

## Zur Theorie der metallischen Bindung. IV.

Von **Paul Gombás** in Budapest.

(Eingegangen am 11. Dezember 1936.)

In der vorliegenden Arbeit befassen wir uns mit der Bindung der Erdalkalimetalle. Mit Hilfe einer vereinfachten statistischen Methode, welche größtenteils in den vorangehenden Arbeiten begründet wurde, ergeben sich folgende Resultate: Die Gitterenergie ergibt sich zu  $1/R$  und die Kompressibilität zu  $R^4$  proportional, wo  $R$  den Radius der ein Ion enthaltenden Elementarkugel in der stabilen Gleichgewichtslage bedeutet. Die Resultate, welche als eine erste Näherung zu betrachten sind, werden durch den experimentellen Befund befriedigend bestätigt. Außerdem wird gezeigt, daß man mit Hilfe unserer Methode die wichtigsten Gittergrößen der Erdalkalimetalle auf rein theoretischer Grundlage bestimmen kann. Die Rechnungen werden für Ca, Sr und Ba durchgeführt und die Resultate stimmen mit den empirischen Konstanten gut überein. Zum Schluß folgen einige Bemerkungen, welche die Anwendbarkeit unserer Methode auf die Metalle Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg betrifft. Bei der Herleitung der Resultate benutzen wir auch hier keinerlei willkürliche Parameter.

*1. Einleitung.* In der vorangehenden Arbeit <sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß man mit Hilfe unserer statistischen Methode für die Alkalimetalle zwei einfache Zusammenhänge herleiten kann, nach welchen die Gitterenergie zur Gitterkonstante umgekehrt proportional und die Kompressibilität zur vierten Potenz der Gitterkonstante proportional ist. Außerdem wurde auch gezeigt, daß man die wichtigsten Gittergrößen der Alkalimetalle sehr einfach und ohne Zuhilfenahme empirischer oder halbempirischer Parameter berechnen kann. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die in der vorangehenden Arbeit gegebene Methode auf die Erdalkalimetalle zu übertragen. Bezüglich unserer Methode verweisen wir auf die früheren Arbeiten und besonders auf III. und V.

Wir behandeln die Erdalkalimetalle ganz analog zu den Alkalimetallen, nur nehmen wir hier entsprechend den zwei Valenzelektronen der Erdalkaliatome zwei Metallelektronen pro Atom bzw. Ion an. Wir denken uns also die Erdalkalimetalle aus zweifachen Ionen und dem Elektronengas der Metallelektronen aufgebaut. Die Verteilung der Metallelektronen setzen wir wieder als konstant an. Natürlich sind dies sehr vereinfachte Annahmen, wir werden jedoch sehen, daß diese zu ganz brauchbaren Resultaten führen,

---

<sup>1)</sup> P. Gombás, ZS. f. Phys. **104**, 81, 1936, im folgenden als V. zitiert. Weitere über dieses Thema erschienene Arbeiten des Verfassers sind: P. Gombás, ebenda **94**, 473, 1935; **95**, 687, 1935; **99**, 729, 1936 und **100**, 599, 1936; diese Arbeiten sind im folgenden der Reihe nach kurz als I., II., III. und IV. zitiert.

wodurch unsere Annahmen Berechtigung bekommen. Zunächst geben wir für die Gitterenergie einen Näherungsausdruck an, mit Hilfe dessen wir dann sehr einfach ganz analoge Beziehungen erhalten, wie für Alkalimetalle (l. c. V.), und zwar ergibt sich für Erdalkalimetalle die Gitterenergie zu  $1/R$  und die Kompressibilität zu  $R^4$  proportional, wo  $R$  den Radius der ein Ion enthaltenden Elementarkugel in der stabilen Gleichgewichtslage bedeutet<sup>1)</sup>. Allerdings sind diese Relationen für die Erdalkalimetalle nicht so gut erfüllt wie für die Alkalimetalle, was durchaus verständlich ist, da bei den Erdalkalimetallen die Verhältnisse nicht mehr derart einfach sind wie bei den Alkalimetallen. Außerdem wird gezeigt, daß man die wichtigsten Gittergrößen der Erdalkalimetalle ohne Zuhilfenahme empirischer Konstanten oder willkürlicher Parameter sehr einfach berechnen kann. Die Berechnungen, welche wir für Ca, Sr und Ba durchführen, geben gute Resultate. Wie aus dem hier angewendeten Näherungsverfahren hervorgeht, gelten alle unsere Resultate hauptsächlich für Metalle, welche aus elektronenreichen Ionen aufgebaut sind; für Metalle, deren Ionen sehr elektronenarm sind, trifft unsere Näherung weniger gut zu. Das in der vorliegenden Arbeit angewandte Verfahren kann man als eine sehr vereinfachte Näherungsmethode betrachten. Diese Methode kann aber ganz analog zu dem in II., III. und IV. auf Alkalimetalle angewendeten Verfahren bedeutend verschärft werden, wodurch einerseits die Resultate an Genauigkeit gewinnen, andererseits die Methode auch auf Metalle, welche aus elektronenarmen Ionen aufgebaut sind, mit gutem Erfolg ausgedehnt werden kann. Zum Schluß wird die Anwendbarkeit unserer Methode auf die Metalle Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg diskutiert.

Die Bezeichnungen der vorliegenden Arbeit sind dieselben wie in den früheren Arbeiten<sup>2)</sup>, man muß nur beachten, daß das Ion, auf welches sich die Größen  $\psi$ ,  $\varphi$  und  $\Delta\varphi$  beziehen, jetzt ein zweifaches Ion ist und daß jetzt pro Ion zwei Metallelektronen vorhanden sind, wodurch sich der Ausdruck von  $\Phi$  und  $\Delta\Phi$  ändert. Die Bedeutung der einzelnen Energierterme, aus welchen sich die Gitterenergie zusammensetzt, bleibt also dieselbe wie in III., § 1 angegeben wurde. Die Ausdrücke, welche wir für diese Energierterme in den früheren Arbeiten herleiteten, ändern sich aber entsprechend des eben Gesagten. So ist z. B. jetzt  $U_c$  die Summe der elektro-

<sup>1)</sup> Bei den Alkalimetallen wurden die analogen Beziehungen nicht mit  $R$ , sondern mit der Gitterkonstante angegeben (vgl. l. c. V.). Man könnte natürlich auch die Beziehungen für Alkalimetalle mit Hilfe von  $R$  ausdrücken. Bei den Erdalkalimetallen ist es aber, wie wir sehen werden, zweckmäßig, statt den Abstand zweier Ionen im Gitter den Radius  $R$  zu benutzen. — <sup>2)</sup> Vgl. besonders § 1 von III.

statischen Wechselwirkungsenergie der zweifachen Ionenladung mit den Metallelektronen und der gegenseitigen elektrostatischen Wechselwirkungsenergie der Metallelektronen, deren Anzahl aber jetzt pro Ion das Doppelte wie für Alkalimetalle beträgt. Für die quantitativen Rechnungen ist noch die Definition von  $\tau$  wesentlich. Wir definieren  $\tau$  als den Raumteil, welchen die ein Ion bzw. zwei Metallelektronen enthaltende Wigner-Seitzsche Elementarkugel beansprucht.

2. Die Gitterenergie. Für die Gitterenergie der Erdalkalimetalle gilt ebenfalls folgender Ausdruck:

$$U = U_C + U_F + U_A + U_K + W_E + W_F + W_A + V + V_P. \quad (1)$$

In der vorangehenden Note (l. c. V.) wurde gezeigt, daß man für Alkalimetalle eine brauchbare Näherung erhält, wenn man nur jene Energieteile berücksichtigt, welche der Wechselwirkung der Metallelektronen mit den Atomrümpfen Rechnung tragen. Die gegenseitige Wechselwirkungsenergie der Metallelektronen, und noch einige Energieteile, deren Betrag sich gegenüber  $|U|$  als klein erweist, wurden vernachlässigt.

Wenn man unsere in V. gegebene Methode auf die Erdalkalimetalle überträgt, so sieht man sofort, daß für Metalle, deren Ionen elektronenreich sind, die wesentlichsten Anteile der Gitterenergie wieder jene Energieteile sind, welche der Wechselwirkung der Metallelektronen mit den Ionen Rechnung tragen. Diese sind jetzt — wenn wir von der Austauschwechselwirkung der Metallelektronen mit den Rumpfelektronen wieder absehen — die folgenden<sup>1)</sup>:

$$-\int_{\tau} \frac{2\varepsilon}{r} \Delta\Phi \frac{d\tau}{4\pi}, \quad -\int_{\tau} \left( \psi + \varphi - \frac{2\varepsilon}{r} \right) \Delta\Phi \frac{d\tau}{4\pi}, \quad \frac{5}{8} \kappa_F \int_{\tau} (\Delta\varphi)^{2/3} \Delta\Phi \frac{d\tau}{4\pi}. \quad (2)$$

Da aber bei den Erdalkalimetallen die Anzahl der Metallelektronen pro Ion das Doppelte wie für Alkalimetalle beträgt, kann deren Wechselwirkung neben den Energieanteilen (2) nicht mehr gänzlich vernachlässigt werden. Einen besonders großen Beitrag liefert die elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Metallelektronen  $-\frac{1}{2} \int_{\tau} \Phi \Delta\Phi \frac{d\tau}{4\pi}$  und die Austauschwechsel-

wirkung der Metallelektronen  $-\kappa_A \int_{\tau} (\Delta\Phi)^{4/3} \frac{d\tau}{4\pi}$ . Diese Energieteile

<sup>1)</sup> Die physikalische Bedeutung dieser Energieteile ist dieselbe wie die der in V. für Alkalimetalle angegebenen analogen Energieteile, deren Bedeutung in V. auseinandergesetzt wurde. Nur hat man zu berücksichtigen, daß hier das Ion ein zweifaches Ion ist und die Anzahl der Metallelektronen pro Ion das Doppelte beträgt als für Alkalimetalle.

werden wir bei der Berechnung der Gitterenergie neben den Energieanteilen (2) noch berücksichtigen. Wie weiter unten gezeigt werden soll, kann man die übrigen Energieterme bei der Berechnung der Gitterenergie für Metalle, welche aus elektronenreichen Ionen aufgebaut sind, in erster Näherung vernachlässigen.

Man erhält also für die Gitterenergie der Erdalkalimetalle in erster Näherung folgenden Ausdruck:

$$U = - \int_{\tau} \frac{2\varepsilon}{r} \Delta \Phi \frac{d\tau}{4\pi} - \int_{\tau} \left( \psi + \varphi - \frac{2\varepsilon}{r} \right) \Delta \Phi \frac{d\tau}{4\pi} + \frac{5}{3} \kappa_F \int_{\tau} (\Delta \varphi)^{2/3} \Delta \Phi \frac{d\tau}{4\pi} - \frac{1}{2} \int_{\tau} \Phi \Delta \Phi \frac{d\tau}{4\pi} - \kappa_A \int_{\tau} (\Delta \Phi)^{4/3} \frac{d\tau}{4\pi}. \quad (3)$$

Gemäß der weiter oben gegebenen Definition von  $\tau$  gibt diese Formel die Gitterenergie pro Ion.

Für die Summe  $u$  der vernachlässigten Energieanteile erhält man für Erdalkalimetalle mit Berücksichtigung der in der vorangehenden Arbeit (l. c. V.) gegebenen Ausführungen

$$u = U_F + U_K - \frac{5}{3} \kappa_F \int_{\tau - \tau_1} (\Delta \varphi)^{2/3} \Delta \Phi \frac{d\tau}{4\pi} - \kappa_F \int_{\tau_1} (\Delta \Phi)^{5/3} \frac{d\tau}{4\pi} + W_F^{(\tau_2)} + W_A + V + V_P. \quad (4)$$

Die Glieder  $W_F^{(\tau_2)}$ ,  $V$  und  $V_P$  sind auch für Erdalkalimetalle sehr klein, so daß man diese wieder gänzlich vernachlässigen kann. Wenn man für  $U_F$  den in V. angegebenen Ausdruck<sup>1)</sup> einsetzt, findet man also

$$u = \kappa_F \int_{\tau - \tau_1} (\Delta \Phi)^{5/3} \frac{d\tau}{4\pi} - \frac{5}{3} \kappa_F \int_{\tau - \tau_1} (\Delta \varphi)^{2/3} \Delta \Phi \frac{d\tau}{4\pi} + U_K + W_A. \quad (5)$$

Man kann leicht abschätzen, daß für Metalle, deren Ionen elektronenreich sind, die Glieder der Summe  $u$  wesentlich kleiner sind als die Glieder in (3). Das erste Glied in (5) gibt die Nullpunktenergie der Metallelektronen im Gebiet  $\tau - \tau_1$ . Mit Hilfe der Definition von  $\tau_1$  (vgl. III., § 1) findet man z. B. bei Sr in der Gleichgewichtslage, wenn man für  $\Delta \varphi$  die bis ins Unendliche auslaufende Lenz-Jensensche statistische Verteilung<sup>2)</sup> benutzt, daß das Volumen von  $\tau - \tau_1$  rund  $2/3$  des Volumens von  $\tau$  beträgt. Außer-

<sup>1)</sup> Vgl. V., Formel (3). — <sup>2)</sup> W. Lenz, ZS. f. Phys. **77**, 713, 1932; H. Jensen, ebenda, S. 722. Bezüglich der Anwendbarkeit dieser Verteilung kommen wir weiter unten zu sprechen.

dem gibt der Ausdruck  $\kappa_F \int (\Delta \Phi)^{5/3} \frac{d\tau}{4\pi}$  sowieso nur eine obere Grenze für die Nullpunktsenergie, da die Elektronen nicht gänzlich frei sind. Wenn man all dies in Betracht zieht, findet man, daß der Betrag des ersten Gliedes von (5) wesentlich kleiner ist als der Betrag der Glieder von (3). Eine Abschätzung des zweiten und dritten Gliedes von (5) zeigt ebenfalls, daß diese im Verhältnis zu denen in (3) klein sind<sup>1)</sup>. Wie in V. auseinandergesetzt wurde, kann man auch  $W_A$  als eine kleine Größe betrachten. Unsere diesbezüglichen Überlegungen dürften für Erdalkalimetalle noch besser zutreffen als für Alkalimetalle, da die ersteren relativ kleinere Atomrümpfe besitzen als die letzteren. Da das erste Glied von (5) eine Abstoßungsenergie ist, die drei übrigen aber eine Anziehungsenergie repräsentieren, kompensieren sich diese noch, was den Betrag von  $u$  wesentlich verkleinert. Wir werden also  $u$  im folgenden in dieser Näherung vernachlässigen und approximieren die Gitterenergie durch den Ausdruck (3). Daß dieser Ausdruck für Metalle, deren Ionen elektronenarm sind, keine gute Approximation gibt, ist sehr leicht einzusehen. In unserem Energieausdruck (3) gibt den wesentlichsten Teil der Abstoßungsenergie das dritte Glied, welches man als eine Folge des von den Rumpfelektronen auf die Metallelektronen ausgeübten Nullpunktsdruckes betrachten kann. Im Verhältnis zu diesem Gliede ist bei Metallen, deren Ionen elektronenreich sind, das erste Glied in (5) klein und kann, wie gesagt, vernachlässigt werden. Bei Metallen aber, welche aus elektronenarmen Ionen aufgebaut sind, ist dies nicht mehr der Fall, da dort das letztere Glied von gleicher Größenordnung ist wie das erstere, um so mehr, da im Falle elektronenarmer Ionen  $\tau_1$  gegenüber  $\tau$  sehr klein wird, also das erste Glied in (5) praktisch die gesamte Nullpunktsenergie der Metallelektronen repräsentiert. Wir werden also bei der Anwendung der Formel (3) nur für Metalle, welche aus elektronenreichen Ionen aufgebaut sind, gute Resultate erwarten.

3. *Resultate.* Wir gehen nun zur Anwendung des Ausdruckes (3) über, und zwar wenden wir unseren Energieausdruck auf die Metalle Be, Mg, Ca, Sr und Ba an. Von Ra sehen wir im folgenden ab, da für dieses Metall keine Meßergebnisse vorliegen. Mit den Metallen der Nebenspalte Zn, Cd, Hg befassen wir uns hier ebenfalls nicht und kommen auf diese am Schluß dieser Arbeit kurz zu sprechen.

Die Elektronendichte der Metallelektronen setzen wir wieder als konstant an, nur werden wir sie in einer etwas anderen Form darstellen,

<sup>1)</sup> Die Abschätzung von  $U_K$  kann man mit Hilfe der Resultate der Arbeit von E. Wigner, Phys. Rev. (2) 46, 1002, 1934, sehr einfach durchführen.

als in den früheren Arbeiten. Bei den Alkalimetallen, welche alle in dem körperzentriert kubischen Gittertypus kristallisieren, haben wir das  $4\pi\varepsilon$ -fache der Elektronendichte,  $\Delta\Phi$ , immer mit Hilfe der Kantenlänge des zwei Ionen enthaltenden Elementarwürfels, angegeben. Bei den Erdalkalimetallen ist es viel zweckmäßiger  $\Delta\Phi$  mit Hilfe des Radius  $r_s$  der ein Ion enthaltenden Elementarkugel auszudrücken. Wenn man nämlich bei den Erdalkalimetallen  $\Delta\Phi$  z. B. mit Hilfe des kürzesten Abstandes zweier Ionen im Gitter angeben wollte, so wäre der Ausdruck von  $\Delta\Phi$  nicht für alle Erdalkalimetalle derselbe, da die Erdalkalimetalle, wie bekannt, in verschiedenen Gittertypen kristallisieren. Und zwar kristallisiert Be und Mg in dem Typus der hexagonal dichtesten Packung, Ca und Sr im flächenzentriert kubischen und Ba im körperzentriert kubischen Gittertypus. Wir werden also hier  $\Delta\Phi$  durch  $r_s$  ausdrücken.  $r_s$  kann man mit Hilfe der folgenden Beziehungen für die verschiedenen Gittertypen leicht berechnen.

Gittertypus der hexagonal dichtesten Packung

$$r_s = \frac{1}{2} \left( \frac{3\sqrt{3}}{2\pi} \frac{c}{a} \right)^{1/3} a, \quad (6)$$

wo  $a$  die kürzeste Entfernung zweier Atome im Gitter bedeutet und  $c$  im Idealfall durch folgende Relation  $c = 2(2/3)^{1/2} a$  definiert ist.

Flächenzentriert kubischer Gittertypus

$$r_s = \frac{1}{2} \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{1/3} \delta, \quad (7)$$

wo  $\delta$  die Kantenlänge des vier Ionen enthaltenden Elementarwürfels ist.

Körperzentriert kubischer Gittertypus

$$r_s = \frac{1}{2} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \delta, \quad (8)$$

wo  $\delta$  die Kantenlänge des zwei Ionen enthaltenden Elementarwürfels bezeichnet.

Mit Hilfe von  $r_s$  kann man für Erdalkalimetalle  $\Delta\Phi$  und  $\Phi$  folgendermaßen darstellen:

$$\Delta\Phi = \frac{6\varepsilon}{r_s^3}, \quad \Phi = -\frac{1}{2} \Delta\Phi \left( r_s^3 - \frac{r^3}{3} \right). \quad (9)$$

Diese Ausdrücke setzen wir in Formel (3) ein. Die Integrale lassen sich, da alles kugelsymmetrisch ist, auf ganz elementarem Wege berechnen. Nach Durchführung der Integration kann man das erste, vierte und fünfte Glied von (3) zusammenziehen, da diese zu  $1/r_s$  proportional sind. Das

zweite und dritte Glied, welche zu  $1/r_s^3$  proportional sind, kann man ebenfalls zusammenziehen. Man erhält also für die Gitterenergie folgenden einfachen Näherungsausdruck

$$U = -\frac{A}{r_s} + \frac{B}{r_s^3}. \quad (10)$$

Die Bedeutung der Konstanten ist die folgende:

$$A = \frac{36}{10} \varepsilon^2 + 2 \cdot 6^{1/3} \cdot \kappa_A \varepsilon^{4/3} = 4,755 \varepsilon^2, \quad (11)$$

$$B = 6 \varepsilon \int_0^{r_s} \left\{ \frac{5}{3} \kappa_F (\Delta \varphi)^{2/3} - \left( \psi + \varphi - \frac{2\varepsilon}{r} \right) \right\} r^2 dr. \quad (12)$$

$A$  ist also eine universelle Konstante,  $B$  hängt dagegen von der Elektronenverteilung der zweifachen Erdalkalitionen und von  $r_s$  ab. Die Abhängigkeit von  $r_s$  kann man aber in erster Näherung aus analogen Gründen wie bei den Alkalimetallen (vgl. l. c. V.) vernachlässigen und  $B$  als eine von  $r_s$  unabhängige Größe betrachten.

Mit dieser Vernachlässigung kann man aus der Gleichung  $\frac{dU}{dr_s} = 0$  sehr einfach den Wert von  $r_s$  in der Gleichgewichtslage bestimmen. Wenn wir denjenigen Wert von  $r_s$ , welcher der Gleichgewichtslage entspricht, mit  $R$  bezeichnen, so folgt

$$R = \left( \frac{3B}{A} \right)^{1/2}. \quad (13)$$

Wenn man  $B$  mit Hilfe von (13) aus (10) eliminiert, so erhält man in der Gleichgewichtslage

$$U = -\frac{2A}{3} \frac{1}{R}. \quad (14)$$

Da  $A$  eine universelle Konstante ist, folgt aus dieser Relation, daß die Gitterenergie der Erdalkalimetalle zu  $1/R$  proportional ist.

Für die Kompressibilität  $k$  der Erdalkalimetalle kann man ebenfalls eine einfache Formel herleiten. Aus der Definitionsgleichung von  $k$  folgt

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{12 \pi R} \left( \frac{d^2 U}{d r_s^2} \right)_{r_s=R} \quad (15)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (10) und (13) findet man sehr einfach

$$\left( \frac{d^2 U}{d r_s^2} \right)_{r_s=R} = \frac{2A}{R^3}, \quad (16)$$

womit man aus (15) für die Kompressibilität der Erdalkalimetalle folgende Formel erhält

$$k = \frac{6 \pi}{A} R^4. \quad (17)$$

Nach dieser Formel ist also die Kompressibilität der Erdalkalimetalle zur vierten Potenz von  $R$  proportional.

Da die Formeln (14) und (17), welche sich auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur beziehen, auf Grund des Näherungsausdruckes (3) hergeleitet wurden, wird man ihnen ebenfalls nur näherungsweise Gültigkeit zuschreiben. Da unsere Näherungsmethode hauptsächlich für Metalle gilt, welche aus elektronenreichen Ionen aufgebaut sind, wird man natürlich für Be keine gute Übereinstimmung mit der Erfahrung erwarten.

Wir wollen nun die Formeln (14) und (17) mit Hilfe der empirischen Daten prüfen, welche in der Tabelle 1 zusammengestellt sind. Die Werte von  $R$  wurden aus den Daten der Landolt-Börnstein-Tabellen<sup>1)</sup> mit Hilfe der Formeln (6), (7) und (8) berechnet<sup>2)</sup> und beziehen sich auf Zimmertemperatur. Wir haben hier von einer Unrechnung der  $R$ -Werte auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur abgesehen, da dies bei den Radien nur eine ganz minimale Korrektur bedeuten würde, welche hier innerhalb der Fehlergrenzen unseres Verfahrens liegt. Der empirische Wert der Gitterenergie wurde mit Hilfe folgender Relation berechnet

$$U = J_1 + J_2 + S, \quad (18)$$

wo  $J_1$  die erste,  $J_2$  die zweite Ionisierungsenergie des freien Erdalkaliumatoms und  $S$  die Sublimationsenergie des Erdalkalimetalls bedeutet. Die Ionisierungsenergien sind einer Zusammenstellung von Groot und Penning<sup>3)</sup> entnommen. Die Sublimationswärmen stammen mit Ausnahme des Wertes für Be aus der Arbeit von Rabinowitsch und Thilo<sup>4)</sup> und beziehen sich auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur. Die Sublimationswärme des Be wurde den Landolt-Börnstein-Tabellen (l. c.) entnommen und auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur umgerechnet. Die in der Tabelle 1 angegebenen Kompressibilitäten beziehen sich mit Ausnahme der Kompressibilität des Be auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur; diese wurden aus den empirischen Daten der Landolt-Börnstein-Tabellen (l. c.) durch lineare Extrapolation bestimmt. Die extrapolierten Werte dürften hier größeres Vertrauen verdienen als die entsprechenden Werte bei Alkalien, da hier die durch die Extrapolation bedingte Korrektur durchschnittlich

---

<sup>1)</sup> Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen. — <sup>2)</sup> Bei Be und Mg, welche in der hexagonal dichtesten Packung kristallisieren, wurde bei der Berechnung von  $R$  aus den empirischen Daten die Abweichung der Gitterstrukturen vom Idealfall [ $c = 2(2/3)^{1/2} a$ ] berücksichtigt. — <sup>3)</sup> Geiger-Scheel, Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIII/1, Artikel von W. de Groot u. F. M. Penning, S. 106, 107. — <sup>4)</sup> E. Rabinowitsch u. E. Thilo, ZS. f. phys. Chem. (B) 6, 298, 1930.

nur rund 7% der Werte der bei Zimmertemperatur gemessenen Kompressibilitäten beträgt. Die Kompressibilität des Be bezieht sich auf 30° C; die Extrapolation konnte für dieses Metall nicht durchgeführt werden, da die experimentellen Daten hierfür nicht genügen.

In der Tabelle 2 steht die Gitterenergie und die Kompressibilität der Erdalkalimetalle, welche wir aus den Formeln (14) und (17) mit den empirischen Radien der Tabelle 1 berechnet. Ein Vergleich der Gitterenergien der Tabelle 2 mit den empirischen Werten der Tabelle 1 zeigt mit Ausnahme von Be eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten. Die Werte von  $U$  in der Tabelle 2 sind — wenn wir von Be absehen — durchschnittlich nur um 7% größer als die empirischen. Bei Be ist natürlich aus den erwähnten Gründen der Fehler größer. Für die Sublimationswärme würden wir bedeutend schlechtere Resultate erhalten, und zwar wäre diese durchschnittlich um einen Faktor 2 zu groß. Die Sublimationswärme erhält man nämlich aus Formel (18) als die Differenz zweier relativ großer Zahlen, wodurch sich natürlich ein ganz kleiner Fehler in  $U$  bei  $S$  schon sehr stark bemerkbar macht, und zwar steigt ein Fehler

Tabelle 1. Experimentelle Daten.

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$R$ in Å . . . . .	1,24	1,77	2,17	2,37	2,47
$J_1$ in kcal/Mol . . .	214,1	175,6	140,5	130,8	119,7
$J_2$ in kcal/Mol . . .	418,5	345,4	272,7	253,3	229,5
$S$ in kcal/Mol . . . .	63,1	40,8	39,2	39,2	39,2
$U$ in kcal/Mol . . . .	695,7	561,8	452,4	423,3	388,4
$k$ in $10^{-12}$ cm <sup>2</sup> /dyn	0,88	2,8	5,9	7,8	9,2

Tabelle 2.  $U$  und  $k$  berechnet aus den Formeln (14) bzw. (17) mit dem empirischen Wert von  $R$ .

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$U$ in kcal/Mol . . . .	849,7	595,3	485,5	444,6	426,6
$k$ in $10^{-12}$ cm <sup>2</sup> /dyn	0,412	1,71	3,86	5,50	6,49

Tabelle 3.  $R$  aus Formel (13) berechnet,  $U$ ,  $S$  und  $k$  sind mit diesem  $R$ -Wert aus den entsprechenden Formeln (14), (17) und (18) berechnet.

	Ca	Sr	Ba
$R$ in Å . . . . .	2,30	2,54	2,75
$U$ in kcal/Mol . . . . .	458,1	414,8	383,1
$S$ in kcal/Mol . . . . .	44,9	30,7	33,9
$k$ in $10^{-12}$ cm <sup>2</sup> /dyn . . .	4,88	7,25	9,96

in  $U$  in bezug auf  $S$  durchschnittlich rund auf das Zwölffache an. Die Kompressibilitäten der Tabelle 2 sind etwas zu klein, stimmen aber in Anbetracht der sehr vereinfachten Annahmen genügend gut mit den experimentellen Werten der Tabelle 1 überein. Man sieht also, daß die Formeln (14) und (17) durch den experimentellen Befund befriedigend bestätigt werden.

Aus Formel (13) kann man aber auch  $R$  sehr einfach theoretisch bestimmen. Um dies durchzuführen, haben wir  $B$  aus Formel (12) zu berechnen. Der Integrand in (12) fällt für zweifache Ionen mit wachsendem  $r$  sehr rasch auf 0 ab. Die Gebiete, welche in größerer Entfernung vom Kern liegen, sind also für das Integral unbedeutend. Aus diesem Grunde kann man die obere Grenze dieses Integrals durch  $\infty$  ersetzen. Wir benutzten zur Berechnung von  $B$  für die Elektronenverteilung der Ionen die Lenz-Jensensche bis ins Unendliche auslaufende statistische Verteilung. Diese Ladungsverteilung gibt in größerer Entfernung vom Kern nur eine grobe Approximation, in den inneren Gebieten des Ions nähert sie aber die wirkliche Verteilung gut an. Da, wie eben bemerkt wurde, die äußeren Gebiete des Ions bei der Berechnung von  $B$  nicht stark ins Gewicht fallen, kann man die Lenz-Jensensche Verteilung benutzen<sup>1)</sup>. Die in der Tabelle 3 angegebenen Werte von  $R$  wurden auf diese Weise bestimmt, wobei wir im Integral von  $B$  die obere Grenze durch  $\infty$  ersetzten. Die Rechnungen führten wir für die Metalle Ca, Sr und Ba durch, welche aus elektronenreichen Ionen aufgebaut sind und für welche Meßergebnisse vorliegen, mit welchen wir unsere Resultate vergleichen können. Die berechneten Werte von  $R$  sind durchschnittlich nur um 8% zu groß. Die Ursache dessen, daß die Radien etwas zu groß sind, ist darin zu suchen, daß die Lenz-Jensensche Elektronenverteilung in den äußeren Gebieten zu langsam auf 0 abfällt. Die in der Tabelle 3 angegebenen Werte von  $U$ ,  $S$  und  $k$  wurden mit Hilfe der theoretisch bestimmten  $R$ -Werte aus den Formeln (14), (18) bzw. (17) ermittelt. Der Vergleich der berechneten Werte mit den experimentellen Daten der Tabelle 1 führt zu durchaus befriedigenden Resultaten.

Man sieht also, daß man mit ganz einfachen Überlegungen die Bindung der Erdalkalimetalle erklären kann und zu brauchbaren quantitativen

---

<sup>1)</sup> Wir verweisen diesbezüglich auch auf II. und III. In II. berechneten wir die Konstanten des metallischen Kaliums mit Hilfe der Lenz-Jensenschen bis ins Unendliche reichenden statistischen Elektronenverteilung der Ionen, in III. aber mit Hilfe der Hartreeschen Elektronenverteilung der Ionen. Die Resultate der beiden Berechnungen stimmen sehr gut überein, was im wesentlichen ebenfalls eine Folge des weiter oben Gesagten ist.

Resultaten gelangt. Wir möchten nochmals hervorheben, daß die hier durchgeführten Rechnungen nur eine erste Näherung darstellen, welche man noch bedeutend verbessern kann.

Während der Durchführung der vorliegenden Untersuchung erschien eine Arbeit von Fröhlich<sup>1)</sup>. Am Schluß der vorangehenden Arbeit haben wir bemerkt, daß Fröhlich in seiner Arbeit für die Gitterenergie und Kompressibilität der Alkalimetalle Formeln herleitet, welche mit unseren für dieselben Metalle auf einem gänzlich anderen Wege hergeleiteten Formeln (vgl. l. c. V.) bis auf ein Korrektionsglied übereinstimmen. Die von Fröhlich für die Gitterenergie und Kompressibilität der Erdalkalimetalle auf analogem Wege hergeleiteten Formeln<sup>2)</sup> unterscheiden sich von den unseren schon stärker, so daß wir hier von einem Vergleich der Fröhlichschen Formeln mit den unseren absehen. Fröhlich erhält mit seiner Methode sowohl bei Alkalimetallen wie bei Erdalkalimetallen für  $U$ ,  $S$  und  $k$  Werte, welche mit Ausnahme der Kompressibilitäten der Erdalkalimetalle mit den experimentellen Daten gut übereinstimmen. Zu bemerken ist jedoch, daß Fröhlich zur Bestimmung der Radien in seine Rechnungen die empirische Ionisierungsenergie der Alkali- und Erdalkaliatome einführt, während wir unsere Resultate ohne Zuhilfenahme empirischer Parameter erhielten.

Wir möchten zum Schluß noch einige Bemerkungen bezüglich der Anwendbarkeit unserer Methode auf die Metalle Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg machen. Die in den vorhergehenden Arbeiten und die hier behandelten Metalle sind alle aus Ionen aufgebaut, deren äußerste abgeschlossene Elektronenschale eine  $(s, p)$ -Schale ist. Wenn man nun die Überlegungen der vorangehenden Arbeit (l. c. V.) auf die Metalle Cu, Ag, Au und die hier gegebenen Ausführungen auf die Metalle Zn, Cd, Hg anwendet, so erhält man keine guten Resultate, und zwar ergibt sich für die Metalle Ag, Au und Hg, welche aus sehr elektronenreichen Ionen aufgebaut sind und für welche wir deshalb eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Konstanten erwarten könnten, der Betrag der Gitterenergie als zu klein. Den Grund dieser Unstimmigkeit sehen wir darin, daß diese Metalle aus Ionen aufgebaut sind, deren äußerste abgeschlossene Elektronenschale eine  $d$ -Schale ist. Bei diesen Metallen dürfte nun die Austauschwechselwirkung der Metallelektronen mit den Elektronen der äußersten Schale größer sein als bei Metallen, welche aus Ionen aufgebaut sind, deren äußerste Elektronenschale eine  $(s, p)$ -Schale ist. Dies bedeutet, daß man bei Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg die

---

<sup>1)</sup> H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle, Struktur und Eigenschaften der Materie. Bd. XVIII. Berlin, Jul. Springer, 1936. — <sup>2)</sup> H. Fröhlich, l. c. S. 282.

negative Energie  $W_A$ , welche aus der Austauschwechselwirkung der Metall-  
elektronen mit den Rumpfelektronen resultiert, nicht mehr vernachlässigen  
kann, mit deren Berücksichtigung man für diese Metalle voraussichtlich  
bedeutend bessere Resultate erhält. Die Berechnung der Kompressibilitäten  
führt bei Cu, Ag, Au zu viel zu großen Resultaten; dies ist nach Fuchs<sup>1)</sup>  
darauf zurückzuführen, daß man bei diesen Metallen die gegenseitige Wechsel-  
wirkungsenergie der Ionen,  $V$ , welche aus der Überlappung der Elektronen-  
wolken der Rumpfe resultiert, ebenfalls nicht mehr vernachlässigen kann.  
Für Zn, Cd, Hg erhält man mit unserem vereinfachten Modell für die Kom-  
pressibilität schon brauchbare Resultate, was eine Folge dessen ist, daß diese  
Metalle aus zweifachen Ionen aufgebaut sind, deren Ausdehnung relativ  
kleiner ist, als die der Metalle Cu, Ag, Au, so daß hier  $V$  keine wesentliche  
Rolle spielt.

Herrn Prof. Dr. R. Ortway und der Széchenyi-Gesellschaft danke  
ich für die Unterstützung und Förderung meiner Arbeit.

*Budapest*, Institut f. theoret. Physik der Universität, November 1936.

---

<sup>1)</sup> K. Fuchs, Proc. Roy. Soc. London (A) **151**, 585, 1935.