgruppe 150, 153.
 —, Karbonate 121.
 —, Kohlensäure 109.
 —, Methylhalogenide 148, 149.
 —, Molekülmodelle 124ff.
 —, Nitrate 136.
 —, organische Gruppen 150f.
 —, Oszillator 314, 315.
 —, Phosgen 145.
 —, Pyramide 126, 127.
 —, Schwefeldioxyd 133.
 —, Schseck, reguläres 129, 130.
 — bei Symmetrie 121f.
 —, Tetraeder 127, 128.
 —, Tetrahalogenide 141.
 —, thermisch berechnet 674.
 —, Verteilungsgesetz 649ff.
 —, Wasser 130ff.
 Eigenwert, entarteter 401.
 —, oberer 390.
 —, Schrödingerscher 501.
 Eigenwertspektrum 380, 381.
 Einbau, Fremdstoff in Kristalle 823.
 —, phosphoreszenzerregender Fremdstoffe 823.
 Eindimensionales Modell von Kronig 379ff.
 Einkristall 812.
 —, Alkalihalogenide 860.
 —, ferromagnetischer 613, 616, 617.

- Einkristall, Herstellung 816.
 —, Magnetisierungskurve 614 ff.
 —, Übergang zum Vielkristall 908 f.
 —, Verfestigung 894, 896.
 —, Wachstumsgeschwindigkeit 816.
 —, Zerreibfestigkeit 1113.
 Einlagerungsarbeit 862.
 Einlagerungsgitter 802, 862 f.
 Einlagerungsverbindungen 1014 f.
 Einsatzleitvermögen 865.
 Einstein-Bose-Statistik 197.
 Einzellückenbildungsarbeit 862.
 Eisen, K-Absorption 301, 304.
 Eisenmetalle, Gitterabstand im Verhältnis zum Schalenradius 596.
 Eisen-Nickelkern der Erde 1116.
 Eisenschmelze der Erde 1117.
 Elastische Eigenschaften, Kristall 730 ff.
 — Konstanten und Polarisierbarkeit 760.
 — Kräfte, Gitter 732.
 — Schwingung 640, 644.
 — Spannkraft der Dämpfe 8.
 — Verformung 854.
 Elastizitätsgrenze 889, 892 f., 905 f., 918.
 — u. Kristallbaufehler 905.
 —, photochemische 905 f.
 —, Realkristall 892.
 —, Richtungsabhängigkeit 893, 915, 918.
 —, spannungsoptische 907 f.
 —, Temperaturabhängigkeit 898.
 —, Zwillingschiebung 895.
 Elastizitätskonstante, Kristall 631, 636.
 Elastizitätsmodul, Kristall 637.
 Elastizitätstheorie, Kristall 631.
 Elektrische Arbeit, Temperaturkoeffizient 1083.
 — Leitfähigkeit, tiefe Temperatur 541.
 — Quadrupole 635.
 Elektrischer Widerstand, Ferromagnetika 617 f.
 — —, Legierungen 548 ff., 551 ff., 554.
 — — im Magnetfeld 617.
 — —, Metallverbindung 553.
 — —, Mischkristalle 551, 553.
 — —, Mischungslücke 553.
 — —, Silber-Goldlegierung 551.
 Elektrischer Widerstand, Temperaturabhängigkeit, Ferromagnetika 617.
 — —, bei Verunreinigung 553.
 Elektrisches Moment 645, 690.
 Elektrokalorischer Effekt 677, 690 f.
 Elektrolyte, starke 1049.
 Elektrolytlösungen 1049 ff.
 —, Molrefraktion 1066 ff.
 Elektromagnetisches Feld, mittleres 776.
 — —, wirkendes 777.
 Elektron, Ablenkung 220.
 —, Ablösbarkeit 960 f.
 —, Absorptionskoeffizient 220.
 —, anomale Reflexion 494.
 —, Ausbreitungsvektor 511.
 —, Austauschkräfte 483.
 —, Beschleunigung im elektrischen Feld 506 ff.
 —, Durchgang durch Gase 220.
 —, Eigenfunktion 370.
 —, Eigenwert 390, 401.
 —, Energie u. Wellenzahl 378.
 —, Energieniveau in Kristallen 290 ff., 319 ff.
 —, freies 252, 334, 348, 393, 408, 411, 508.
 —, —, Anzahl 412 f.
 —, —, Energieband 410.
 —, —, Ferromagnetismus 483 ff.
 —, —, Geschwindigkeit 409, 410.
 —, —, Gültigkeitsgrenze 393.
 —, —, Metall 385 ff.
 —, gebundenes 394 ff., 408, 410.
 —, —, Diamagnetismus 481.
 —, —, Energie 411.
 —, —, Masse 399.
 —, Ladungsverteilung 414.
 —, Masse des 256.
 —, Metall, Freiheitszahl 584.
 — im periodischen Feld 368 ff.
 —, potentielle Energie 425.
 —, Reflexion, elastische 261.
 —, — an Molekülen 220, 221.
 —, — unelastische 261.
 —, Wechselwirkung 586, 596, 598.
 —, Wellennatur 486, 507.
 Elektronenablösungsarbeit 886.
 —, Halbleiter 887.
 Elektronenabstand, Diamagnetismus 161.
 Elektronenaffinität 959, 965, 967.
 Elektronenaffinität, H-Atom 965.
 —, Halogenionen 728.
 —, N-Atom 966.
 —, negative 967.
 —, O-Atom 966.
 Elektronenaustritt, Maxwell'sche Verteilung 433.
 —, Metall mit Oberflächenschicht 445.
 —, starkes elektrisches Feld 436 ff.
 Elektronenbahnen aus Diamagnetismus 160.
 —, Größe der 160.
 —, Quantelung im Magnetfeld 560 ff., 573.
 Elektronenbeugung 19, 421, 486.
 —, Anomalien höherer Ordnung 496.
 —, Brechungsindex 422.
 —, dynamische Theorie 486 ff.
 —, Metalle 795.
 —, wellenkinematische Theorie 486.
 Elektronenbindung, Kristallgitter 849 ff., 886.
 —, Kristalloberflächen 850, 886.
 Elektronendichte 22.
 —, Atome u. Ionen 23.
 —, Metall 426.
 —, Metalloberfläche 420.
 Elektronendrall 970.
 Elektronenemission, strahlungslose 432 ff.
 —, Temperaturabhängigkeit 442.
 Elektronenenergie pro Volumeneinheit 337.
 Elektronenenergieband, Erdalkalimetalle 412, 413.
 —, Gold 412, 413.
 —, Kupfer 413.
 —, Silber 412.
 Elektronenflüssigkeit 556.
 Elektronengas 289, 334.
 —, Diamagnetismus 477, 481.
 —, Metalle 345.
 —, Nullpunktdruck 337.
 —, Paramagnetismus 1134.
 —, Polarisation 414, 415.
 —, spezifische Wärme 430.
 —, ungestörte Energie 486.
 Elektronenhülle 175 f.
 —, Asymmetrie 74.
 Elektronenisomerer Zustand 1123.
 Elektronenkuben 976.
 Elektronenleitung, Halbleiter 887.
 —, nichtmetallische 886 ff.
 —, Temperatugesetz 887.
 Elektronenniveau, Atom 407.

- Elektronenniveau, Gitter 407.
 — im Metall 401.
 Elektronenpaare und Strichvalenz 969.
 Elektronenpolarisation 39, 43.
 Elektronenreflexion 302.
 —, Kristalle 320.
 —, Lage der Maxima 492.
 —, Nickel 492.
 —, selektive 321.
 Elektronenschalen, stabile 930.
 Elektronenspektrum, Kristall 408.
 —, Metall 398.
 Elektronenspin = Elektronendrehmoment 970.
 Elektronensprungbanden 92ff.
 Elektronenstrahlanalyse, Kernabstände 260ff.
 Elektronenstrahlen, Reflexion 486.
 —, —, reguläre 489ff.
 —, —, selektive 490ff.
 —, Reflexionskoeffizient 492.
 Elektronenstreuung 486ff.
 — langsamer El. 25.
 —, unelastische 499.
 Elektronenstoß 319, 321.
 Elektronenstrom in starken elektrischen Feldern 440f.
 Elektronentheorie 947.
 Elektronenverteilung, Atome u. Ionen 20ff.
 —, Metall 538f.
 —, Ionen 20ff., 158.
 —, statistische 289.
 —, wellenmechanisch 20ff.
 Elektronenverteilungszahlen 925f., 928ff.
 Elektronenwelle 387, 391.
 —, Brechung 321, 492f.
 —, Dispersion, anomale 495.
 —, Metall 336.
 —, Reflexion, nichtreguläre 496ff.
 Elektronenwirkungsquerschnitt 221.
 —, Alkohole 992.
 — u. Dipolmoment 1019.
 —, Edelgase 989f.
 —, Homologe 991.
 —, isostere Moleküle 991.
 —, Kohlenoxyd 992.
 —, Kohlensäure 991f.
 —, Kohlenwasserstoffe, isomere 992f.
 —, gegen langsame Elektronen 989ff.
 —, Paraffine 992.
 —, Sauerstoff 990.
 —, Stickoxydul 992.
 —, Stickstoff 992.
 —, Wasserstoff 990.
- Elektronenwolke, Metall 418.
 —, Trägheitsmoment 422.
 Elektronenzahl 40, 110, 189, 193.
 Elektrosmose 238.
 Elektrostatische Theorie v. Hund 133.
 Elektrostriktion 633, 635.
 Elementarbereich eines Kristalls 5.
 Elementaroktaeder 272.
 Elementarsystem 263.
 Elementarzelle 374, 375.
 —, Elektronenverteilung 17.
 —, Fettsäuren 16.
 —, Kohlenwasserstoffe 16.
 —, Kristallgitter 10.
 —, Paraffine 16.
 Elemente der Erstkristallisation 1117.
 — der Hauptkristallisation 1118.
 — der Restkristallisation 1118.
 Enantiomorphie 1088.
 Energieband 380ff., 382ff., 384, 408.
 —, Auffüllung 412.
 —, erlaubtes 380, 398, 408, 490f.
 —, Lücke im Halleffekt 564.
 —, verbotenes 380f., 385, 390, 398, 408, 490ff.
 Energieformel 108.
 —, v. Morse 97.
 Energieniveau, Atom, freies 406.
 —, diskretes 408.
 —, Elektronen 290.
 —, Elektronen im Gitter 292, 293, 294.
 —, Elektronen in Kristallen 290ff., 295, 319ff.
 —, Ionen in Kristallen 316f., 330f.
 —, Moleküle 256ff.
 Energieschwelle, Gitterbausteine 864.
 Energiespektrum 380, 385.
 —, Metallelektronen 393, 461.
 —, Ionenstruktur 321.
 Energiezonen im Kristall 295.
 —, Elektronen im periodischen Potentialfeld 293.
 Entartetes Gas, spezifische Wärme 347.
 Entartung 175.
 —, angenäherte 337.
 —, Grenztemperatur 344, 361.
 —, vollkommene 337, 344.
 Entartungskriterium 343ff.
 Entfärbung, Kristalle 846.
 —, thermische 833.
- Entfestigung, thermische 904f., 920f.
 Entkoppelung, ideale 63.
 Entmischung, Mischkristalle 863.
 Entropie der Solvation 219.
 Entwässerung 836.
 Eötvössches Gesetz 215.
 Erdalkalihalogenide, Bildungswärme 963.
 Erdalkalimetalle, Elektronenenergieband 412, 413.
 Erstkristallisation, Elemente der 1117.
 Essigsäure, Dipolmoment 51.
 Ester, Dipolmoment 63.
 —, Elementarzellen 14ff.
 Ettinghauseneffekt 363.
 Eucken, Kraftgesetz 103.
 Eutektische Schmelzen 825, 866, 878f., 1104.
 Eutropische Reihen, Löslichkeit 1081.
 Evjensche Methode, Gitterpotential 713.
 Ewaldsche Methode, Gitterpotential 710.
 Extended state 33.
 Extinktionskoeffizient, Kristalle 313.
 —, Metalle im Infrarot 318f.
- Fadenmolekül 1048.
 Fällungsregel 824.
 Farbe anorganischer Verbindungen 1064ff.
 — u. Ionendeformation 1065.
 —, Kristalle 833.
 —, organischer Verbindungen 1065.
 Farbstoffzusätze zu Kristallen 822.
 Färbung, additive 834.
 — durch Alkalidämpfe 844.
 —, Alkalihalogenide 843.
 — durch Erdalkalidämpfe 844.
 —, Kristalle bei tiefer Temperatur 846.
 — durch Radiumstrahlen 842.
 — durch Röntgenstrahlen 842.
 —, Silberhalogenide 848, 849.
 —, subtraktive 834.
 Farbzentrum 840, 844.
 —, Entstehung 849.
 —, erregtes 846.
 —, normales 846.
 —, Ortsveränderung 847.
 —, primäres 849.
 —, Zusammenflocken 845, 847.
 Faserstoffe 825.
 Faserstruktur 36.

- Fehlbausteine in Kristallen, Konzentration 806, 840f., 848, 853, 885, 887.
- Fehlbaustellen, lichtelektrisch empfindliche 840f.
- Fehlkristalle, absolut reine 798.
- Fehlorientierung 832.
- Fehlstruktur, submikroskopische 834.
- Feinstruktur, Röntgenabsorption 295ff., 300ff., 305ff.
- , —, Abhängigkeit vom Gittertyp 300ff.
- , —, einatomige Gase 300.
- , —, Festkörper 295ff., 300ff.
- , —, molekulare Gase 305ff.
- , —, Temperaturabhängigkeit 305.
- Feldspat, Bindungsart 1034.
- Feldspäte 1047.
- Fermiatom 418.
- Fermigas 345.
- Fermimodell 424.
- Fermipotential 416, 426.
- Fermistatistik 197, 334f., 416, 427ff.
- , Grenzenergie 428f.
- Fermiverteilung 339, 341ff., 347, 350, 518.
- , Energie beim Nullpunkt 428.
- , Grenzenergie 415.
- Ferromagnetismus 585f., 803, 1119, 1135.
- , Austauschkräfte der Elektronen 598.
- , Blochsche Approximation 585ff.
- , Curiepunkt 597.
- , freie Elektronen 483ff.
- , Gitter, räumliches 611.
- , Leitungselektronen 485.
- , positives Austauschintegral 597.
- , Richtungsabhängigkeit 613f.
- , Temperaturabhängigkeit 612.
- , Theorie des 607ff.
- Festigkeit u. adsorbierte Fremdstoffe 902f.
- , elektrische, von Isolatoren 321f.
- , Kristalle 769, 796, 888ff.
- , —, Richtungsabhängigkeit 915ff.
- , Kristallgitter 888ff.
- u. Kristalloberfläche 912.
- , mechanische, von Diamant 270.
- u. Querschnitt 903.
- Festigkeit, Richtungsabhängigkeit 915.
- , Temperaturabhängigkeit 855.
- Fettsäuren, Dimorphismus 276.
- , Elementarzellen 14ff.
- , Molekülanordnung in dünner Schicht 32, 34.
- Fettschichten, dünne, auf Wasser 28.
- Flächengitter, Interferenzen 488.
- , nicht ferromagnetisch 610.
- , quadratisches, Spinwelle 610.
- Flächenkeime 807ff.
- Flächenwachstum, tangentiales 814.
- Fließbeginn, spannungsoptischer 908.
- Fließgrenze, Steinsalz 899.
- Fluoreszenz 841, 852.
- Fluoride, Bildungswärme 962.
- , Wechsel zwischen Molekül und Ionengitter 748.
- Fluoritgitter 1091.
- Fluorittyp 270, 1092.
- Flüssige Kristalle 36ff., 950.
- —, nematischer Zustand 38.
- —, mesomorpher Zustand 37.
- —, smektischer Zustand 37.
- —, Strömungseinfluß 37.
- Flüssigkeit, Art der Bindung 950.
- , molekulare Streuung 266.
- , Moleküle, gegenseitige Einwirkung der 2.
- Flußspat, Elektronendichte 23.
- Flußspatgitter 1016.
- , Oberflächenenergie 764.
- Flußspattyp 269f., 285ff., 625f., 738.
- Formaldehyd, Eigenschwingung 145.
- , Kraftkonstante 146.
- , Ramanspektrum 146.
- , Trägheitsmoment 146.
- , Ultraviolettabsorption 146.
- Freie Drehbarkeit 65f., 71.
- —, Dipolmoment 64.
- —, Kristall 156.
- Elektronen, Bindungsenergie 348.
- —, mittlere potentielle Energie 348.
- —, Gas 154f.
- Weglänge 224, 226.
- — u. Energie b. Metall 525.
- —, Flüssigkeiten 240.
- Freie Weglänge, Temperaturabhängigkeit 225.
- Freiraumfaktor 236.
- Fremdatome, Einbau 858.
- , Eindiffusion 857.
- , nichtisomorphe 820.
- , optischer Nachweis 851.
- , radioaktive 853.
- Fremdbausteine, Einschließung 819.
- Fremddiffusion 866ff., 870ff., 875f., 877.
- , Abtrennungsarbeit 873.
- , Blei 871.
- , Metalle in Blei 871.
- , strukturempfindliche 866ff., 870ff.
- , strukturunempfindliche 871.
- , Temperaturabhängigkeit 874.
- in Wolfram 872.
- Fremdstoff, Kristallbaufehler 853.
- , Ultramikronen 855.
- Fremdstoffabsorptionsbanden, Alkalihalogenide 851.
- Fremdstoffkonzentration 858.
- Fremdstoffphosphore 824, 852.
- Fresnelsches Gesetz 661.
- Galvanipotential 444f.
- Galvanomagnetischer Effekt 368, 560ff.
- Gase, Art der Bindung 949.
- , Röntgenabsorption 305ff.
- Gedehnter Zustand 36.
- Gedrilte Kristalle 820.
- Gefrierpunktserniedrigung 220.
- Gegenspannungsbildung, feste Ionenleiter 865, 878ff., 882f.
- , Steinsalz 882, 883.
- Gelbfärbung, Natriumchlorid 322.
- Geochemie 1115ff.
- Geochemische Verteilung der Elemente 1115ff.
- — und Normalpotential 1118.
- Gesättigte Struktur 1016.
- Geschliffene Kristalloberfläche 833.
- Giebe-Scheibe-Effekt 71.
- Gitter, abgesättigte Bausteine 705.
- , Abstoßungsexponent, Alkalihalogenide 720.
- , Abstoßungspotential 707, 716ff., 723.
- , Abzählung der Schwingungen 502.

- Gitter, Alkalihalogenide 1062.
 —, anorganische 11ff.
 —, Anzahl der Eigenschwingungen 641.
 —, Bravaisches 396, 501.
 —, Dimensionen, Temperatureinfluß 677.
 —, dreidimensionales 385.
 —, Eigenschwingungen 638f., 641, 650.
 —, elastische Kräfte 732.
 —, elektrisches Feld 633.
 —, Elektronenniveau 407.
 —, Elementarzelle 369.
 —, Energiedichte 628.
 —, flächenhaftes, nicht ferromagnetisch 610, 611.
 —, —, Spinwellen 603.
 —, flächenzentriert, kubisch 268.
 —, freie Energie 682ff.
 —, — Schwingungen 642f.
 —, Gleichgewichtsbedingungen 628.
 —, Grenzradien 1090.
 —, Grundpotential 713.
 —, Halogenwasserstoffe 751, 752.
 —, homogene Verzerrung 627.
 —, Inhomogenitäten 803.
 —, innere Verrückung 627.
 —, Irreversible Vorgänge 698ff., 701.
 —, Kettenverbindungen 275, 276.
 —, kommensurable 1087.
 —, körperzentriert, kubisch 268.
 —, kubisches 242, 244, 268, 399, 403.
 —, Methan 275.
 —, organische Säuren 275, 276.
 —, — Stoffe 275.
 —, Parameter 714ff.
 —, Potential aller Gitterpunkte 707.
 —, — auf ein Teilchen 626.
 —, — — eine Zelle 626.
 —, Potentialgesetz 706f.
 —, potentielle Energie 501.
 —, räumliches, Ferromagnetismus 611.
 —, —, Kohäsionskräfte 619.
 —, —, Spinwellen 603.
 —, reguläre zweiatomige Dispersionskurve 662.
 —, reziprokes 370, 386, 387, 392, 408, 543.
 —, —, Grundvektoren 711.
 —, Selbstpotential 707, 712.
 —, Spannungen 630.
 —, Verbindungen X-Radikal 274.
 —, — XY 269.
- Gitter, Verbindungen XY_2
 270, 272.
 —, verzerrtes 629ff.
 —, Wärmeleitfähigkeit 537, 547f.
 —, Wärmestrom 548.
 —, Wechselwirkungsenergie 501.
 —, Zelle des 624.
 —, zweiatomiges 635.
 Gitterabstand 202, 243f., 246ff., 708, 1099.
 —, Additivität 247.
 —, Alkalihalogenide 1059.
 —, Kristalle 241ff., 249.
 —, Metalle 596.
 —, Natrium 620.
 Gitterauflockerung 864.
 Gitterausdehnung 830.
 Gitterbau, Kristalloberfläche 817.
 Gitterbausteine, Austausch 861.
 Gitterblöcke 797, 894.
 —, Selbstsperrung 894.
 Gitterdiffusion 861ff., 869f., 874, 876, 881, 892.
 —, C in Fe 873.
 Gitterebenen, dichtest besetzte 812, 914.
 — geringster Oberflächenenergie 889ff., 914.
 Gittereinteilung 1087, 1088.
 Gitterenergie 208, 217, 243f., 246, 287f., 626, 724ff., 959, 967, 1050ff., 1061, 1068.
 —, Alkalihalogenide 726, 958f.
 —, Ammoniakate 1079ff.
 —, u. Deformation der Elektronenhüllen 1062f.
 —, elektrostatische, als Funktion der Ionenradien 734.
 — als Funktion des Abstoßungsexponenten 735.
 —, Halogenide 1078.
 —, u. Härte 1115.
 —, u. Hydratationswärme 1085.
 —, u. Ionenabstand 958.
 —, u. Ioneneigenschaften 1078f.
 —, Ionenverbindungen 958.
 —, isomorphe Substanzen 1079.
 —, Metallkristalle 250f.
 —, Mol 708.
 —, Oxyde u. Sulfide 729.
 —, Salze 957.
 —, u. Schmelzpunkt 1115.
 —, Silber- u. Thalliumhalogenide 727.
 —, theoretische 960.
 —, u. thermochemische Daten 727ff.
- Gitterenergie, Wechsel des Gittertypus 736f.
 Gitterfehler 265.
 Gittergerade, dichtest besetzte 890, 892, 913.
 Gitterionenleitung, Ablösungsarbeit 884.
 Gitterkonstanten 193, 270, 281, 314, 629, 714ff.
 —, Alkalihalogenide 724.
 —, u. Härte 1115.
 —, Metalle 407.
 —, Modellstrukturen 1100.
 —, photochemische Umwandlung 276.
 Gitterlücke, Wanderung der 862.
 Gittermodell, eindimensionales, Schwingungen 638ff.
 Gitteroptik u. Röntgenstrahlen 790ff.
 Gitterplatztausch, Schwellenenergie 861, 862.
 Gitterpotential, elektrostatisches 707ff., 731.
 —, Evjensche Methode 713f.
 —, Ewaldsche Methode 710.
 —, Madelungsche Methode 709.
 —, mittleres 498.
 —, scheinbares 498.
 —, vorgetäushtes 498.
 Gitterresonatoren 771.
 Gitterschwingung 265, 322ff., 500ff., 638ff.
 —, klassische Theorie 500ff.
 —, longitudinale 502.
 —, Quantentheorie 504.
 —, transversale 502.
 —, zweiatomiges Gitter 646ff.
 Gitterstöße, Einfluß auf stationären Zustand 537.
 Gitterstruktur 248, 796.
 —, u. Doppelbrechung 772.
 —, dynamische Theorie 624.
 —, primäre 803.
 —, sekundäre 803ff.
 Gittertheorie 796, 623ff.
 —, elektrostatische 704ff.
 Gittertypen 705, 1088f.
 Gittertypus u. Bindungsart 1087.
 —, dreiatomiger Salze 738.
 —, interatomare Kräfte 284.
 —, Minimum an Energiewert 284ff.
 —, Modellstruktur 1100.
 —, Stabilität 749.
 —, Umschlagen des 747.
 —, zweiatomiger Salze 737.
 Gittervektor 369.
 Gitterwellen, Abweichung vom thermischen Gleichgewicht 536, 538f.

- Gitterwellen, Dispersion 501, 518.
 —, elektromagnetische 770ff.
 —, Fortpflanzung 771.
 —, thermisches Gleichgewicht 517.
 —, Verteilung und Wärmeleitung 545.
 —, Wärmestöße 547f.
 —, Zusammenstöße untereinander 537.
 Gitterzelle 265.
 —, Deformierbarkeit 651.
 —, Temperaturbewegung 265.
 Glanzwinkel, Bragg'scher 792.
 Glasartige Körper 623.
 Gläser 950.
 Gleichgewichtsabstand 743.
 Gleichverteilungspotential 414, 415, 418, 420.
 Gleitebenen 834ff., 889f., 893, 905ff., 913.
 —, Kristall 769, 890, 894.
 — u. Reißebenen 893, 910f., 912ff.
 Gleitebenenbildung 907, 909.
 Gleitrichtungen, Kristall 769, 889f., 893, 913f.
 Gleitung, lokale 907.
 —, Metalleinkristalle 836.
 Gleitungsfestigkeit, Kristall 769.
 Gleitungskoeffizient 234.
 Gleitvorgang, kristallographischer 889f., 914.
 —, nichtkristallographischer 893, 908f., 914.
 Glimmer 1048.
 —, Bindungsart 1034.
 —, Kohäsion 920.
 —, orientierte Ausscheidung 1108.
 Glimmereinschlüsse, Diamant 826.
 Glimmerminerale 1046.
 Glühelktronenemission 433.
 Gold, Absorptionsprodukt 460.
 —, Elektronenenergieband 412, 413.
 —, Elektronenverteilung 24f.
 —, Infrarotkonstanten 319.
 —, optische Konstanten 583.
 —, Ultrarotabsorption 318.
 Grammatomvolumen 1069ff.
 Granat 1046.
 Graphit, Bindungsart 1035.
 —, C—C-Bindung 1001.
 Graphitsäure, Struktur 1048f.
 Grenzenenergie 335, 343f., 420, 446, 586.
 —, Fermistatistik 428, 429, 445.
 Grenzfrequenzen, experimentelle Bestimmung 651.
 Grenzfrequenzen, Kristallgitter 324.
 —, optische 642.
 —, reguläres zweiatomiges Gitter 646.
 Grenzgeschwindigkeit 335.
 Grenznormaldilatation 918.
 Grenznormalspannung 918.
 Grenzzadien, Gitter 1090.
 Grenzschiebungsspannung 915, 917.
 Grenzvolumen 205.
 Griffith'sche Bruchtheorie 890.
 Grüneisen'sches Gesetz 679.
 Gruppengeschwindigkeit 375.
 Gruppenreagenzien 1082.
 Gyration 658, 661, 666, 668.
 Gyromagnetischer Effekt 613, 1125.
 Haftenergie 168.
 Haftwahrscheinlichkeit, Hg-Molekül 704.
 Halbgitter 787f.
 Halbleiter 887.
 —, Elektronenablösungsarbeit 887.
 —, Elektronengas, spezifische Wärme 430.
 —, Elektronenleitfähigkeit 887.
 —, Leitfähigkeit 558ff.
 Halbleitertheorie, wellenmechanische 887.
 Halbmetalle, Gitter 1009.
 Halleffekt 363ff., 562ff., 566, 575.
 —, anomaler 563f.
 —, isothermer 364.
 —, schwache Besetzung des Energiebandes 562, 563.
 —, starke Felder 565.
 —, Temperaturabhängigkeit 565.
 —, Vorzeichen 366, 563f.
 Hallkonstante 365, 368, 563.
 Halogenide Atompolarisation 45.
 — Atomwärme 673.
 — Bildungswärme 1076f.
 — Dielektrizitätskonstante 647.
 — Dissoziationswärme 999.
 — Eigenschwingungen 657.
 — Gitterenergie 1078.
 — Ionenablösungsenergie 801.
 — Ionenabstände 1061.
 — Ionenleitung 881.
 — Kernschwingung 325.
 — Moleküldaten 101f.
 —, Molekülmodell 1032.
 —, Ramanspektrum 1025f.
 —, Reststrahlen 325, 657.
 —, Schmelztemperatur und Eigenschwingungen 698.
 Halogenide Selbstdiffusion 869, 870.
 — Suszeptibilität, magnetische 329.
 — Ultrarotabsorption 325.
 — Ultravioletabsorption 316, 664.
 —, Verhalten im Infrarot 324.
 Halogenionen, Elektronenaffinitäten 728.
 —, Ionenradien 934.
 —, Molrefraktion 943.
 Halogenwasserstoffe als Atomverbindungen 1031.
 —, Dipolmoment 752, 1031.
 —, Gitterbau 751, 752.
 —, Ioneneigenschaften 281.
 —, Molekülabstände 982.
 —, Polarisierbarkeit 752.
 —, Refraktion 1031.
 —, Sublimationswärme 752.
 —, Suszeptibilität 1133.
 —, Wärmeanomalien 70.
 Harnstoff, Molekülstruktur 13.
 Härte u. Atomabstand 1113.
 — u. Bau des Kations 1114.
 —, Diamantgitter 1114.
 — u. Gitterenergie 1115.
 — u. Gitterkonstante 1115.
 — u. Gitterkoordinationszahl 1114.
 —, Kristalle 1112ff.
 —, Modellstrukturen 1100.
 —, Radikalionengitter 1115.
 —, Rutilgitter 1114.
 —, Steinsalzgitter 1114.
 — u. Wertigkeit 1114.
 Hartreesches Verfahren 369, 414, 415, 416.
 Harze 37.
 Hauptkristallisationen, Elemente der 1118.
 Hauptträgheitsmomente, elektrische 185.
 Hauptvalenzen 1037.
 Hauptwachstumsebenen 860.
 Heisenbergsche Resonanzkräfte 9.
 Helium, Abstoßungspotential d. Atome 178, 179.
 —, Anziehung der Atome 189.
 —, Elektronendichte 7.
 —, Elektronenverteilung 20, 21.
 —, innere Reibung 228ff.
 —, Ionisierungsspannung 983.
 —, Molekularrefraktion 158, 993.
 —, Moleküldurchmesser 983.
 —, Siedepunkt 983.
 —, Streuung langsamer Elektronen 25.

- Helium, van der Waalssche Anziehung 191.
 —, — Konstante 983.
 —, Virialkoeffizient 202.
 —, Wechselwirkung d. Atome 191.
 —, Wechselwirkungsenergie 201, 216.
 Hertzscher Vektor 773.
 — Wellentheorie 774.
 Heteropolare Bindung 276, 279ff., 284ff., 594, 705, 955, 1022.
 Heteropolysäuren 1047.
 Heuslersche Legierung 597.
 Hexagonal, dichteste Kugelpackung 272.
 Hexagonales Netz 749.
 Hexamethylbenzol, Molekülstruktur 14.
 Hexamethylentetramin, Molekülstruktur 13.
 Hexan, Elektronenstreuung 27.
 Höchststörung, spezifische 847.
 Hochtemperaturkristall 858.
 Hochtemperaturleitfähigkeit, Salzkristalle 879.
 —, Steinsalz 883f.
 Hochtemperatur-Rekristallisation 859, 867, 921.
 Hohlwürfel 836.
 Homöopolare Bindung 5, 98, 187, 276ff., 284, 594, 756, 968ff., 972, 1022, 1087f.
 — Kristalle 249, 800, 811.
 Hookesches Gesetz 107, 631, 636.
 Hydratationswärme 217ff., 801, 1050f., 1052, 1054, 1058, 1069, 1077f., 1084f.
 Hydrate 1042ff., 1052.
 Hydride, Dissoziationskonstanten 1054.
 —, Einordnung in das periodische System 985.
 —, metallische 1014f.
 —, Moleküleigenschaften 982.
 —, Molekülmodell 1032.
 —, Siedepunkte 982.
 —, Spaltungsarbeit 1006.
 —, Trägheitsmomente 137.
 Hydridionen, Bindungsart 1036.
 —, Ionenabstand 982.
 —, Molrefraktion 982.
 —, Molvolumen 982.
 Hydridverschiebung u. Refraktionsdaten 981.
 Hydridverschiebungssatz 978ff., 983, 989ff., 1006, 1018, 1036, 1103.
 Hydroxoniumsalze 1068.
- Hydroxylgruppen, Abstand 72.
 Hydroxylverbindungen, Basizität 1055.
- Ideale Flüssigkeit, innere Reibung 239f.
 Idealgitter 862.
 —, innere Oberflächen 800.
 —, Konservierung 861.
 —, nichtreguläre 863.
 —, Verzerrungen 802.
 Idealgitterdiffusion 861ff.
 Idealgitterfestigkeit 889, 891, 894, 906f., 922.
 —, photochemische Messung 906ff.
 — u. technische Kohäsion 918ff.
 — u. Verfestigung 894, 900f.
 Idealgitterkohäsion 897.
 —, Steinsalz 897.
 Idealgittertheorie 796ff.
 Idealgitterverfestigung 900.
 Idealkristall 769, 797, 803, 888ff.
 —, absolut spröder 888ff.
 —, plastischer 889ff.
 —, Schmelzpunkt 804.
 Idealtranslation 890, 892.
 Ilmenitstruktur 1036.
 Impulsvalenz 975.
 Induktionseffekt 39, 51f., 181, 184ff., 194f.
 Inkremente, Verdampfungswärme 1019.
 Innenpotential 1024.
 Innere Oberflächen, Kristalle 798ff., 841, 850, 859f., 864ff.
 — Reibung 202, 220ff., 248.
 — —, Argon 229f.
 — —, Äthan 231.
 — —, Einsteinsche Formel 237.
 — —, Flüssigkeiten 239ff.
 — —, Gasmischungen 233.
 — —, Helium 228ff.
 — —, Lösungen 237f.
 — —, Lösungsmittel 235.
 — —, Luft 228.
 — —, Methan 231.
 — —, Molekülquerschnitt 232.
 — —, Neon 230.
 — —, organische Verbindungen 232.
 — —, Temperaturabhängigkeit 228ff.
 — —, Wasserstoff 228ff.
 — Verdampfung 845.
 Innerer Druck 214, 217.
 Inneres Potential, Metalle 320.
- Inermolekulare Kräfte 9ff., 949.
 Inselgitter 705.
 Integralgleichung, Blochsche 517ff.
 Intensität, relative, der Bandenlinien 92.
 Intensitätskonstante der CH-Bindung 151.
 Interatomare Abstände 263.
 — Kräfte 276ff.
 Interferenzbedingung 510, 511.
 Intermetallische Verbindungen 1010ff.
 — —, Valenzelektronenkonzentration 1012, 1013, 1014.
 Intramolekulare Energie 207.
 Invarianz des Gitters 653.
 Ion, Bau des 928ff.
 —, Beweglichkeit 235.
 —, Deformation 280, 505f., 739.
 —, Deformationsenergie 941.
 —, Deformierbarkeit u. Piezoelektrizität 634, 635.
 — -Dipol-Bindung 1035, 1042.
 —, elektrisches Moment 941.
 —, Elektronenverteilung 20ff.
 —, elektrostatische Energie 219.
 —, Erzeugungsarbeit 966.
 —, Größe 219, 247ff., 931ff., 934ff., 1058ff.
 —, Hydratationswärme 219.
 —, Ladung 928.
 —, Polarisierbarkeit 281, 287, 312, 738, 753, 940ff.
 —, starres 505f., 516.
 —, Wechselwirkung 249, 280f.
 Ionenablösungsenergie, Alkalihalogenide 801.
 —, Halogenide 801.
 —, Idealgitter 800, 801.
 Ionenabstand 982.
 —, Halogenide 1061.
 —, Ionenverbindungen, isostere 996.
 Ionenanlagerung 809.
 Ionenbildungswärme 1061.
 Ionenbindung 276, 279ff., 284ff., 757, 759, 949, 956, 1087f.
 Ionendiffusion 876.
 Ionengase, Lösungswärme 729.
 Ionengitter 4, 242, 268, 275, 279, 284ff., 633, 705f., 949, 1087f.
 —, dreidimensionales 323.
 —, eindimensionales 322, 323.
 Ionengitterkristalle, zweiatomig reguläre 635.

- Ionenleitfähigkeit, Abweichungen vom Ohmschen Gesetz 879.
- , anormale Salze 876f.
- , bipolare 880ff.
- , Spannungsbildung 865, 878, 880, 882f.
- , Halogenide 881.
- , Kristalle 864f., 876ff., 881.
- , Mischkristalle 885ff.
- , normale Salze 875f., 877ff.
- u. plastische Verformung 905, 921.
- , spezifische 876.
- , Steinsalz 881, 921.
- , strukturempfindliche 878ff.
- , strukturunempfindliche 878ff.
- , Temperatugesetz 864ff., 877ff., 886.
- , unipolare 880ff.
- Ionenlösungen, Debye-Hückelsche Theorie 238.
- Ionenmolekül 1031.
- Ionenpotential 945, 1042.
- Ionenradien 219, 247ff., 931ff., 934ff., 1058ff.
- , Alkalionen 934.
- , Halogenionen 934.
- u. periodisches System 934ff.
- Ionenstrahlen 222.
- Ionenszeptibilität 1133f.
- Ionenverbindungen 953, 955ff., 968, 1034f., 1057.
- , Bildungswärme 1074ff.
- , Gitter 1088.
- , isostere Ionenabstände 996.
- , Mischkristalle 1100.
- , Übergang zu Atommolekül 1022ff.
- , — zu diamantartiger Bindung 1026.
- , — zur metallischen Bindung 1026.
- Ionenverschiebung an der Oberfläche 761.
- Ionenwanderung 875.
- , Ablösungsarbeit 886.
- , Kristalle 882.
- , Rekristallisation 922.
- Ionenzustände, zusätzliche 594.
- Ionisierungsarbeit 925, 927, 959f., 962, 1054.
- u. Ordnungszahl 928.
- Ionisierungsspannung 191, 967, 982, 1058, 1069, 1084.
- , Helium 983.
- , Wasserstoff 983.
- Isodimorphie 1106, 1086.
- Isolatoren 317, 429.
- Isolator, Definition 412, 595ff.
- , Durchschlagsmechanismus 321.
- , elektrische Festigkeit 321.
- , Elektronengas, spezifische Wärme 430.
- Isomere Depolarisation 78.
- Stoffe, Wirkungsradius gegen Elektronen 221.
- Isomorphe Ionenreihen 1098, 1103.
- Isomorphes Fortwachsen 811, 818f.
- Isomorphie 1085f., 1094ff., 1101f., 1112.
- , anomale 1110.
- , Atomabstände 1097f.
- isosterer Stoffe 1095.
- Isopolymorphie 1085.
- Isosterie 221, 976ff., 1007, 1012, 1095.
- , Atomabstand 997.
- , Elektronenwirkungsquerschnitt 991.
- Isotherme Gerade, Gesetz der 553.
- Isotopie 798, 1082.
- Isotypie 1085, 1086.
- Jodkohlenstoff, Molekülstruktur 13.
- , Gitterstruktur 11, 13.
- K-Absorption, Atom 305ff.
- , Chrom 301.
- , Eisen 301, 304.
- , Kupfer 301, 304.
- , Nickel 301.
- *Kadmium, Schichtstruktur 827.
- Kadmiumjodidgitter, Energie 748.
- Kadmiumjodidtyp, Schichtgitter 748.
- Kalium, Photoeffekt 471.
- Kaliumaluminiumalaun 11.
- Kaliumchlorat, Gitterstruktur 11.
- Kaliumchlorid, Elektronenverteilung 21.
- Kaliumhexachloroplatinatyp 274.
- Kaliumhydrofluoridtyp 274.
- Kaliumjodid, Deformation des Dipols 47.
- Kalkspat, Doppelbrechung 784, 785.
- , Ramanspektrum 135.
- Kalkspatyp 1093.
- , Gitterzelle 714.
- , Parameter 716.
- , Rhomboederwinkel 715.
- Kalomel, Doppelbrechung 782f.
- , Gitter 782.
- Kalzityp 274, 1093.
- Kalzium, Elektronenverteilung 24.
- Kalziumchloridtyp 274.
- Kalziumfluorid, Elektronendichte 23.
- Kalziumsulfat, Doppelbrechung 782.
- , Gitterstruktur 12.
- Kanalbildung beim Zerreißen 910f.
- Kaolin 1046.
- Karbid, metallische, Stabilität 1015.
- , Paramagnetismus 1016.
- Karbonate, Eigenschwingungen 121f.
- , Doppelbrechung 785.
- , Gitterstruktur 11.
- , Ionen, Wechselwirkung 785.
- , Ramaneffekt 123.
- , Ultrarotreflexion 326.
- Karbonation, Absorptionsbanden 136.
- , Eigenschwingungen 134f.
- , Ramanspektrum 135, 655.
- , Ultrarotabsorption 652, 654.
- , Verdoppelung der Linien 135.
- Karboxylgruppe, Dipolmoment 66.
- Katalysator, Vergiftung 817.
- Katalyse, heterogene 817, 874.
- Kation, künstliche Vergrößerung 1091.
- Kationenwanderung, Steinsalz 883.
- Kautschuk, Molekülanordnung in dünner Schicht 34.
- , Struktur 1048.
- Keimbildung 807ff., 812.
- Keimbildungsarbeit 807ff., 813.
- Keimbildungshäufigkeit 813.
- Keimbildungstheorie 810.
- Keimwachstum 807, 811.
- Kekulé-Modell 129.
- Kerbwirkung v. Kristallrissen 890.
- Kernabstand 101, 176, 277, 282.
- , Gleichgewicht 255.
- , Molekül 90, 255ff., 259ff., 263.
- Kerndrill 156, 157.
- Kernmodell 947.
- Kernrotation 322.
- Kernschwingungsfrequenzen, Kristallgitter 265, 322ff.
- , Moleküle 255, 282ff., 323ff.

* Kadmium s. auch unter C.

- Kernschwingungsfrequenzen, Radikale 326.
 Kernspin 89.
 Kerreffekt 78ff., 84.
 —, Flüssigkeiten 85.
 —, Langevinsche Theorie 79f.
 —, Lundbladsche Theorie 82.
 —, Quantentheorie 83.
 Kerrkonstante 79f., 83, 1021.
 —, Alkohole 86.
 —, Benzolderivate 86.
 —, negativ 81.
 Kettengitter 705.
 Kettenmoleküle, Gitterstruktur 290.
 —, Streuung 267.
 Kettenverbindungen, Gitter 275, 276.
 Kieselsäuretypus 1091f.
 Kobalt, Richtungsabhängigkeit des Ferromagnetismus 613.
 Kobaltkomplexe, magnetisches Verhalten 1042.
 —, Ramaneffekt 1042.
 Kochsalzgitter 1016.
 Kohäsion, allgemeine 750ff.
 —, Glimmer 920.
 — u. Idealgitterfestigkeiten 918ff.
 —, spröder Kristall 919.
 —, Strukturempfindlichkeit 897.
 —, technische 888, 897, 918ff.
 —, Theorie 750ff.
 —, van der Waalsche 750ff.
 Kohäsionsdruck 240.
 Kohäsionsenergie 751, 755f.
 Kohäsionskräfte 182, 586, 707.
 —, Alkalimetalle 619f.
 —, lineare Kette 618f.
 —, Metalle 618ff.
 —, Natrium 619f.
 — u. Nullpunktenergie 754.
 —, räumliche Gitter 619f.
 —, van der Waalsche 677.
 Kohäsionsverminderung durch Kristallausbaufehler 897.
 Kohlenoxyd, Atompolarisation 43.
 —, C—O-Bindung 112.
 —, Elektronenwirkungsquerschnitt 992.
 —, Streuung langsamer Elektronen 25.
 Kohlenoxysulfid, Kraftkonstanten 116.
 —, Ramanspektrum 116.
 —, Ultrarotspektrum 116.
 Kohlensäure, Absorptionsfrequenzen 110.
 —, Abstand C—O 112.
 —, Atombindung 112.
 Kohlensäure, Dipollosigkeit 106.
 —, Eigenschwingung 109.
 —, Elektronenstreuung 26.
 —, Elektronenwirkungsquerschnitt 221, 991, 992.
 —, Elektronenzahlen 110.
 —, Gitterstruktur 11.
 —, Kombinationsfrequenzen 111.
 —, Molekülbau 107, 259.
 —, Moleküldaten 112.
 —, Ramaneffekt 111f.
 —, Röntgenstrahlstreuung 26.
 —, Streuung langsamer Elektronen 25.
 —, Trägheitsmoment 112.
 —, Zerreibungsarbeit 113.
 Kohlensaurer Kalk, Reststrahlen 653.
 Kohlenwasserstoffe, Atompolarisation 45.
 —, Elektronenwirkungsquerschnitt 992, 993.
 —, Oberflächenspannung 35.
 —, Verbrennungswärme 1001
 Kohlenwasserstoffzellen 16.
 Kolloid, Stokessche Formel 237.
 Kolloidabsorption 824.
 —, Steinsalz 849.
 Kolloidabsorptionsspektren 845.
 Kolloidentfärbung 849.
 Kombinationsschwingung 110.
 Komplexbildung 226, 240.
 Komplexe, diamagnetische 1040.
 —, paramagnetische 1040.
 Komplexionen 1037, 1057.
 Komplexionengitter 1087.
 Komplexsubstitution 1040.
 Komplexverbindungen 947, 975, 1037ff., 1044.
 —, diamagnetische 1126.
 —, magnetische Eigenschaften 1040, 1041.
 —, Magnetochemie 1126ff.
 —, Ramaneffekt 1041.
 —, Röntgenabsorption 1041.
 —, Strukturanalyse 1038.
 Kompressibilität 243f., 246f., 760.
 — beim absoluten Nullpunkt 681.
 — u. Abstoßungspotential, Gitter 719ff.
 —, dünne Schichten 30.
 —, Gitter 632, 721.
 —, Kristall 637, 656.
 —, Natrium 620.
 Kondensation, Moleküle an Festkörpern 867.
 Kondensierte Atommoleküle 953.
 Konservierung des Idealgitters 861f.
 Konstanz der Gewichtsverhältnisse, Gesetz der 1, 953.
 Kontakt, elektrischer 446.
 —, —, Austrittsarbeit 450.
 —, —, Einfluß der Bildkraft 450.
 —, —, Ohmsches Gesetz 447f. 450.
 —, —, Spannungsbestandteil 446, 449.
 —, —, Strombestandteil 446, 449f.
 Kontaktdurchlässigkeitskoeffizient 453.
 Kontaktpotential 446, 448.
 — bei großem Abstand 448.
 Kontaktwiderstand 447.
 — bei großem Abstand 451.
 Kontinuumstheorie 776.
 Kontraktion der Oberflächenebene 799.
 Kontrapolarisation 1036, 1064.
 Koordinationsgitter 267ff., 274f., 284f., 287f., 322ff., 705, 717, 748, 909.
 —, heteropolare 746.
 —, Stabilität 733f.
 Koordinationslehre, Werner 1038.
 Koordinationszahl 947, 973, 1038ff., 1087ff.
 Koordinative Sättigung 975.
 Koppelung der Resonatoren 88.
 Koppelungsenergie 88, 754.
 Koppelungskoeffizient 779.
 —, energetischer 360.
 Koppelungskräfte 777.
 Korpuskulartheorie der Materie 1.
 Korrespondierende Zustände, Gesetz der 670, 672.
 Korund, Sauerstoffebene 785.
 Korundgitter, Parameter 716.
 Kossels Theorie der chemischen Bindungen 95.
 Kräfte, chemische 253f.
 —, interatomare 276ff.
 Kraftfeld des Moleküls 7
 Kraftgesetz 95f., 98f., 101f., 207, 209.
 — u. Zustandsgleichung 195.
 Kraftkonstanten 145, 152, 229, 248, 281.
 —, Ammoniak 138.
 —, Azetylen 117.
 —, Formaldehyd 146.
 —, Moleküle, nichtlineare 119.
 —, Moleküle YCX₃ 148.

- Kraftkonstanten, Nitrate 136.
 —, Schwefeldioxyd 133.
 —, Schwefelkohlenstoff 114.
 —, Stickoxydul 115.
 —, Tetrahalogenide 142.
 — pro Valenzstrich 102.
 —, Wasser 132.
 Kreisel, symmetrischer 120.
 —, unsymmetrischer 120, 131, 258.
 Kreisprozeß, Born-Haber-scher 728.
 —, Fajansscher 729.
 Kristall, absolut reiner 798.
 —, Absorption, ultrarote 702ff.
 —, Anlagerung 765.
 —, atomdispers verteilte Fremdatome 824, 832, 838, 852f.
 —, Bestrahlungswirkungen 857f.
 —, Bindung, Art der 949.
 —, Blockstruktur 769.
 —, chemische Reinheit 805.
 —, Dauerzugfestigkeit 898.
 —, Dehnungsfestigkeit 769.
 —, Doppelschichten 635.
 —, Einbau von Fremdatomen 818ff., 827ff., 833f., 843, 851f., 858, 897, 900.
 —, elastische Eigenschaften 730ff.
 —, elastische Verformung 854.
 —, Elastizitätskonstanten 636.
 —, Elastizitätsmodul 637.
 —, Elektronenreflexion 320.
 —, Entfärbung 846.
 —, Farbe 833.
 —, Festigkeit, technische 769f.
 —, flüssiger 36ff., 950.
 —, Gegenspannung 878, 879.
 —, Gleitebenen 769, 894, 905.
 —, Gleitrichtungen 769.
 —, Gleitungsfestigkeit 769.
 —, Gleitvorgänge 893.
 —, Gitterabstand 241ff., 249.
 —, Härte 1112ff.
 —, homöopolarer 249.
 —, idealer und realer 797.
 —, ideal vollkommener 803ff.
 —, Ionenleitung 881f.
 —, Kompressibilität 249, 637.
 —, Lösungsgeschwindigkeit 837.
 —, magnetisches Moment 608.
 —, mechanische Verformung 854.
 —, Molekulartheorie 632, 633.
 —, Mosaikstruktur 769.
 —, Oberfläche 295, 798ff., 817.
 Kristall, Oberflächenenergie 761ff.
 —, optische Eigenschaften 312ff.
 —, optisches Drehvermögen 649.
 —, optische Wellen 776.
 —, Plastizität 854, 889f., 891ff., 895ff.
 —, — u. Lösungsmittelwirkung 901ff.
 —, potentielle Energie 242ff., 627.
 —, Scherungsfestigkeit 769.
 —, Schichtstruktur 821, 827ff.
 —, sekundäre Struktur 770.
 —, Selbstdiffusion 869, 870.
 —, Spaltbarkeit 912.
 —, Sprödigkeit 895ff.
 —, Starkeffekt 613.
 —, Streifung 765.
 —, Streustrahlung 265.
 —, Tragfähigkeit 898.
 —, Umklappung 769.
 —, Verfestigung 770.
 —, Verunreinigungen 805f.
 —, Wärmeleitung 698ff., 701.
 —, Wechselwirkungsenergie 242ff.
 —, Weiterwachsen 764.
 —, Zelle 624.
 —, Zerreißfestigkeit 765ff., 905.
 —, Zerreißzeit 769.
 —, Zustandsgleichung 682ff.
 —, zweidimensionaler 825.
 Kristallabbau, tangentialer 837.
 Kristallauflösung 837.
 Kristallausscheidungen, mikroskopische 835.
 Kristallbau, Methoden der Erforschung 948.
 Kristallbaufehler 769, 798ff., 807ff., 819, 823, 825, 836, 859f.
 —, Beeinflußbarkeit 853ff.
 —, chemische 806, 818, 820, 825.
 — u. Diffusionsvorgänge 854ff., 857, 864ff., 870, 872ff., 892f., 921f.
 — u. Elastizitätsgrenze 905.
 —, Entstehung 807ff., 812ff., 816ff.
 —, gestörte Gitterschwingungen 853.
 — u. Gitterkräfte 813f., 825, 919f.
 — u. Gleitebenenbildung 892ff., 898, 905ff., 909, 914.
 — als Griffithsche Risse 890f., 894.
 Kristallbauiehler, Herabsetzung von Ablösungsarbeiten 892f., 906f.
 —, Konzentration im Kristall 806, 840f., 848, 853, 885, 887.
 —, Lichtabsorption 838ff., 887.
 —, lichtelektrische Eigenschaften 839ff., 845ff., 850, 887, 905f.
 —, photochemische Vorgänge 840ff.
 — u. plastische Verformung 893, 905f.
 —, primäre 826.
 —, räumliche Anordnung 813, 820, 826ff., 834ff., 905ff.
 —, sekundäre 826.
 —, sichtbare 826.
 —, Sichtbarmachung 834ff., 838ff., 842ff., 905ff.
 —, Spannungssteigerung 890ff., 906f., 921f.
 —, Temperaturbeständigkeit 854ff., 921f.
 —, unsichtbarer 838ff.
 Kristallbildung aus Schmelze 815.
 Kristallchemie 1085.
 — u. Atombau 1085ff.
 Kristallchemische Begriffe 1086.
 — Verwandtschaft 1096.
 Kristalleigenschaften, strukturempfindliche 795ff.
 Kristalleinschlüsse 833, 836.
 Kristallerholung 816, 854, 920ff.
 Kristallfärbung, additive 842ff.
 — durch Mutterlaugeneinschlüsse 822.
 —, subtraktive 842ff.
 Kristallgitter 10ff., 265, 267, 284.
 — u. Bindungsart 1088.
 — u. Diffusion 861ff.
 — der Elemente 268, 272, 284.
 —, Festigkeit 888ff.
 —, Geometrie der 624ff.
 —, Grenzfrequenzen 324.
 —, ideal homogenes 797.
 —, Infrarotabsorption 324.
 —, Metalle 268, 272, 284.
 —, Nichtmetalle 268, 284.
 —, Sekundärstruktur 907.
 —, Temperaturbewegung 317.
 —, Verbindungen AB 994f., 1090.
 —, — AB₂ 1092.
 —, —, organische 275f., 290.
 —, —, polare 269f., 272ff., 284ff.

- Kristallisation 182.
 —, Ziehen aus der Schmelze 816.
 Kristallisationsbedingungen 858.
 Kristallisationsvermögen des Moleküls 752.
 Kristallkeime, Überhitzbarkeit 816.
 Kristallkohäsion 915.
 Kristallographie, chemische 1085.
 Kristallographische Abgleitung 916.
 Kristalloptik 658ff.
 Kristallphosphore 822f., 852f., 909.
 Kristallphysik 623.
 Kristallstruktur u. Atombau 1088.
 Kristalltracht 761ff., 820.
 —, Beeinflussung 820ff.
 Kristallumwandlung 827.
 Kristallverformung, makroskopische 910.
 Kristallwachstum 704, 764f., 807f., 820, 825, 860, 1102.
 — unter Druck 812.
 —, Ebenen 812f., 819ff., 860, 913f.
 —, Einfluß der Kristallisationsbedingungen 812ff., 858f.
 —, Geschwindigkeit 810, 812, 822, 914.
 —, —, Beeinflussung durch Zusätze 822.
 —, —, Ebenen geringster 914.
 —, Gleichgewicht 812, 820.
 —, ideales 807ff.
 —, langsames 814.
 — u. Lösungsmittel 822.
 —, normales 818.
 —, reales 812ff., 816ff., 920.
 — durch Rekristallisation 816.
 — aus Schmelze 815.
 —, sektorenweiser Einbau von Fremdatomen 822f.
 —, Steinsalz 809, 810.
 —, Wachstumsebenen 812, 913f.
 Kristallzerstörung durch Strahlung 858.
 Kritische Frequenz, Metallabsorption 581.
 Kritischer Druck 165.
 — Punkt, Molekularrefraktion 158.
 Kritisches Volumen 165.
 Kritische Temperatur 165.
 Kronigsches Potentialfeld 382, 384f.
 Krypton, Streuung langsamer Elektronen 25.
- Krypton, Struktur 248.
 Kubisches Gitter 268, 403.
 — —, flächenzentriertes 268.
 — —, körperzentriertes 268.
 Kugelpackung 207, 214.
 —, dichteste 215.
 —, hexagonal dichteste 268, 272, 815.
 —, Raumerfüllung 205f.
 —, verwackelte 815.
 Kugelwachstumsversuch 811.
 Kupfer, Absorptionsprodukt 460.
 —, Elektronenenergiebänder 413.
 —, Elektronenverteilung 24.
 —, Infrarotkonstanten 319.
 —, K-Absorption 301, 304.
 —, optische Konstanten 583.
 —, spezifische Wärme 677.
 Kupferoxydul, Leitfähigkeit 887, 888.
 Kuprittyp 226, 270.
 K-Zustand 307—309.
- Ladungsdichte der Ionen 742.
 Ladungsstrom 865.
 Ladungsverteilung, Fermi 417.
 —, Fourierkoeffizient 423.
 Lange Ketten 14, 27.
 — —, Beweglichkeit 239.
 — —, Depolarisation 78.
 — —, ideale Entkoppelung 63.
 — —, innere Reibung 231.
 Langevinsches Molekül 75.
 Langevinsche Theorie d. Magnetismus 1119.
 Lanthanidenkontraktion 936, 937.
 Larmorpräzession 159, 161, 478.
 Legierung 548ff., 1107.
 —, elektrischer Widerstand 548ff., 552ff.
 —, magnetisches Verhalten 1135.
 —, Magnetochemie 1134ff.
 —, Valenzelektronenkonzentration 1011.
 —, Wärmewiderstand 552.
 —, Zusatzwiderstände 552.
 Leitfähigkeit bei Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht 538f.
 —, Alkalihalogenidkristall 885.
 —, Alkalimetalle 524.
 —, Blochsche Theorie 318.
 —, Drudesche Theorie 333, 354, 356.
 —, Edelmetalle 524.
 —, elektrische 352, 499ff.
- Leitfähigkeit im festen Zustand 1023.
 —, geschmolzene Salze 957.
 —, Halbleiter 558ff.
 —, Kristalle 313, 319.
 —, Kupferoxydul 887f.
 —, lichtelektrische 839, 842.
 — u. Magnetisierung 617.
 —, Metalle 317, 527.
 —, —, Blochsche Theorie 539.
 —, Oxyde 888.
 —, Schmelzen 1023.
 —, Temperaturabhängigkeit 517, 523, 526ff., 530ff., 534.
 —, Theorie 499ff., 595.
 —, thermische 333, 352.
 —, wahre 879.
 —, wellenmechanische Theorie 552.
 —, zusätzliche Ionenzustände 594.
 Leitfähigkeitsformel, Metalle 521.
 Leitfähigkeitskonstanten, anormale Salze 877.
 —, normale Salze 885.
 Leitung, elektrische 353f.
 Leitungselektronen 284, 316, 411.
 —, Anzahl 412.
 —, Diamagnetismus 475, 477.
 —, Ferromagnetismus 485.
 —, Geschwindigkeit 409.
 — bei Gitterschwingung 506.
 —, Paramagnetismus 475.
 Lenardphosphore 853.
 —, Druckzerstörung 909.
 Leuchtelektron 405f.
 Lichtelektrische Leitung 839f., 842, 846.
 — —, Diamant 839f.
 — —, Erregung 841.
 — —, Kristalle 839ff., 846ff., 850, 852.
 —, Rekombinationsvorgänge 851.
 —, Zusatzleitvermögen 887.
 Lichtelektrischer Effekt s. Photoeffekt.
 Lichtempfindlichkeit, Silberhalogenide 850.
 —, wellenmechanische Theorie 849, 851.
 Lichtstreuung, Molekularstruktur 74.
 Lindemannsche Formel 244f., 657.
 Lineare Kette 604ff.
 — —, nicht ferromagnetisch 610f.
 — —, Kohäsionskräfte 618f.
 — —, Spinwellen 601ff.
 — —, Zerreibfestigkeit 767.

- Linien, Brillouinsche 388.
 Lithophile Elemente 1116, 1117.
 Lithium, Austauschintegral 593.
 —, Elektronenverteilung 24.
 Lithiumfluorid, Elektronendichte 23.
 Lithiumsalze, Born-Landésche Theorie 103.
 Lithiumtyp 626.
 Lockerstellen 841.
 Lockerung der Elektronenhülle 945.
 Lorentzkraft 75, 82, 560ff., 780.
 Löslichkeit 1050ff., 1061, 1080ff.
 —, Alkalihalogenide 1052.
 — u. Deformation 1068.
 — u. Ionenbau 1081.
 — u. Ionenladung 1081.
 —, Modellstrukturen 1100.
 Lösungen, Bindung, Art der 950.
 —, Streustrahlung 264.
 Lösungsmittel, Beweglichkeitsbeeinflussung 235.
 —, Eindringen in Kristall 857.
 — u. Kristallwachstum 822.
 Lösungsmitelein Schlüsse 822.
 Lösungswärme 217f., 1002, 1050, 1068.
 —, Alkalihalogenide 1052.
 — dissoziierender Stoffe 1051.
 —, dünne Schichten 30.
 —, Ionen 730.
 —, Ionengase 729.
 —, Kationen 730.
 — unvollständig dissoziierender Stoffe 1054.
 Lösungswirkung im Kristallinnern 837.
 Lückenbausteine 862.
 Lückenbildung, thermische 802, 862.
 Lückenbildungsarbeit 800ff.
 Lückenfehlkristall 798, 800, 813, 816.
 Lückenwanderung 862, 884.
 Ludwig-Soret-Effekt, feste Ionenleiter 875.
 Luft, innere Reibung 228.
 Lumineszenz 855.
 Luteokomplex 1042.
 Madelungsche Formel 656f.
 — Konstante 244f., 708, 958.
 — Methode des Gitterpotential, Berechnung 709.
 Magnesium, Elektronenverteilung 20, 22.
 Magnesiumoxyd, Elektronendichte 22.
 Magnetische Eigenschaften u. Fremdatome 829f.
 — Sättigung 616.
 — Widerstandsänderung 366ff., 566ff.
 — —, Anisotropiekonstante für Metalle 569.
 — —, formale Theorie für schwache Felder 567.
 — — bei freien Elektronen 566, 567.
 — — bei gebundenen Elektronen 567.
 — —, Sättigungswert 367, 572.
 — — bei starken Feldern 571ff.
 — —, Temperaturabhängigkeit 568ff., 573.
 Magnetischer Verschiebungssatz 1122.
 — Widerstand, kubische Kristalle 568.
 Magnetisches Moment 481.
 — —, Ionen 1124.
 — —, Kristall 608.
 — —, Metalle 1131.
 — —, und Metallstruktur 610.
 — —, nichtkomplexe Verbindungen 1122.
 — —, Sauerstoff 1132.
 — —, seltene Erden 1123.
 — —, Stickoxyd 1131f.
 — —, Übergangionen 1124f.
 — —, Verbindungen der Übergangselemente 1127, 1128.
 — —, Wismut 1134.
 Magnetisierung, Richtungsabhängigkeit 616.
 —, wahre 617.
 Magnetisierungsenergie, kubische Kristalle 614.
 Magnetisierungskurve, ferromagnetischer Einkristall 614ff., 671.
 Magnetisierungsrichtung, Drehung 618.
 Magnetismus, Elementarquantum 1120.
 —, seltene Erden 1125.
 Magnetochemie u. Atombau 1119ff.
 —, Komplexverbindungen 1126ff.
 —, Legierungen 1134ff.
 —, Metalle 1134.
 Magneton 477, 614, 1120f.
 Magnetonenzahl, komplexe 1040.
 —, seltene Erden 331.
 Magnetostriktion 573.
 Massenfaktor 98.
 Matthiessensche Regel 553ff.
- Mathiesche Differentialgleichung 385.
 Maximalvalenzzahl 954, 955.
 Maxwell'sche Verteilungsfunktion als Grenzfall der Fermischen 343.
 Mercurijodidtyp 274.
 Merichinoide Verbindungen, Farbe 1065.
 Mesoform, Dipolmoment 64.
 Mesomorphe Zustände 37.
 Metall, Atombildungsarbeit 1073.
 —, Diamagnetismus 1134.
 —, Durchlässigkeit für Ultrarot 584.
 —, Elektronenaustritt 443.
 —, Elektronentheorie 1008.
 —, Elektronenwolke 418.
 —, Energie im Magnetfeld 487ff.
 — erster Art 1009.
 —, Gitter 1009.
 —, homöopolare Bindung 284.
 —, inneres Potential 320.
 —, Kohäsionskräfte 618ff.
 —, Lichtabsorption 454ff.
 —, Magnetochemie 1134.
 —, Normalpotential 1083.
 —, optische Konstanten 583.
 —, Oszillatorstärke 584.
 —, Paramagnetismus 475, 1135.
 —, Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit 532.
 —, Zusammenhalt 251.
 — zweiter Art 1009.
 Metallatome, Radius 240.
 Metallagerungen, Strukturproblem 1011.
 Metalleinkristalle, Gleitung 836.
 Metallelektron, Eigenfunktion 405, 407.
 —, Impuls 384.
 —, Quantenzustand 395.
 Metallgitter 705.
 —, Potential 414ff.
 Metallion starrer Körper 505, 506.
 Metallische Bindung 949, 1035, 1070, 1087f.
 — —, Übergang zum Atomolekül 1026.
 — —, — zur Ionenverbindung 1026.
 — Einlagerungsverbindung 1014, 1015.
 — Elemente, Einteilung 1009.
 — Phasen mit Metalloidalatomen 1014ff.
 Metallischer Zustand 1008.
 Metallkarbonyle, Magnetismus 1129.

- Metallkristall, Gitterstruktur 249f.
 —, Kraftkonstanten 250.
 —, Strömungsenergie 251.
 Metallmodell, zweidimensionales 420.
 Metallmolekül, Radius 236.
 Metallogene Elemente 1116.
 Metalloide Atomvolumen 1071f.
 Metallsol im Kristall 845.
 Metallultramikronen 845.
 Metallverbindungen 1008ff.
 —, elektrischer Widerstand 553.
 Metasilikate 1046.
 Metaverbindungen, Dipolmomente 53.
 Methan, Atompolarisation 43.
 —, Depolarisation 139.
 —, Dipolmoment 140.
 —, Elektronen, Wirkungsradius 221.
 —, Gitter 275.
 —, innere Reibung 231.
 —, Molekülbau 139, 259.
 —, Molekülmodell 1032.
 —, Ramanspektrum 140.
 —, Resonanzeffekt 140.
 —, Rotationsschwingung 140.
 —, Spektrum 139, 140.
 —, Trägheitsmoment 139, 140.
 —, Ultrarotbanden 140.
 —, van der Waalsche Druckkonstante 278.
 Methylchlorid, Dipolmoment 51, 147.
 —, Induktionseffekt 42.
 Methylchlorid, Elektronenstreuung 26, 27.
 —, Röntgenstrahlstreuung 26.
 Methylgruppen, Wechselwirkungsenergie 68.
 Methylhalogenide, Eigenschwingungen 148, 149.
 —, Ramanspektrum 148, 149.
 —, ultrarotes Absorptionsspektrum 147.
 Methylverbindungen, Dipolmoment 51.
 Mikrokristalline Stoffe 950.
 Mikrozerstörung 819.
 Mischbarkeit 1099.
 Mischbarkeitsgrenze 828.
 Mischkristalle 818, 824f., 862f., 885f., 888, 921, 1061, 1094, 1096, 1101, 1106f., 1112.
 —, anomale 819, 1110ff.
 —, Atomanordnung 1106.
 —, diamantartige Stoffe 1100.
 —, durch Diffusion 868.
 —, echter Metalle 1010.
 Mischkristalle, elektrischer Widerstand 551.
 —, Entmischung 863.
 —, Entmischungstemperatur 1101.
 — u. Gefrierpunktsanomalie 1103.
 —, Homogenisierung 855.
 —, innerer Aufbau 1102.
 —, Ionenleitung 885ff.
 —, Ionenverbindungen 1100.
 —, Ludwig-Soret-Effekt 875.
 —, organische 1105.
 —, Resistenzgrenzen 1106, 1107.
 —, Zerfall beim 0-Punkt 1101.
 Mischkristallbildung 143, 818f., 824, 827, 1099.
 —, anomale 1085, 1086.
 — bei Atombindung 1103f.
 —, innere 1110.
 — u. Ionengröße 1097.
 — Mo und W 873.
 Mischkristallgitter 862f.
 Mitfällung 824.
 Modell von Heisenberg 585.
 — von Kronig 379ff.
 —, lineares 384ff.
 — von London-Heitler 585.
 Modellstrukturen 1099.
 —, Brechungsindex 1100.
 —, Dichte 1100.
 —, Gitterkonstante 1100.
 —, Gittertypus 1100.
 —, Härte 1100.
 —, Löslichkeit 1100.
 —, Schmelzpunkt 1100.
 —, Valenzzahlen 1100.
 Mol, freie Energie 208.
 Molare Suszeptibilität, Sauerstoff 1132.
 Molekül, abgesättigtes, Siedepunkte 1018.
 —, Abschirmung 211.
 —, Abstände 982.
 —, Abstoßungskräfte 7, 225.
 —, Anziehungskräfte 162f., 168.
 —, assoziiertes 1020ff.
 —, Bau, Methoden der Erforschung 948.
 —, — u. Rotationsspektrum 106.
 —, — u. Ultrarotspektrum 89.
 —, Begriff 1, 254, 705, 949, 957.
 —, chemisch 4.
 —, Daten 99f.
 —, Deckungssphäre 162.
 —, Deformation 258.
 —, Depolarisation 77.
 —, Dimensionen 213f.
 —, dipolares 45, 1031.
 Molekül, Direktionskraft der Kerne 99, 100.
 —, Dissoziationsenergie 255.
 —, Drehbarkeit 267.
 —, Eigenvolumen 162.
 —, Elektronenwellen im 307.
 —, in Flüssigkeiten 3.
 —, Form ABA 107ff.
 —, — H_2 979.
 —, — XY 749.
 —, — XYX 259.
 —, — X_2Y 749.
 —, — XY_2 749.
 —, — YCX_2 148.
 —, — YCX_3 148.
 —, — ZYX_3 146.
 —, Freiheitsgrade 257.
 —, gegenseitige Ablenkung 224.
 —, — Anziehung 167.
 —, — Einwirkung 2.
 —, geradlinig mehratomig 105ff.
 —, Gesamtenergie 257.
 —, Gesamtvolumen 207.
 —, Gitterenergie 285.
 —, harte Kugel 241.
 —, innere Energie 207.
 —, — Schwingungen 107.
 —, intermolekulare Schwingung 740.
 —, isoliertes 255.
 —, isosteres 976f.
 —, Kernabstand 99f., 256ff., 262f., 310.
 —, Kraftfeldzentrum 6f.
 —, Kraftgesetz 207.
 —, lineares 257.
 —, mehratomiges, Raman-effekt 123.
 —, mittlerer Querschnitt 232.
 —, nichtlineares 118ff., 257ff.
 —, organisches 14, 1056.
 —, —, Bau u. Spektrum 149ff.
 —, —, Form u. Größe 985.
 —, —, Molekülstruktur 13.
 —, polares 1031.
 —, Polarisierbarkeit 75f., 84.
 —, Potentialkurven 98f.
 —, potentielle Energie 207, 210.
 —, Radius 7, 44, 235, 238.
 —, Röntgen- u. Elektronenstreuung 262.
 —, Rotationsenergie 257ff.
 —, Schwarmbildung 163f.
 —, Schwingungsenergie 257.
 —, Schwingungsfrequenzen 257, 259.
 —, Stabilität 745ff.
 —, starrer Körper 6, 162.
 —, Struktur 9ff.

- Molekül, Symmetrie 217.
 —, Symmetriezahl 155.
 —, Trägheitsmoment 69, 99ff., 257f.
 —, Translationsenergie 257f.
 —, verdünnte Lösungen 3.
 —, wahre Größe 225.
 —, Wechselwirkungsenergie 750.
 —, Wirkungssphäre 163, 226.
 —, zweiatomiges 90ff., 100.
 Molekülabstände, Halogenwasserstoffe 982.
 Molekularattraktion 195.
 Molekulare Suszeptibilität 160f.
 Molekulargewicht 237.
 Molekularpolarisation 38f., 185.
 —, Temperaturabhängigkeit 42.
 Molekularrefraktion 38, 157ff., 328, 941.
 —, Additivitätsgesetz 159.
 —, Helium 158, 983.
 —, kritischer Punkt 158.
 —, organischer Moleküle 159.
 —, Wasserstoff 158, 983.
 Molekularstrahlen 223f., 226.
 —, Ablenkung 44.
 Molekulartheorie der Elastizität 632.
 Molekularvolumen 157, 203, 205.
 Molekülbildung 256.
 Moleküleigenfunktionen 588.
 Molekülform u. innere Reibung 230.
 Molekülformen, spezielle 71.
 Molekülgitter 6, 272ff., 288, 738, 747f., 949, 1091f., 1087f.
 —, Eigenschwingungen 326.
 —, Stabilität 749.
 —, Verdampfungswärme 193.
 Molekülketten 1020.
 Molekülrotation in Kristallgittern 326f.
 Molekülschichten 1020.
 Molekülstruktur u. Anisotropien 75.
 —, Lichtstreuung 74.
 Molekülverbindungen 4.
 —, organische 1020ff.
 Molekülvolumen 203, 206.
 Molkohäsion 1020.
 Molrefraktion 328, 740f., 982.
 —, Additivität 152.
 —, Elektrolytlösungen 1066ff.
 —, Halogenionen 943.
 —, Konzentrationsabhängigkeit 1067.
 — u. Ordnungszahl 942, 943.
 — u. Systematik der Atomoleküle 987.
 Molrefraktion, Verbindungen 943f.
 Molvolumen 212, 708, 982.
 Molybdänselenidtyp, Schichtgitter 748.
 Molybdenidtyp 274.
 Moment, elektrisches, Kristallzelle 633.
 Monochloride, organische Dipolmomente 48f.
 Monomolekulare Schichten 28f., 267, 275.
 Monosubstitution 47.
 Morphotrope Übergänge bei Verbindungen 1091.
 Morphotropie 1085f., 1088f.
 Morphotropische Ähnlichkeit 983, 1103.
 Mosaik, Einkristalle 812f.
 Mosaikblöcke 832.
 Mosaikfehler 832.
 Mosaikkristall 813, 831ff.
 Mosaikstruktur 765ff., 769, 831f., 859.
 Multiple Proportionen, Gesetz der 1, 4, 953.
 Multiplettaufspaltung des freien Ions 331.
 Muskovit, Ionenanordnung 1108.
 Mutterlaugeneinschlüsse 822.
 Myristinsäure, gedehnter Zustand 36.
 Naphthalin, Molekülstruktur 14.
 Natrium, Austauschintegral 405.
 —, Bindungsenergie 619.
 —, Gitterabstand 620.
 —, Kohäsionskräfte 619f.
 —, Kompressibilität 620.
 —, Sublimationswärme 620.
 Natriumchlorattyp 274, 665.
 Natriumchlorid, Aufbau-schema 1023.
 —, Elektronenverteilung 21ff.
 —, Gelbfärbung 322.
 —, spezifische Wärme 674.
 —, Ultrarotabsorption 702, 703.
 —, Wärmeleitfähigkeit 547.
 Natriumchloridtyp 734f.
 Natriumfluorid, Elektronendichte 23.
 Natriumhydrofluoridtyp 274.
 Nebenvalenzen 5, 1020, 1037.
 Neigung adsorbierter Ketten 33.
 Nemetischer Zustand 38.
 Neon, Elektronenverteilung 20, 21.
 —, Innere Reibung 230.
 —, Streuung langsamer Elektronen 25.
 Nernstsches Theorem 358, 361, 961.
 Netzebene, Brillouinsche 387, 388, 390, 391, 392, 394, 408.
 Neutrale Gebilde, Potential 170ff.
 — —, Wechselwirkung 173ff.
 Neutralgitter 705.
 Neutralkuben 958.
 Nichtisomorphe Fremdatome 820.
 Nichtlineare Moleküle, Aufbau 119, 120.
 — —, Eigenschwingungen 118.
 — —, Quantentheorie 120.
 — —, Rotationsfeinstruktur 118.
 — —, Valenzkrafttheorie 118.
 Nichtpolare Bindung 750, 968.
 Nickel, Absorptionsprodukt 460.
 —, Elektronenreflexion 492, 497.
 —, K-Absorption 301.
 —, Röntgenabsorption 303.
 Nickelarsenidtyp 737.
 Nitrate, Eigenschwingungen 136.
 —, Kraftkonstante 136.
 Nitride, metallische, Stabilität 1014f.
 —, Paramagnetismus 1016.
 Normale und anormale Salze 875ff.
 Normalpotential 1058.
 — u. Bildungswärme 1084.
 —, Gang des 1083ff.
 Normalspannungsgesetz 891, 918f.
 Normalstoffe 186, 207.
 Nullpunktenergie 187, 246, 252.
 Oberbanden, Intensität 94.
 Oberflächen, innere 864.
 —, Kristalle 833.
 Oberflächenbausteine 798.
 Oberflächendiffusion 805, 866ff.
 Oberflächenenergie 168, 211, 213f., 216, 799.
 — u. Adsorption 903.
 —, Edelgase 216f.
 —, Ferromagnetismus 615f.
 —, Flußpatgitter 769.
 — v. Gasen 217.
 —, Gitter 799.
 —, Kristall 761ff., 765.
 —, spezifische 761.
 —, Steinsalztyp 769.
 — verschiedener Netzebenen 763.

- Oberflächenenergie u. Zerrei-
 arbeit 889.
 —, Zinkblende 769.
 Oberflächenhäutchen 27, 30.
 Oberflchenniveaus, Elektro-
 nen in Kristallen 295.
 Oberflächenpotentiale 35ff.
 Oberflächenrisse, Kristalle
 800, 910ff.
 Oberflächenschichten, Stabi-
 litt 800.
 Oberflächenspannung 169,
 186, 211, 215.
 —, Alkohole 35.
 — zwischen gesättigten L-
 sungen 35.
 —, Kohlenwasserstoffe 35.
 —, organische Chloride 35.
 —, organische Säuren 35.
 —, tangentele 799f.
 —, Wasser bei Anwesenheit
 von Fett 28f.
 Oberflchenberdeckungen
 241.
 Oberflächenwanderung,
 Fremdmoleküle 867.
 Obergitter 803.
 odd molecules 1130.
 Oktaederform der Moleküle
 oder Ionen 12.
 Oktaedersymmetrie 172.
 Oktaedertranslation 912.
 Oktettrefraktionen 983.
 Oktetttheorie 973ff.
 Öle, oberste Molekülschichten
 15.
 Optisch einachsiger Kristall
 662.
 — zweiachsiger Kristall 662.
 Optische Achsen 662.
 — Aktivität 86f., 661, 664ff.,
 786.
 — —, Absorptionsbanden
 88.
 — — u. chemische Konsti-
 tution 668.
 — — u. Dipolmoment 64f.
 — —, Natriumchlorat 665.
 — Dielektrizitätskonstante
 660.
 — Eigenschaften der Kri-
 stalle 312ff.
 — — der Metalle 347f.
 Optischer Zweig 323f.
 Organische Moleklarverbin-
 dungen 1020ff.
 — Moleküle, Form und
 Größe 985.
 — —, Molekülstruktur 13.
 — Radikale als Ionen 983.
 — Säuren, Gitter 275, 276.
 Orientierte Ausscheidung
 1107ff., 1110.
 — —, Alkalihalogenide 1108,
 1109.
 Orientierte Ausscheidung,
 Gitterhnlichkeit als Be-
 dingung 1109.
 — —, Glimmer 1108.
 Orientierungsfehler 813, 831f.
 ortho-Dihalogenbenzole, Di-
 polmomente 57.
 Orthoklas 1047.
 Orthosilikate, Struktur
 1045f.
 Orthoverbindungen, Dipol-
 momente 53.
 Osmose 1052.
 Ostwaldsches Verdünnungs-
 gesetz 1049.
 Oszillation, Übergang zur Ro-
 tation 327.
 Oszillator, anharmonischer
 683.
 —, Eigenfrequenz 314f.
 —, Koppelung 153.
 —, Stärke 314, 319, 376ff.,
 409f., 582.
 —, Stärke, Summensatz 376f.,
 408ff.
 Oxalylchlorid, Elektronen-
 streuung 27.
 Oxydation 874.
 Oxyde, Leitvermögen 888.
 Oxydschichten, monomole-
 kulare 28.
 Paraffine, Elektronenwir-
 kungsquerschnitt 992.
 —, Elementarzellen 14ff.
 Parakristalline Stoffe 950.
 Parallelverwachsung 1107ff.
 Paramagnetische Komplexe
 1040.
 — Salze 330.
 — Suszeptibilität 331.
 Paramagnetismus 483, 1062,
 1119, 1121, 1130, 1135.
 —, Alkalimetalle 1135.
 —, Karbide 1016.
 —, Leitungselektronen 475.
 —, Metalle 475, 1135.
 —, Nitride 1016.
 —, Parallelstellung des Spins
 486.
 —, Paulischer 483.
 —, Sauerstoff 1131.
 —, seltene Erden 1122ff.,
 1135.
 —, Stickoxyd 1131.
 —, temperaturabhängiger
 335, 597, 1134f.
 —, temperaturunabhängiger
 473ff., 476f.
 —, Übergangsmetalle 1135.
 —, Verbindungen der über-
 gangselemente 1122ff.
 Paraverbindungen, Dipolmo-
 mente 53.
 Pasteurs Gesetz 1088.
 Pauliprinzip 9, 178, 314, 334,
 353, 509, 515, 559, 588.
 Peierlscher Umklappprozeß
 536ff.
 Peltiereffekt 361f.
 Pentan, Elektronenstreuung
 27.
 Perchlorate, Ramanspektrum
 143.
 Periodisches System 925.
 — — u. Elektronenvertei-
 lung 929, 930.
 — — u. Ionenradien 934ff.
 Permutoide Reaktion 1048.
 Perowskitstruktur 1091, 1093.
 Petrogene Elemente 1116.
 Pflasterstruktur 835.
 Phasenbeziehungen 173, 175.
 Phasengeschwindigkeit 375.
 Phasenkomponenten der Git-
 terwellen 649.
 Phasenraum 335.
 Phasenvernderung, irrever-
 sible Vorgänge 704.
 Phasenvolumen 335.
 Phenol, Dipolmoment 62.
 —, Molekülanordnung in dn-
 ner Schicht 34.
 Phenolverbindungen, Mole-
 klanordnung in dünner
 Schicht 34.
 Phosgen, Eigenschwingung
 145.
 Phosphore 316ff., 853.
 —, Absorptionsmaxima 316.
 Phosphoreszenz 316, 851ff.
 —, Fremdbausteine 826.
 —, seltene Erden 853.
 Phosphoreszenzspektrum 852.
 Phosphoreszenzzentren 853.
 Photochemische Ausschei-
 dungen 836.
 — Effekte 840ff.
 — Eigenschaften, Kristalle
 840ff., 905f.
 — —, wellenmechanische
 Theorie 849ff.
 — Elastizitätsgrenze 906.
 — Färbung, Halogenabgabe
 851.
 — Reaktionsprodukte 842.
 Photoeffekt 467ff., 472.
 —, Abklingen der Lichtwelle
 471, 472.
 —, Alkalihalogenide 840.
 —, äußerer 840.
 —, Einsteinsches Gesetz 352.
 —, Elektronenausbeute 470f.
 —, Kalium 471.
 —, langwellige Grenze 467f.
 —, Lichtabsorptionstheorie
 471f.
 — an Metalloberfläche 468.
 — bei polarisiertem Licht
 469.

- Photoeffekt, Temperaturabhängigkeit 473.
 —, Ultraviolettgrenze 472.
 Photoelastizität 784.
 Photoelektronen, Energieverteilung 471.
 Photostrom 321.
 Piezoelektrischer Effekt, Zinkblende 272.
 — Konstante u. Polarisierbarkeit 760.
 Piezoelektrizität 71, 633, 997.
 Piezooptische Maximalspannung 907.
 Plagioklasreihe 1103.
 Planck-Boschesche Verteilung 518.
 Plastische Verformung 829, 832, 854, 871.
 — —, Steinsalz 899, 906.
 — —, Zwillingsbildung 894f.
 Plastischer Idealkristall 889ff.
 — Realkristall 891f.
 Plastisches Gleiten, Idealkristall 889.
 Plastizität und Ablösungsnachwirkung, Steinsalz 902.
 —, Diamant 895.
 —, Kristall 889f., 891ff., 895ff.
 — und Lösungsmittelwirkung 901f.
 —, Metalle 895.
 —, Quarz 895.
 —, Steigerung durch Lösungsmittelwirkung 901ff.
 —, Steinsalz 895f., 903.
 —, Strukturempfindlichkeit 903.
 —, Temperaturabhängigkeit 895.
 Platin, Elektronenverteilung 24.
 Plätzetausch im Gitter 862, 863.
 Polare Bindung 705, 750, 955, 1022.
 — Moleküle, Gestalt 282.
 — Zustände 252, 593.
 — — u. Strom 594f.
 Polarer Effekt 81.
 Polarisation, dielektrische 39.
 — der Elektronenhüllen 939ff.
 — u. Energieerniedrigung 325.
 —, innere 327.
 —, materielle 865.
 —, statische 43.
 —, Zentralion 759.
 Polarisationsebene, magnetische Drehung 317.
 Polarisationsfaktor b. Strukturanalyse 10.
 Polarisationspotential, Metallinneres 415.
 —, statistischer Ansatz 416.
 Polarisierbarkeit 40, 82, 187, 185, 191, 193, 248, 651, 740.
 — und Dipole 743.
 —, Edelgase 328.
 — d. Ions 98, 280, 327f., 738f., 740ff., 744, 748, 753, 781, 940ff., 943ff.
 —, Lage der größten 85.
 —, Molekül 75, 84.
 —, Molekülbau 742.
 —, physikalische Eigenschaften 759ff.
 —, Wasserstoffhalogenide 752.
 — zweiatomiger Moleküle 105.
 — zweier Atome 76.
 Polarisierbarkeitstensor 651.
 Polierte Kristalloberfläche 833.
 Polyanionige Salze 1014.
 Polymere Isomorphie 1085, 1086.
 Polymorphe Umwandlung 836.
 Polymorphie 1085f.
 — u. Atombau 1093f.
 Potential, Abstoßungskräfte im Molekül 67.
 —, Dipol 171.
 —, ebenes Netz 710.
 —, elektrolytisches 218.
 —, erregendes 417, 712.
 —, Fourierkoeffizienten 421.
 —, inneres von Kristallen 320.
 —, Metall 417.
 —, Metallrand 418ff., 432ff., 437.
 — neutraler Gebilde 170ff.
 —, Punktreihe 709.
 Potentialdifferenz an Kontaktpunkten 446.
 Potentialfeld, äußeres 289.
 Potentialkonstanten, Gase 203.
 Potentialschwelle, Durchlässigkeit 440.
 Potentielle Energie, H-Kern 283.
 — —, Gas 164.
 Potenzgesetz 8, 95, 103, 181, 199, 202f., 112, 225ff., 242f.
 Poyntingscher Energiestrom 457.
 Prädissoziationsgrenze 999.
 Primäre Gitterstruktur 803.
 Proteine, Molekülanordnung in dünner Schicht 34.
 Protone, Wirkungsquerschnitt gegen 222.
 Protonenaffinität 978.
 Pseudoatom 981f., 984, 1087.
 —, Einordnung in das Periodische System 985.
 Pseudoedelgase, Elektronen-Wirkungsquerschnitt 989.
 Pseudosäure 1053.
 Pulverreaktionen 873f.
 Punktreihe, Potential 709.
 —, Selbstpotential 710.
 Pyramide 759.
 —, CO₃-Ion 135.
 —, Eigenschwingung 122, 126f.
 —, Ramaneffekt 124.
 Pyramidenform der Moleküle und Ionen 11, 13, 27, 52, 59, 71, 136.
 Pyrittyp 738, 1092.
 Pyroelektrizität 677, 690f.
 —, Temperaturabhängigkeit 690f.
 —, tensorielle 691.
 Quadrupol 92, 171ff., 635.
 —, Symmetrie 174.
 Quadrupolgase 184.
 Quadrupolkräfte 202.
 Quadrupolmolekül 185, 195.
 Quadrupolmomente 89, 186.
 Quantenabsorption, eigentliche 585.
 Quantentheorie, nichtlineare Moleküle 120.
 Quantenübergänge, thermische Verbreitung 850.
 Quarz, Drehvermögen 787.
 —, Parameter 787.
 —, Plastizität 895.
 Quasieindimensionale Kristalle 825.
 Quasiferromagnetischer Effekt 482.
 Quasikristalline Struktur 815.
 Quecksilber, Elektronenstrahlinterferenzen 25.
 —, Elektronenverteilung 24.
 —, Struktur 815.
 —, Verteilungsfunktion des Atoms 266.
 Quecksilberdampf, Streuung 265ff.
 Radienquotient 1059ff., 1089.
 Radikale Eigenschwingungen 326.
 —, innere Schwingung 326.
 —, Polarisierbarkeit 290.
 Radikalgitter 1087.
 Radikalionen 1035f., 1057.
 —, Ultrarotabsorption 325.
 Radikalengitter 273f., 275, 289f., 1115.
 —, Härte 1115.

- Radikaltheorie 946.
Radioaktive Fremdatome 853.
Radiographien 817, 823f., 853.
Ramaneffekt 53, 89, 103ff., 107, 153, 654f.
—, Ammoniak 138.
—, Äthylhalide 149.
—, Azetylen 117.
—, Benzol 143, 144.
—, Bromoform 149.
—, Chloroform 149.
—, Elektronensprung 104.
—, Formaldehyd 146.
—, Halogenide 1025f.
—, Kalkspat 135.
—, Karbonation 123, 135, 655.
—, Kobaltkomplexe 1042.
—, Kohlensäure 111f.
—, Komplexverbindungen 1041.
—, mehratomige Moleküle 123.
—, Methan 140.
—, Methylhalogenide 148, 149.
—, organischer Gruppen 151.
—, Perchlorate 143.
—, Pyramide 124.
—, Schwefelchlorür 146.
—, Schwefelwasserstoff 113.
—, schweflige Säure 133.
—, Stickoxydul 115.
—, Sulfate 143.
—, Tetraeder 124.
—, Thionylchlorid 146.
—, Wasser 132, 133.
Ramanlinien, Intensität 104, 105.
Ramanspektrum s. Raman-effekt.
Ramanstrahlung 76.
Ramsauer Effekt 221, 309.
Reaktionsgeschwindigkeit 988.
Reale Gase, gegenseitige Einwirkung der Moleküle 2.
Realkristall 769, 797f., 890ff.
—, plastischer 891f.
—, spröder 890.
Reflexion, anomale 494.
—, Elektronen in Kristallen 294, 321.
—, Elektronenstrahlen 486, 489ff., 496.
—, Gittertheorie 773, 787ff.
—, Röntgenstrahlen an Zinkblende 270ff.
—, selektive 294.
—, Ultrarot, Metalle 318.
—, Ultrarot, Kristalle 651, 703.
Reflexionsformel, Dreieck 318.
Reflexionsgesetz, Braggsches 492, 773.
Reflexionskoeffizient, Elektronenstrahlen 490, 492.
—, Infrarot 318.
—, der Kristalle 313.
—, Metall 433, 435.
Reflexionsmaxima, Verschiebung 321.
Refraktion, Alkalihalogenide 1067.
—, Halogenwasserstoffe 1031.
—, Lösungen 1066.
Refraktionsverminderung bei Salzbildung 944f.
Reinstoffphosphore 819.
Reißflächen 889, 893, 912ff.
— im Realkristall, Lage 891.
Reißvorgang 889, 891, 910ff.
Rekombinationsvorgänge, lichtelektrische Leiter 851.
Rekristallisation 816, 854, 859, 867, 869f., 903, 920ff.
—, Ionenwanderung 922.
—, Steinsalz 921.
Rekristallisationsgeschwindigkeit 816, 921f.
—, Steinsalz 922.
Rekristallisationsschwelle 854.
Rekurrenzerscheinung 937, 1116.
Remanenz 615, 617.
Resonanzentartung 124.
Resonanzfehler 388f., 391, 791.
Resonatoren, Anisotropie 82.
—, gekoppelte 88.
Restabsorption 460.
Restaffinitäten 1037.
Restkristallisationen, Elemente der 1118.
Restpolarisation 43.
Reststrahlen 324f., 502, 652, 702, 957.
—, Alkalihalogenide 703.
—, diamantartige Verbindungen 998.
— u. elastische Eigenschaften des Metalls 656.
—, Halogenide 657.
—, Kalziumkarbonat 653.
—, Kristalle 653.
—, Metalle 652.
— u. Polarisierbarkeit 760.
— u. Schmelztemperatur 657.
Restwiderstand 553, 558.
Reziprozitätsgesetz, Röntgenstrahlen 791.
Rhombendodekaedertranslation 912.
Richardsoneffekt 338, 348ff., 432ff.
Richardssche Regel 351, 696f.
Richteffekt 39, 81, 181ff., 186, 195, 1017.
Richtungsquantelung 1121.
Riesionen 1034, 1057.
Riesenmolekül 957, 993.
—, zweidimensionales 1046.
Ringmoleküle, Molekülstruktur 14.
Rißabstände, Steinsalz 800.
Rißbildung, oberflächliche 800.
Ritzhärte 895.
Ritzmethode 1113.
Rohrzucker, Atompolarisation 45.
—, Molekülanordnung in dünner Schicht 34.
—, Molekularpolarisation 43.
Röntgenabsorption, Absorptionskante 465, 466.
—, chemische Bindung 310ff.
—, Chloride 1025.
—, Diskontinuität 297, 465.
—, Feinstruktur 295ff., 298, 299ff., 303ff., 461ff.
—, feste Stoffe 300.
—, Komplexverbindungen 1041.
—, Metalle 461ff., 465.
—, Nickel 303.
Röntgenanalyse, Kernabstände 260ff.
—, Molekülgrenze 3.
Röntgenemission 310ff., 466f.
— u. chemische Bindung 310, 312.
—, Metalle 461ff.
Röntgeninterferenz, dynamische Theorie 793.
—, Elementartheorie 791.
—, Flüssigkeiten 10, 267.
—, Gase 10, 25f.
—, Moleküle 148.
Röntgenlinien, Metall 467.
Röntgenreflexion 789.
Röntgenstrahlen, Ausbreitungspunkt 791.
—, Gitteroptik 790.
Rotation, Kristalle 69f.
— u. thermodynamische Größen 89ff.
—, zweiatomige Moleküle 90.
Rotationsbanden 91ff.
—, nichtlineares Molekül 146.
Rotationsquantenzahl 258f.
Rotationspektrum 40, 76, 91, 93, 105.
—, Ammoniak 136.
—, Wasser 130.
Rotverschiebung des Absorptionsspektrums bei Verformung 906, 907.

- Rückstrom 865.
 Rutil, Doppelbrechung 783.
 —, Parameter 783.
 Rutilgitter 1091.
 —, Härte 1114.
 Rutiltyp 273, 285ff., 738, 1088, 1092, 1098.
 —, Parameter 716.
 —, Zelle des Gitters 715.
 Rydberg-Ritzsche Korrek-
 tion 281, 327f., 741, 942.
- Säkulargleichung, Kristall
 598ff. 602.
- Salze, Auflösung 1043, 1050ff.
 —, Ionenbindung 955ff.
 —, Löslichkeit 1051.
 —, Molekülbegriff 957.
 Salzsäure, Atompolarisation
 43.
 —, Gitter 70.
 —, Trägheitsmoment 92.
 —, Wirkungsradius gegen
 Elektronen 221.
 Sammelkristalle 812.
 Sättigungsmagnetisierung,
 Temperaturabhängigkeit
 612.
 Sättigungsstrom 349ff.
 Sauerstoff, Austauschintegral
 593.
 —, Dissoziationswärme 1000.
 —, Elektronenverteilung 20,
 22.
 —, Elektronenwirkungs-
 querschnitt 221, 990.
 —, magnetisches Moment
 1132.
 —, Magnetismus 1130ff.
 —, molare Suszeptibilität
 1132.
 —, Paramagnetismus 1131.
 —, Röntgenstrahlstreuung
 26.
 —, Van der Waalsche Druck-
 konstante 278.
 Säurebildner 1053.
 Säuren 1053ff.
 —, organische, Abstand der
 Hydroxylgruppen 73.
 —, —, Dissoziationsgrad 73.
 —, —, Elementarzellen 16.
 —, —, Kerrkonstante 86.
 —, —, Molekülanordnung in
 dünner Schicht 32, 34.
 —, —, Oberflächenspannung
 35.
 —, starke 1054.
 Säurestärke 1083.
 Schalenradius bei Metallen
 596.
 Schallgeschwindigkeit, Dis-
 persion der 675.
 —, lange Wellen 640, 645.
- Scherungsfestigkeit, Kristall
 769.
 Schichten, dünne 27ff.
 —, einionige 1102.
 Schichtengitter 273ff., 288,
 705, 738, 747f., 750, 803,
 1048f., 1087f., 1091f.
 —, Doppelbrechung 786.
 —, Stabilität 749.
 Schichtkristallbildung 1110.
 Schichtkristalle 827, 1094.
 Schichtstruktur 821, 827ff.,
 830, 832, 859, 861.
 —, Abstände 831.
 —, Kadmium 827.
 —, Wismut 828, 861.
 —, Zink 827.
 Schmelzen, Kristalle 804.
 —, Struktur der 815.
 —, Röntgeninterferenzen 816.
 —, unterkühlte 950.
 Schmelzprozeß, Kristalle
 693ff.
 Schmelzpunkt 696, 697,
 1069.
 —, Alkalihalogenide 1060,
 1064.
 —, anomaler 1060.
 —, dünner Schichten 29.
 — u. Eigenschwingungen,
 Halogenidsalze 698.
 — u. Gitterenergie 1115.
 —, Modellstrukturen 1100.
 —, Schwingungen am 244.
 Schmelzwärme 696f.
 Schrödingergleichung 177,
 190f., 277, 370, 374, 438,
 454f.
 Schrödingersche Eigen-
 funktion 757.
 — Störungstheorie 385f.,
 395.
 Schwarmbildung 163f., 166f.,
 182, 216, 219f., 239.
 Schwefel, Hauptkanten 311,
 312.
 Schwefelchlorür, Raman-
 spektrum 146.
 Schwefeldioxyd, Eigen-
 schwingungen 133.
 —, elektrisches Moment 132.
 —, Elektronenstreuung 26.
 —, Kraftkonstanten 133.
 —, Molekülkonstanten 132f.
 —, Ramaneffekt 133.
 —, Trägheitsmoment 134.
 —, Ultrarotabsorption 133.
 —, Ultravioletabsorption
 133.
 Schwefelkohlenstoff, Dipol-
 moment 113.
 —, Elektronenstreuung 26.
 —, innere Kräfte 114.
 —, Kraftkonstante 114.
 —, Moleküldaten 113, 114.
- Schwefelkohlenstoff, Raman-
 effekt 113.
 —, Röntgenstrahlstreuung
 26.
 —, Trägheitsmoment 114.
 —, Ultrarotbanden 113.
 —, Ultravioletabsorption
 113.
 Schwefelwasserstoff, elektri-
 sches Moment 132.
 —, Kraftkonstanten 134.
 —, Lösungswärme 1055.
 —, Molekülmodell 1032.
 —, Ultrarotspektrum 134.
 Schwefelverbindungen, Dipol-
 momentenwinkel 60.
 Schwerspat, Gitterstruktur
 12.
 Schubfestigkeit 893.
 —, Kadmium 899.
 —, Richtungsabhängigkeit
 893, 915ff.
 —, Steinsalz 896.
 —, Zink 896.
 Schubsprunggesetz 915ff.
 Schwingung, akustische 640,
 644f., 651.
 —, elastische 640, 644.
 —, erzwungene 647.
 —, optische 640, 644.
 Schwingungsamplitude beim
 Schmelzpunkt 681.
 Schwingungsfrequenz beim
 absoluten Nullpunkt 681.
 Schwingungsquantenzahl 257.
 Schwingungszahl bei Dila-
 tation 680.
 — bei Kompression 680.
 Schwingungszustände, Zahl
 der 97.
 Sechseck, Eigenschwingungen
 129f.
 —, Valenzkrafttheorie 129.
 Sektorenweiser Fremdstoff-
 einbau in Kristalle 822f.
 Sekundärelektronen 499.
 Sekundärstruktur 770, 803ff.,
 860, 907, 915.
 Selbstdiffusion, Blei 869, 870.
 —, Halogenide 869, 870.
 —, Kristalle 796f., 802, 808,
 854f., 861ff., 867ff., 870,
 875, 877, 892f., 921f.
 —, oberflächliche 867.
 —, Wismut 869, 870.
 Selbstpotential, Punktreihe
 710.
 Selbstsperrung der Gitter-
 blöcke 894.
 Selektive Reflexion, Elek-
 tronenstrahlen 490ff.
 Selenate, Reflexionsspektrum
 142.
 Seltene Erden, Absorption
 316.

- Seltene Erden, Gitterabstand 596.
 — —, gyromagnetischer Effekt 1125.
 — —, Magnetismus 1123, 1125.
 — —, Magnetonenzahl 331.
 — —, Paramagnetismus 1135.
 — —, Phosphoremission 853.
 Semipolare Bindung 974, 1035, 1039.
 Sensibilisierung 841.
 Serpentine 1046.
 Sichtbarmachung von Kristallbaufehlern 834ff., 842ff., 905ff.
 Siderophile Elemente 1116, 1117.
 Sidgwick'sche Regel 1129.
 Siedepunkt, Anomalie 1060.
 —, Alkalihalogenide 1060, 1064.
 Silber, Absorptionsgebiete, Verschiebung 318.
 —, Absorptionsprodukt 460.
 —, Elektronenenergieband 412.
 —, Elektronenverteilung 24f.
 —, Infrarotkonstanten 319.
 —, optische Konstanten 583.
 —, Ultrarotabsorption 318.
 Silber-Goldlegierung, elektrischer Widerstand 551.
 Silberhalogenide, Absorptionsspektrum 841.
 —, Atomabstand 997.
 —, Deformationszustand 1063.
 —, Färbung 848, 849.
 —, Gitterenergie 727.
 —, Gittertypus 997.
 —, Lichtempfindlichkeit 850.
 —, Molekülbindungen 102.
 —, subtraktive Färbung 848.
 —, Tieftemperatur, Leitvermögen 880.
 —, Wechsel des Gittertypes 737.
 Silikate, Aufbau 1045ff.
 —, Bindungsart 1035.
 —, Einteilung 1045ff.
 —, Konstitutionsformeln 1044.
 —, Struktur 1044ff., 1047.
 Silikathülle der Erde 1116.
 Silikatschmelze der Erde 1117.
 Siliziumchlorid, Elektronenstreuung 26.
 Siliziumjodid, Gitterstruktur 11.
 Siliziumtetrachlorid, Aufbauschema 1023.
 Siloxen 1057.
 Siloxen, Struktur 1048.
 Singlettzustand 592.
 Smektischer Zustand 37.
 Solvation, Entropie 219.
 Solvathüllen 238.
 Soretteffekt 233.
 Spaltbarkeit 764.
 —, Kristalle 912.
 —, Steinsalz 913.
 Spaltebenen 834f., 912ff.
 —, Druckabhängigkeit 912.
 Spaltflächen 912.
 Spaltungsarbeit, aliphatische Bindung 1004.
 —, aromatische Stoffe 1004.
 — u. Atomabstand 1006.
 —, Atomverbindungen 998ff., 1002f.
 —, C-Bindungen 1006.
 —, CO-Molekel 999.
 —, Diamant 1000.
 —, diamantartige Stoffe 1007.
 —, Hydride 1006.
 — u. Kernabstand 1007.
 —, spektroskopisch berechnet 1005.
 Spannungsdoppelbrechung, elastische 909.
 —, irreversible 905.
 Spezifische Wärme 64, 154, 208, 210, 219, 334, 338.
 — —, anisotrope Kristalle 675.
 — —, Anomalien 70.
 — —, diamantartige Verbindung 997.
 — —, Einsteinsche Formel 154.
 — — der Elektrizität 360.
 — —, Elektronengas 430.
 — —, Festkörper 669.
 — —, Gase 669.
 — —, Gase, entartete 347.
 — —, bei hoher Temperatur 675ff.
 — —, Kupfer 677.
 — — der Oszillatoren 671.
 — —, Platin 676.
 — — des Resonators 670.
 — — der Rotation 106.
 — — bei tiefen Temperaturen 669f.
 Spiegelbildung beim Zerreißen 911.
 Spinkomplexe 604ff.
 Spinkoordinaten 587.
 Spinmoment 89.
 Spin-Paramagnetismus 482.
 Spinvalenz 972, 993.
 Spinwellen 601ff., 606ff., 611.
 —, Gitter 603.
 Spreizung des Valenzwinkels 26, 51, 58.
 Sprödigkeit, Kristall 895ff.
 Stabilität, absolute der Kristallgitter 797.
 Standard Ionenradien 932.
 Starkeffekt 940.
 —, linearer 83.
 — 2. Ordnung 158.
 Statistik, Gitterberechnung 289.
 —, Metallelektronen 427ff.
 —, quantenmechanische 339.
 Stauchung 922.
 Stearinsäure, Elementarzelle 15.
 Stefansche Beziehung 213.
 Steinsalz 796, 810ff., 822f., 831f., 833ff., 838ff., 855ff., 860, 881ff., 888f., 890, 895ff., 900ff., 919, 921f.
 —, Eigenabsorption 838f.
 —, Fließgrenze 899.
 —, Gegenspannungsbildung 882, 883.
 —, Gleit- u. Reißebenen 905ff., 908, 911, 912f.
 —, Hochtemperatur, Leitvermögen 884.
 —, Idealgitterkohäsion 897.
 —, Ionenanlagerung 809.
 —, Ionenleitung 881ff., 921f.
 —, Kolloidabsorption 849.
 —, Kristallwachstum 809, 810.
 —, maximale Belastung 898.
 —, photochemischer Nachweis von Kristallbaufehlern 843f., 850f., 855, 905f., 921.
 —, Plastizität 895f., 899, 903, 906.
 —, Rekristallisation 921f.
 —, Rißabstände 800.
 —, Schubfestigkeit 896.
 —, Sichtbarmachung von Kristallbaufehlern 834f., 855f., 906.
 —, Spaltbarkeit 913.
 —, spannungsoptischer Nachweis von Kristallbaufehlern 907f.
 —, technische Zerreißfestigkeit 919.
 —, Tieftemperaturleitvermögen 882.
 —, Ultramikronen 855.
 —, Verfestigung 901.
 —, Zerreißfestigkeit 767f., 888f., 896.
 —, Zugfestigkeit 903.
 Steinsalzgitter 799ff., 804, 808ff., 850f., 863, 994f.
 —, Härte 1114.
 —, nicht reguläre 863.

- Steinsalztyp 269, 274, 285 ff., 288, 625 f., 632, 737, 781, 1088, 1090.
 —, Gleitebenen 913.
 —, Oberflächenenergie 764.
 —, Spaltebenen 913.
 —, Ultrarotspektrum 779.
 —, Zwillings Ebenen 913.
 Stereochemie 278, 947.
 Sterische Hinderung 54, 67 f.
 Stern-Gerlachsche Methode der Ablenkung eines Molekularstrahls 44.
 Stickstoff, Dissoziationswärme 1000.
 —, Elektronenwirkungsquerschnitt 221, 992.
 —, Röntgenstrahlung 26.
 —, van der Waalsche Druckkonstante 278.
 Stickoxyd, magnetisches Moment 1131 f.
 —, Paramagnetismus 1131.
 Stickoxydul, Bandenspektrum 115.
 —, Dipolmoment 114.
 —, Elektronenstreuung 26.
 —, Elektronenwirkungsquerschnitt 992.
 —, Energieansatz 114.
 —, Feinstruktur 114.
 —, Gitterstruktur 11.
 —, Kraftkonstante 115.
 —, Ramanspektrum 115.
 —, Ultrarotspektrum 114.
 Stöchiometrische Formel 1087.
 Stokesche Formel 234 ff.
 Störungsenergie 189, 192, 386.
 Störungspotential 509.
 Störungsstellen, Gitter 862.
 Störungstheorie, Bethe 330.
 —, Dirac 455.
 —, Schrödinger 385 ff.
 Stoßprozesse an Kristallen 319 ff.
 Stoßtheorie, Born 309.
 Stoßzeit 567 ff., 579 ff., 583.
 Streckgrenze 899, 908, 915.
 —, Cadmium, Einkristall 916.
 —, Temperaturabhängigkeit 899.
 — u. Translationsstreuung 908.
 —, Zink 899.
 Streuintensität, inkohärente Sekundärwelle 261.
 —, kohärente Sekundärwelle 261.
 Streustrahlung, inkohärente 260.
 —, kohärente 260.
 Streuung, elastische 486 ff.
 Streuung, Elektronenstrahlen 261 ff.
 —, unelastische v. Elektronen 499.
 —, Röntgenstrahlen 260 ff.
 Strommatrix 373 ff., 383 ff., 391.
 Strömungsdoppelbrechung 239.
 Struktur, gesättigte 1016.
 —, Materie, Unterscheidungsmethoden 948.
 —, Moleküle 9 ff.
 Strukturanalyse 260 ff., 265.
 —, Elektronenstrahlen 260.
 —, Kathodenstrahlen 9 ff.
 —, Röntgenstrahlen 9 ff., 260.
 Strukturchemie 946.
 Strukturempfindliche Eigenabsorption 838 f.
 — Kristalleigenschaft 795 ff., 805 f., 861 ff., 905.
 Strukturempfindlichkeit und chemische Reinheit 805.
 Strukturfaktor 10, 17 ff.
 Strukturtheorie 973.
 Subindividuen 810.
 Sublimation 691 ff.
 Sublimationswärme 181, 427, 586, 959, 967, 999, 1002, 1069, 1073 ff., 1078.
 —, absoluter Nullpunkt 681.
 —, Alkalihalogenide 1060.
 —, Molekülgitter 755.
 —, Natrium 620.
 —, Wasserstoffhalogenide 752.
 Substitutionsgitter 1015.
 Subtraktionsgitter 862, 863.
 Subtraktive Färbung 834, 836, 840, 842 ff.
 — — u. Röntgenstrahlen 840.
 — —, Selenhalogenide 848.
 Sulfate, Ramanspektrum 143.
 —, Reflexionsspektrum 142.
 —, Ultrarotabsorption 652.
 Sulfide, Doppelbrechung 786.
 Sulfidschmelze der Erde 1117.
 Summationsschwingungen 108.
 Summensatz, Oszillatorenstärke 408 ff.
 — v. Reiche-Thoma 194.
 Supraleitfähigkeit 319, 506, 555 ff.
 Supraleitung, Sprungpunkt 550 ff.
 —, Umklapp-Prozeß 558.
 —, Wechselwirkung der Elektronen 556.
 Suspension von Flüssigkeitstropfen 238.
 Suszeptibilität 422, 480 f., 1119.
 Suszeptibilität, Additivität 1135.
 —, diamagnetische 1133.
 —, Edelgase 329.
 —, Halogenide 329.
 —, Halogenwasserstoffe 1133.
 —, Kristalle 327 ff.
 —, —, diamagnetische 328 f.
 —, —, paramagnetische 330 ff.
 — d. Leuchtelektrons 482.
 —, molekulare 161.
 —, Temperaturabhängigkeit 332.
 Sutherlandsche Formel 226, 229.
 — Konstante 230 ff.
 Talk 1046.
 Tangentialer Kristallabbau 837.
 Tangentialspannung der Oberfläche 799.
 Tangentialwachstum der Kristalle 807 ff., 820 f.
 Tarnung der seltenen Erde 1118.
 Technische Festigkeit, Kristall 770, 919.
 — Kohäsion 888, 918 ff.
 Temperatur, charakteristische 670.
 Temperaturbewegung, Kristallgitter 317.
 Tempern 855 ff., 882.
 Tetrachlorkohlenstoff, Elektronenstreuung 26.
 —, Molekülform 71.
 —, Oberflächenspannung 35.
 —, Röntgenstrahlung 26.
 Tetraeder 173.
 —, Eigenschwingungen 123, 127 f.
 —, Ramaneffekt 124.
 —, Valenzkraftsystem 128.
 Tetraederatom, gegenseitige Einwirkung 174.
 Tetraedergitter 268.
 Tetraederform der Moleküle oder Ionen 11 ff., 26 f., 52, 58, 71, 142 f.
 Tetraedersymmetrie 172.
 Tetragonales Netz 749.
 Tetrahalogenide, Atomabstand 142.
 —, Dipolmoment 141.
 —, Eigenschwingungen 141.
 —, Ionenradien 142.
 —, Kraftkonstanten 142.
 —, Ultrarotbanden 141.
 Tetramethylmethan, Molekülstruktur 13.
 Thalliumhalogenide, Gitterenergie 727.

- Thalliumhalogenide, Wechsel des Gittertypes 737.
 Thalliumsalze, Molekülarten 102.
 Thermische Ausdehnung 687ff.
 — —, Kristalle 689.
 — —, Umkehrereffekt 689.
 Thermoelektrische Effekte 362, 574ff.
 — Eigenschaften fester Ionenleiter 875f.
 — Konstanten 362.
 — Spannungsreihe 358.
 Thermoelektrizität 333, 356ff.
 Thermokette, offene 357.
 Thermokraft bei fast besetztem Energieband 576.
 — bei tiefen Temperaturen 577ff.
 —, Vorzeichen der 575, 576.
 Thermoneutralität 1076, 1077.
 Thermomagnetischer Effekt 368.
 Thioharnstoff, Molekülstruktur 13.
 Thionylchlorid, Ramanspektrum 146.
 Thomsonsereffekt 359ff., 363, 574ff.
 Thomsonkoeffizient 360ff.
 Thomsonsches Modell 250.
 Tieftemperaturkristalle 858.
 Tieftemperaturleitfähigkeit 878, 880.
 —, Kristalle 882, 905.
 —, Silberhalogenide 880.
 —, Steinsalz 882f.
 Tieftemperatur-Rekristallisation 859, 921.
 Topochemische Umsetzungen 827, 836ff.
 — Vorgänge u. Kristallbaufehler 836ff.
 Totalsymmetrische Pulsation 655.
 Tracht s. Kristalltracht.
 Tragfähigkeit, Kristall 898.
 Trägheit, elektrische 172.
 Trägheitsmoment, Ammoniak 136, 139.
 —, Azetylen 117.
 —, Blausäure 116.
 —, Formaldehyd 146.
 —, Kohlensäure 112.
 —, Methan 139, 140.
 —, Moleküle 101f., 257, 259.
 —, —, mehratomige 105.
 —, —, nichtlineare 119.
 —, —, zweiatomige 90.
 — aus Ramanereffekt 104.
 —, Rückwirkung 93.
 —, Schwefeldioxyd 134.
 Trägheitsmoment aus ultrarotem Spektrum 92.
 —, Wasser 130ff.
 Translationsebenen 834f., 889f., 893, 905ff., 912ff.
 Translationsstreuung 908.
 Transverbindungen, Dipolmoment 58.
 Trilaurin, Oberflächenpotential 36.
 Trimyristin, Oberflächenpotential 36.
 Triolein, Molekülanordnung in dünner Schicht 32.
 Triplettzustand 592.
 Tristearin, Molekülanordnung in dünner Schicht 32.
 Trisubstitutionsprodukte, Dipolmoment 52.
 Troutonsche Regel 245.
 Tunneleffekt 893.
 Tüpfelreaktion 805.
 Turmaline 1103.
 Tyndallkegel in Steinsalz 834f., 856.
 Typentheorie 946.
 Überföhrungseigenschaften fester Ionenleiter, Temperaturabhängigkeit 883f.
 Überföhrungswärme 875.
 Übergangselemente 1014f.
 Übergangslonen 930, 1061.
 Übergangsmetalle, Paramagnetismus 1135.
 Übergangsschicht 217.
 Übersättigung 807.
 Ultramikronen, Lösung 856.
 — in Kristallen 833ff., 845ff. 855f., 906.
 —, Steinsalz 855.
 Ultrarot, Eigenfrequenzen, Kristalle 663.
 Ultrarotabsorption 40.
 —, Benzol 143.
 —, Kristall 652.
 —, Metalle 410.
 —, Methan 14, 140.
 —, Schwefeldioxyd 133.
 —, Schwefelkohlenstoff 113.
 —, Sylvan 838.
 Ultraviolett, Eigenfrequenzen, Kristalle 663.
 Ultraviolettabsorption, Halogenide 316.
 —, Schwefeldioxyd 133.
 —, selektive 321.
 Umhüllung des Kations 1023.
 Umklappereprozeß 400, 512, 536ff., 541ff., 557.
 —, Peierls 400, 536ff.
 Unipolare feste Ionenleiter 880f.
 Unitarische Bindung 968, 1022.
 Unpolare Bindung 968, 1022.
 Unterköhlung 807.
 Valenz 4, 278, 953ff.
 —, gerichtete 758.
 —, homöopolare 251.
 Valenzaustausch, oszillierender 1065.
 Valenzbeanspruchung 1065.
 Valenzbegriff, Koordinationsgitter 270.
 Valenzbindung 276ff., 284, 756f., 968.
 Valenzelektron 960f., 964.
 —, Anzahl 413.
 — = Außenelektronen 412.
 —, Energieband 410.
 —, Geschwindigkeit 410.
 —, Ladungswolke 409.
 Valenzelektronenkonzentration, intermetallische Verbindungen 1012, 1013, 1014.
 —, Legierung 1011.
 Valenzelektronenzahl 1071.
 — und Bindungsart 996.
 Valenzgitter 270, 275, 284, 705, 756, 759.
 Valenzkraft 188.
 —, Bjerrums 108.
 —, Quantentheorie 112.
 Valenzkraftformel, Tetrahalogenide 141.
 Valenzkraftsystem 145.
 —, gleichschenkliges Dreieck 124.
 —, Sechseck 129.
 Valenzkrafttheorie 111.
 Valenzschwingung 64, 109, 138.
 Valenzstrich 4f., 108.
 —, Verbiegung 67.
 Valenzstufe 954, 962.
 Valenzwechsel 972.
 Valenzzahl 928, 946, 953ff., 957.
 Valenzzahlen, homöopolare 971f.
 —, Modellstrukturen 1100.
 —, quantenmechanische Erklärung 971.
 —, wellenmechanische Erklärung 971.
 Valenzzersplitterung 5.
 van der Waals *a* 164ff., 182, 185f., 189, 192, 197f., 209f., 214, 216, 230, 249, 988.
 — *a*, Additionsregel 167.
 — *a*, hohe Temperaturen 197.
 — *b* 164ff., 192, 197f., 241.
 — *b*, Temperaturabhängigkeit 166.
 van der Waalsche Abstoßung 178.

- van der Waalsche Anziehung 67f., 174, 188.
 — Bindung 276ff., 284, 288, 1034f., 1047ff., 1087f.
 — Gas 208.
 — Konstante, Edelgase 278.
 — —, Helium 983.
 — —, Methan 278.
 — —, Sauerstoff 278.
 — —, Stickstoff 278.
 — —, Wasserstoff 278, 983.
 — Kräfte 39, 182ff., 187, 218, 225, 245, 248, 250, 276, 278ff., 284, 287ff., 949, 950, 953, 1016ff., 1046, 1048f., 1113.
 Verbiegung durch Dipolkräfte 54.
 Verbindungen, chemische 946ff.
 —, dualistische Theorie 946.
 — erster Ordnung 1034.
 — höherer Ordnung 1034.
 —, intermetallische 1010ff.
 — $A_m B_n$, systematische Anordnung 1028ff.
 —, unitarische Theorie 946.
 Verbindungsklassen 951ff., 1056ff.
 Verbrennungswärme 66, 1002.
 —, Additivität 152.
 —, disubstituierter Benzole 66, 67.
 —, Kohlenwasserstoffe 1001.
 —, organischer Verbindungen Additivitätsregel 66, 67.
 Verdampfungsfiguren 837.
 Verdampfungswärme 207ff., 243, 1002, 1019, 1070.
 —, innere 209.
 —, Molekülgitter 193.
 Verdoppelung der Linien in Karbonation 135.
 Vereinigung von Kristallkörnern unter Druck 869.
 Verfestigung 899f., 905, 943.
 —, Einkristall 894, 896.
 —, Elektronenhülle 1024.
 — u. Entfestigung 904f.
 — durch Fremdkörper einbau 900.
 — u. Idealgitterfestigkeit 894, 916ff.
 —, Ionen 945.
 —, Kristalle 770, 894, 899ff., 911, 916ff.
 — durch Lösungsmiteleinwirkung 902.
 —, maximale 894.
 —, mechanische 904.
 —, Steinsalz 901.
 — u. Verformungsgeschwindigkeit 903.
 — als Vielkristalleffekt 894, 904, 915.
 Verfestigungskurve 904, 916ff.
 —, Aluminium 917.
 —, Kadmium 904.
 Verfestigungsspannung 901.
 Verformung 830.
 —, Zwillingschiebung 910.
 Verformungsgeschwindigkeit 899.
 Verhackung 802.
 Verrückungskomponenten 636.
 Verschiebungspolarisation 39.
 Verschmierung der Elektroden 6.
 Verteilungsfunktion 256, 260, 263, 265, 519, 627.
 —, Einfluß des Magnetfeldes 561ff.
 —, — der Stöße 515.
 — der Elektronen pro Energieelement 336.
 — der Elektronen pro Phasenelement 336.
 — in Festkörpern 265.
 — in Flüssigkeiten 262ff., 265ff.
 — in Lösungen 264f., 266f.
 —, Maxwellsche 349.
 —, Quecksilber 266.
 Verwachsung 812f., 1109f.
 —, regelmäßige 1112.
 —, zonale 1110.
 Verzahnung im Kristallgitter 1023
 Verzerrungsenergie, Gitter 630, 636.
 Vielkristalleffekt 904.
 Virialkoeffizient 164ff., 183, 197f., 203, 225.
 —, Helium 202.
 —, Temperaturabhängigkeit 184, 198ff., 204f.
 Viskosität von Lösungen 238.
 —, scheinbare 238.
 —, Temperaturabhängigkeit 228.
 Vizinalflächen 821.
 Voltadifferenz 312, 343ff.
 Voltaeffekt 333, 338.
 Volumendiffusion 869.
 Volumkorrektur, van der Waalsche 162.
 Volum-Photoeffekt 472f.
Wabengitter 11, 1034, 1047, 1087, 1115.
 Wackelkontakt 446.
 Wärmeausdehnung 677.
 —, Kristalle 689.
 —, Umkehreffekt 689.
 Wärmeleitfähigkeit, Einfluß der Gitterwellen 545ff.
 —, Gitter 537.
 —, Kristall 698ff.
 Wärmeleitfähigkeit, Metalle 532ff., 535, 548.
 —, Natriumchlorid 547.
 Wärmeleitung, reine 354, 355.
 Wärmestrom 534.
 —, Gitterwellen 547f.
 Wärmewiderstand, Additivitätsgesetz 548.
 —, Legierung 552.
 —, metallischer Anteil 536.
 —, nichtmetallischer Anteil 536.
 Wasser, Adsorption 169.
 —, Dipolmoment 132.
 —, Eigenschwingungen 130ff.
 —, Eindringen in Salzkristalle 874.
 —, Elektronenwirkungsradius 221.
 —, Emissionsspektrum 130.
 —, Kraftkonstanten 132.
 —, Molekül, Bau 259, 282, 284, 1032.
 —, —, Stabilität 745ff.
 —, Oberbanden 130.
 —, Polarisation durch ein Ion 1050.
 —, Ramaneffekt 132, 133.
 —, Rotationsspektrum 130.
 —, Ultrarotabsorption 131.
 —, Trägheitsmoment 130ff.
 Wasserdampf, Ultrarotbanden 131.
 —, Röntgenstrahlstreuung 26.
 Wasserstoff, Anziehung zwischen Atomen 189.
 —, Austauschintegral 592.
 —, Dissoziationswärme 1000.
 —, Elektronenstreuung 26.
 —, Elektronenwirkungsquerschnitt 990.
 —, innere Reibung 228ff.
 —, Ionisierungsspannung 983.
 —, Molekularrefraktion 158, 983.
 —, Quadrupolmoment 186.
 —, Röntgenstrahlstreuung 26.
 —, Siedepunkt 983.
 —, Streuung langsamer Elektronen 25.
 —, van der Waalsche Konstante 278, 983.
 —, Virialkoeffizient, zweiter 184.
 Wasserstoffatom 175f.
 —, Abstoßung zweier 176.
 —, Bohrsches 289.
 —, potentielle Energie 277.
 —, Wechselwirkung 176ff., 189ff., 591.
 —, Wechselwirkungsenergie 178, 189ff.

- Wasserstoffmolekül 979.
 —, Bloch 593 ff.
 —, Durchmesser 983.
 —, freie Drehbarkeit 327.
 —, London-Heitler 587 ff., 593 ff.
 —, Rotation 69, 327.
 —, Schrödingergleichung 587.
 Wasserstoffverbindungen, Molekülabstände 982.
 Wechsel des Gittertyps 737.
 Wechselwirkung, Additivität 247:
 —, Atome 179, 771.
 — benachbarter Gruppen 66.
 — — Valenzen 73.
 —, CO₃-Gruppe 785.
 —, Coulombsche 251.
 — aus Dispersionskurve 193.
 —, dynamische 188.
 —, Elektronen 596.
 —, — mit longitudinalen Gitterwellen 513.
 —, — in Metallatom 369.
 — zwischen Gitterschwingung und Elektronen 509 f., 514.
 —, Heliumatome 191.
 —, Ionen 179, 280 ff.
 — kugelsymmetrischer Atome 192.
 —, Moleküle 2.
 —, Schwingung u. Rotation 258 f.
 — zwischen Spin u. Elektronenbahn 613.
 —, Wasserstoffatome 189 ff.
 Wechselwirkungsenergie 60, 66, 152, 163, 196, 207, 210, 214, 225 f., 233, 243.
 —, Helium 201, 216.
 —, Molekül 7.
 —, neutraler Atome 969.
 —, Substituenten 68.
 —, Wasserstoffatome 178.
 Weinsäure, Molekülstruktur 14.
 Weissches Gesetz 1119, 1135.
 —, Magneton 1120, 1128, 1132.
 Wellenfortpflanzung, atomistische Theorie 771 ff.
 Wellenfunktion 308, 309, 314 f., 371.
 Wellengleichung 290 f., 294.
 —, Fresnelsche 793.
 Wellenmechanische Theorie, Leitfähigkeit 552.
 Wellenpaket 377 f., 507, 509.
 Wellenzahl 371, 374.
 — u. Energie 397, 410.
 — flächenkonstanter Energie 400 f.
 —, freie 372, 382 f., 399.
 Wellenzahl, reduzierte 372, 382, 384, 411, 443.
 Wernersche Komplexe, Gitterstruktur 12.
 Wertigkeit 4, 946, 953 ff., 957.
 —, anomale 964.
 — kationenbildender Elemente 960.
 Widerstand, elektrischer 500.
 —, Temperaturabhängigkeit 517, 529.
 —, tiefe Temperatur 517, 543.
 Widerstandsänderung, magnetisch 366 ff., 566 ff., 570.
 Widerstandseffekt, longitudinaler 368.
 Wiedemann-Franz'sches Gesetz 333, 356, 361, 368, 535 f., 552.
 — — bei tiefen Temperaturen 536.
 Wirkungsbereich, Atome u. periodisches System 938 f.
 — metallisch gebundener Atome 938 f.
 Wirkungsquerschnitt langsamer Alkaliionen gegen Edelgase 222 f.
 — gegen Elektronen s. Elektronenwirkungsquerschnitt.
 — gegen positive Ionen 222.
 — gegen Protonen 222.
 Wismut, Diamagnetismus 479, 1134.
 —, magnetisches Moment 1134.
 —, Schichtstruktur 861.
 —, Selbstdiffusion 869, 870.
 Wismutkristalle 828 ff., 832, 837, 861, 869 f., 919.
 Wolfram, Austrittsarbeit 437.
 —, Fremddiffusion 872.
 Würfel, gegenseitige Einwirkung 174.
 Würfelgitter 268.
 Würfelmodell, Ionengröße 247.
 Würfelsymmetrie 172.
 Würfeltranslation 912.
 Wurtzitgitter 993 ff., 1026, 1037, 1064.
 Wurtzittyp 269, 275, 285, 325, 734 f., 737, 759, 1088, 1090.
Xenon, Streuung langsamer Elektronen 25.
 Xenonstruktur 248.
Zeemaneffekt 317.
 — des Energieniveaus 332.
 Zelle, Gitter 624.
 —, Kristall 624.
 —, Rauminhalt 624.
 Zellenindex 624.
 Zellulose 1057.
 —, Bindungsart 1035.
 —, Struktur 1048.
 Zellulosederivate, Molekülanordnung in dünner Schicht 34.
 Zentralatom 167, 1037, 1039, 1055.
 Zentralkraftformel, Tetrahalogenide 141.
 Zentralkrafthypothese 145.
 Zentralkraftsystem, Dreieck 124.
 —, gleichschenkliges Dreieck 124.
 Zeolithe 1047 f.
 Zerreiẞarbeit 113.
 — u. Oberflächenenergie 889.
 Zerreiẞfestigkeit, absolut spröder Idealkristall 888 ff.
 —, empirische 888.
 —, Einkristalle 1113.
 — u. Fremdstoffeinbau 900.
 —, Idealgitter 889, 891, 918 ff.
 —, Kristall 761 ff., 765 ff.
 —, — bei allseitiger Dilatation 767.
 —, kubischer Kristall 767.
 —, lineare Kette 767.
 —, molekulare 891.
 —, Realkristall 892.
 —, Steinsalz 767 f., 896.
 —, Steinsalzgitter 888 f.
 —, technische 888, 890 ff., 895, 918 ff.
 —, — Querschnittsabhängigkeit 890, 903.
 —, — Richtungsabhängigkeit 891, 918 f.
 —, — Strukturempfindlichkeit 891, 897.
 Zerreiẞfestigkeitabnahme bei Tieftemperaturverformung 897 f.
 Zerreiẞgeschwindigkeit 891.
 Zerreiẞgrenze, Richtungsabhängigkeit 918.
 Zerreiẞspannung, Realkristall 892.
 —, Zink 898.
 Zerreiẞvorgang 889, 891, 910 f.
 Zerreiẞzeit, Kristall 769.
 Ziehen aus der Schmelze 816.
 Ziehverfahren 811.
 Ziffernbild eines Zustandes 339 f.
 Zink, Schichtstruktur 827.
 —, Schubfestigkeit 896.
 —, Zerreiẞspannung 898.
 —, Streckgrenze 899.
 Zinkblende, Eigenabsorption 839.
 —, Gitter 994.
 —, Oberflächenenergie 764.

- Zinkblende, Röntgenreflexion 271.
 Zinkblendetyp 269f., 285ff., 625f., 734, 759, 1088, 1090.
 Zinkkristall 815, 821, 827, 835, 890, 896, 898, 909f., 919.
 — aus Dampf 815.
 Zinnchlorid, Elektronenstreuung 26.
 Zinnjodid, Gitterstruktur 11.
 Zirkulardichroismus 87.
 Zirkularpolarisation 86—89.
 Zonale Verwachsung 1110.
 Zonen, Brillouinsche 388, 391ff., 399ff., 406f., 410ff.
 —, verbotene 305.
 Zugfestigkeit im Hochtemperaturgebiet 903.
 —, Steinsalz 903.
- Zusammenbacken von Kristallpulvern 868f.
 Zustandsgleichung 162, 165, 197, 204.
 —, Berthelot 184.
 —, Elektronengas 343.
 — fester Körper 677ff.
 — — —, Quantentheorie 681ff.
 — u. Kraftgesetz 195.
 —, Kristall 682ff.
 —, verdichtetes Gas 166.
 —, Wellenmechanik 195.
 Zweidimensionaler Kristall 825.
 Zweidimensionales Gas 30.
 Zweierregel, Tendenz zur Bildung von Elektronenpaaren 975.
- Zwillingsbildung, plastische Verformung 894.
 Zwillings Ebenen 835, 912ff.
 Zwillingslamellen 856.
 Zwillings schiebung 890, 894f.
 —, Elastizitätsgrenze 895.
 —, Verformung durch 910.
 Zwillingsumklappungen 910.
 Zwischengitterplatz 802, 862f., 870.
 Zwischenmolekulare Kräfte 949, 1016ff., 1074.
 — —, Atommolekül 1019.
 — —, Edelgase 1017.
 Zwischenschale 1065, 1122, 1126.
 Zwitterionen 1037.
 Zyanide Bindungsart 1036.

Verlag von Julius Springer in Berlin

Handbuch der Physik

Herausgegeben von **H. Geiger** und **Karl Scheel**

In zweiter Auflage

Band XXII

Erster Teil: **Elektronen. Atome. Ionen.** Redigiert von **H. Geiger.**
Mit 163 Abbildungen. VII, 492 Seiten. 1933. RM 42.—; gebunden RM 44.70

Inhaltsübersicht: **Elektronen.** Von Professor Dr. W. Gerlach, München. A. Die Ladung des Elektrons. — B. Die spezifische Ladung des Elektrons. — **Atomkerne.** A. Kernladung und Kernmasse. Von Dr. K. Philipp, Berlin-Dahlem. — B. Kernstruktur. Von Professor Dr. Lise Meitner, Berlin-Dahlem. — C. Künstliche Umwandlung und Anregung von Atomkernen. Von Dr. H. Franz, Berlin-Charlottenburg, und Professor Dr. W. Bothe, Heidelberg. — **Radioaktivität.** A. Der radioaktive Zerfall. Von Professor Dr. W. Bothe, Heidelberg. — B. Die radioaktiven Stoffe. Von Professor Dr. St. Meyer, Wien. — C. Die Verwendung der radioaktiven Elemente und Atomarten in der Chemie. Von Professor Dr. O. Hahn, Berlin-Dahlem. — D. Die Bedeutung der Radioaktivität für die Geschichte der Erde. Von Professor Dr. G. Kirsch, Wien. — **Die Ionen in Gasen.** Von Professor Dr. K. Przibram, Wien. — **Das natürliche System der chemischen Elemente.** Von Professor Dr. F. Paneth, Königsberg i. Pr. — Namen- und Sachverzeichnis.

Zweiter Teil: **Negative und positive Strahlen.** Redigiert von **H. Geiger.** Mit 345 Abbildungen. IV, 364 Seiten. 1933. RM 32.—; gebunden RM 34.70

Inhaltsübersicht: **Durchgang von Elektronen durch Materie.** Von Professor Dr. W. Bothe, Heidelberg. — **Durchgang von Kanalstrahlen durch Materie.** Von Professor Dr. E. Rüdhardt, München. — **Durchgang von α -Strahlen durch Materie.** Von Professor Dr. H. Geiger, Tübingen. — **Der Wirkungsquerschnitt von Gasmolekülen gegenüber langsamen Elektronen und langsamen Ionen.** Von Professor Dr. C. Ramsauer, Berlin-Reinickendorf, und Dr. R. Kollath, Berlin-Reinickendorf. — **Beugung von Materiestrahlen.** Von Dr. R. Frisch, Hamburg, und Professor Dr. O. Stern, Hamburg. — Namen- und Sachverzeichnis.

Band XXIII

Erster Teil: **Quanten hafte Ausstrahlung.** Redigiert von **H. Geiger.**
Mit 209 Abbildungen. IV, 373 Seiten. 1933. RM 32.—; gebunden RM 34.70

Inhaltsübersicht: **Die Methoden zur h -Bestimmung und ihre Ergebnisse.** Von Professor Dr. R. Ladenburg, z. Z. Princeton (N.J.). — **Anregung von Quantensprüngen durch Stoß.** (Mit Ausschluß der Erscheinungen an Korpuskularstrahlen hoher Geschwindigkeit.) Von Dr. W. de Groot, Eindhoven, und Dr. F. M. Penning, Eindhoven. — **Anregung von Lichtemission durch Einstrahlung.** Von Professor Dr. P. Pringsheim, Berlin. — **Photochemie.** Von Dr. W. Noddack, Berlin-Charlottenburg. — Namen- und Sachverzeichnis.

Zweiter Teil: **Röntgenstrahlung** ausschließlich Röntgenoptik. Redigiert von **H. Geiger.** Mit 405 Abbildungen. IX, 541 Seiten. 1933. RM 54.—; geb. RM 56.70

Inhaltsübersicht: **Absorption und Zerstreuung von Röntgenstrahlen.** Von Professor Dr. W. Bothe, Heidelberg. — **Das kontinuierliche Röntgenspektrum.** Von Professor Dr. H. Kulenkampff, München. — **Die Erforschung des Aufbaues der Materie mit Röntgenstrahlen.** Von Professor Dr. P. P. Ewald, Stuttgart. — **Die kosmische Ultrastrahlung.** Von Privatdozent Dr. E. G. Steinke, Königsberg i. Pr. — Namen- und Sachverzeichnis.

Band XXIV

Erster Teil: **Quantentheorie.** Redigiert von **A. Smekal.** Mit 141 Abbildungen. IX, 853 Seiten. 1933. RM 76.—; gebunden RM 79.—

Inhaltsübersicht: **Ursprung und Entwicklung der älteren Quantentheorie.** Von Professor Dr. A. Rubinowicz, Lemberg. — **Die allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik.** Von Professor Dr. W. Pauli, Zürich. — **Quantenmechanik der Ein- und Zwei-Elektronenprobleme.** Von Dr. H. Bethe, München. — **Allgemeine Quantenmechanik des Atom- und Molekelbaues.** Von Professor Dr. F. Hund, Leipzig. — **Wellenmechanik der Stoß- und Strahlungsvorgänge.** Von Professor Dr. G. Wentzel, Zürich. — **Wellenmechanik und Kernphysik.** Von Professor N. F. Mott, Bristol. — Namen- und Sachverzeichnis.

Jeder Teilband ist einzeln käuflich

Der Smekal-Raman-Effekt.

Von Professor Dr. **K. W. F. Kohrausch**, Graz. („Struktur der Materie“, Bd. XII.)
Mit 85 Abbildungen. VIII, 392 Seiten. 1931. RM 32.—; gebunden RM 33.80

* Das ultrarote Spektrum.

Von Professor Dr. **Clemens Schaefer**, Breslau, und Dr. **Frank Matossi**, Breslau.
(„Struktur der Materie“, Band X.) Mit 161 Abbildungen. VI, 400 Seiten. 1930.
RM 28.—; gebunden RM 29.80

* Vorlesungen über Atommechanik.

Von Professor Dr. **Max Born**, Göttingen. Herausgegeben unter Mitwirkung von
Dr. Friedrich Hund, Göttingen.

Erster Band. Mit 43 Abbildungen. IX, 358 Seiten. 1925.

RM 15.—; gebunden RM 16.50

Zweiter Band: **Elementare Quantenmechanik**. Von Professor Dr. **Max Born**, Göttingen, und Professor Dr. **Pascual Jordan**, Rostock. („Struktur der Materie“, Band II und IX.) XI, 434 Seiten. 1930. RM 28.—; gebunden RM 29.80

Die Quantenstatistik und ihre Anwendung auf die Elektronentheorie der Metalle.

Von **Léon Brillouin**, Professor der Theoretischen Physik an der Sorbonne in Paris.
Aus dem Französischen übersetzt von Dr. E. Rabinowitsch, Göttingen. („Struktur der Materie“, Band XIII.) Mit 57 Abbildungen. X, 530 Seiten. 1931.

RM 42.—; gebunden RM 43.80

* Valenzkräfte und Röntgenspektren.

Zwei Aufsätze über das Elektronengebäude des Atoms. Von Dr. **W. Kossel**, o. Professor an der Universität Kiel. Zweite, vermehrte Auflage. Mit 12 Abbildungen. 89 Seiten. 1924. RM 3.60

Spektroskopie der Röntgenstrahlen.

Von Dr. **Manne Siegbahn**, Professor an der Universität Upsala. Zweite, umgearbeitete Auflage. Mit 255 Abbildungen. VI, 575 Seiten. 1931.

RM 47.—; gebunden RM 49.60

Moderne Physik.

Sieben Vorträge über Materie und Strahlung. Von Dr. **Max Born**, Professor der Theoretischen Physik an der Universität Göttingen. Veranstaltet durch den Elektrotechnischen Verein e. V. zu Berlin in Gemeinschaft mit dem Außeninstitut der Technischen Hochschule zu Berlin. Ausgearbeitet von Dr. Fritz Sauter, Assistent am Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule, Berlin. Mit 95 Textabbildungen. VII, 272 Seiten. 1933. RM 18.—; gebunden RM 19.50

Optik.

Ein Lehrbuch der elektromagnetischen Lichttheorie. Von Professor Dr. **Max Born**, Göttingen. Mit 252 Figuren. VII, 591 Seiten. 1933. RM 36.—; gebunden RM 38.—
