

## Zur physikalischen Deutung der kristallographischen Ionenradien\*

Von Dr. habil. H. JENSEN

Institut für theoretische Physik an der Universität Hamburg

Bericht. 16. August 1939

### Einleitung und Zusammenfassung.

Die Gitterkonstanten der Alkalihalogenidkristalle zeigen einen merkwürdigen gesetzmäßigen Zusammenhang, der zur Aufstellung des Begriffs kristallographische Ionenradien geführt hat und der in den Abb. 1a und 1b graphisch dargestellt ist. Wir haben als Ordinaten jedesmal die Abstände benachbarter Ionen im Gitter (Gitterkonstanten) aufgetragen und als Abscisse in Abb. 1a die Ordnungszahl der Alkalien, in Abb. 1b die Ordnungszahl der Halogene gewählt. Sodann haben wir in Abb. 1a alle Fluoride, alle Chloride usw. durch je einen gestrichelten Linienzug verbunden, in Abb. 1b entsprechend alle Li-Halogenide, alle Na-Halogenide usw. Dabei zeigt sich, daß die so entstandenen Linienzüge fast streng parallel laufen (die Abstände der Linienzüge voneinander sind durch die beigelegten Ziffern an den durch die Pfeile markierten Stellen angegeben).

Es lag nahe, diesen empirischen Sachverhalt zu deuten durch die Vorstellung<sup>1)</sup>, die Ionen im Kristall seien Kugeln mit festem Radius, die sich im Gitter berühren. Der Abstand zweier Kugelmittelpunkte ist dann die Summe der beiden Radien, und wenn wir nun etwa das Kation festhalten (Abb. 1a) und als Anion nacheinander alle Halogene wählen, so unterscheiden sich die entsprechenden Gitterkonstanten genau um den Unterschied der Radien von F<sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup>, bzw. Cl<sup>-</sup> und Br<sup>-</sup> usw., ganz einerlei, welches Kation wir dabei ins Auge gefaßt haben. So ergibt sich zwangsläufig das Parallellaufen der Linienzüge in Abb. 1a und ganz entsprechend auch in Abb. 1b.

Wie fügt sich nun diese Vorstellung der starren Ionen mit festen Radien in das heutige Bild vom Atombau ein? Das alte Bohrsche Atommodell, in dem die Elektronen in festen Bahnen auf bestimmten Schalen umlaufend gedacht wurden, kam einer solchen Vorstellung in gewisser Weise entgegen; das Programm, diese beiden Modellvorstellungen aufeinander abzustimmen<sup>2)</sup>, wurde jedoch nicht sehr weit durchgeführt, weil die systematische Erforschung der Abstandsverhältnisse in den Kristallgittern zeitlich gerade zusammenfiel mit der Entwicklung der Wellenmechanik, die ja dem Bohrschen Atom seinen bildhaften Charakter weitgehend nahm und zeigte, daß schon ein freies Atom bzw. Ion keine scharfen Grenzen besitzt; vielmehr kann ein zum Atom gehöriges Elektron noch in großer Entfernung vom Kern angetroffen werden, allerdings nur mit einer rasch (exponentiell) abnehmenden Wahrscheinlichkeit. Diese kontinuierlich mit dem Abstand vom Kern variierte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen, durch welche die alten Bohrschen Bahnen zu ersetzen sind, bezeichnet man häufig anschaulich als die den Kern umgebende Elektronenwolke, die mit zunehmendem Abstand vom Kern in ihrer Dichte rasch abnimmt, und die — bei den uns hier interessierenden

Ionen der Alkalien und Halogene in „Edelgaskonfiguration“ — kugelsymmetrisch ist.

Wenn sich nun zwei Ionen einander nähern, so beginnen ihre Elektronenwölken einander wechselseitig zu durchdringen und zu deformieren. Gerade diese Durchdringung führt, wie wir unten näher sehen werden, zu den Abstoßungskräften, welche mit abnehmendem Mittelpunktsabstand rasch ansteigen und schließlich vergleichbar werden mit den viel langsamer veränderlichen Coulombschen Anziehungskräften der Ionenladungen; bei einem bestimmten Gleichgewichtsabstand, der Gitterkonstanten, halten sich dann Anziehungs- und Abstoßungskräfte die Waage.

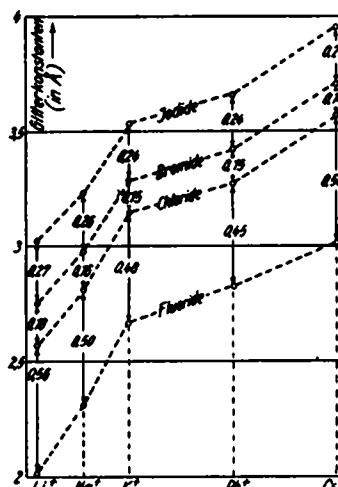


Abb. 1a.

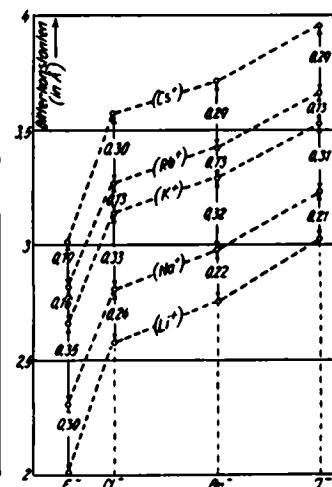


Abb. 1b.

Ordinaten: Gitterkonstanten.  
Abscissen: Abb. 1a Ordnungszahlen der Alkali-Ionen, Abb. 1b der Kationen.

Während die Quantentheorie so in der Lage ist, das Zustandekommen der Gleichgewichtslage im Gitter zu verstehen und die Gitterkonstanten in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment zu berechnen<sup>3)</sup>, birgt sie andererseits große Schwierigkeiten für die Vorstellung der individuellen Ionenradien, d. h. für die Aufteilung der Gitterkonstanten in zwei Beiträge, welche den beiden Ionen einzeln zuzuschreiben wären. Denn weil die Elektronenwölken im Gitter einander durchdringen, so läßt sich keine eindeutige Grenze zwischen ihnen ziehen und von einem beliebig herausgegriffenen Elektron läßt sich in Strenge gar nicht sagen, ob es zum einen oder zum anderen Ion gehört.

Besonders eindringlich zeigt sich diese Sachlage in der experimentell bestimmten Elektronenverteilung im NaCl-Gitter, die durch Analyse des Intensitätsverlaufs bei der Beugung von Röntgenstrahlen am Gitter gewonnen wurde nach dem Verfahren, das Brill in dieser Zeitschrift<sup>4)</sup> beschrieben hat. In der Abb. 9 der Brillschen Arbeit sieht man zwar, daß das Cl<sup>-</sup>-Ion zweifellos ausgedehnter ist als das Na<sup>+</sup>-Ion, jedoch liegt zwischen beiden ein breiter, keineswegs kugelsymmetrischer Gürtel von ziemlich geringer Elektronendichte. Man erkennt also, daß die Ele-

\* Nach einem im Februar 1939 in Kiel gehaltenen Vortrag.

<sup>1)</sup> Wegen der historischen Entwicklung der Vorstellung von Ionenradien vgl. die zusammenfassenden Darstellungen etwa bei Goldschmidt: Kristallchemie, Handwörterbuch der Naturwiss., II. Aufl., Bd. 5, oder bei Grimm u. Wolff: Atombau und Chemie, Handbuch der Physik, Bd. 24, 2. Teil, II. Aufl.

<sup>2)</sup> Vgl. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, Videnskapsakademien Oslo [1926], und die dort auf S. 14 genannten Arbeiten.

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. Jensen, Z. Physik 101, 164 [1936]; Landshoff, ebenda 102, 201 [1936] und die weiter unten zitierte Arbeit Paulings.

<sup>4)</sup> Diese Ztschr. 51, 277 [1938].

tronenwolken der freien Ionen sich im Gitter in der Tat stark deformiert haben und daß sich schwerlich eine willkürfreie Abgrenzung zwischen ihnen ziehen läßt. In den neueren genaueren Ergebnissen von *Grimm*, *Brill* und Mitarbeitern<sup>5)</sup> bleibt diese Schwierigkeit durchaus bestehen (vgl. Abb. 5 und den zugehörigen Text der letztgenannten Arbeit), und die Verff. haben deshalb auch darauf verzichtet, eine solche Abgrenzung vorzunehmen und aus ihren Meßergebnissen einen Ionenradius zu konstruieren.

Wollte man dies doch nach einem plausiblen Näherungsverfahren versuchen — wie wir es unten an Hand der theoretischen Ladungsverteilungen durchführen wollen —, so wäre dazu nötig, auch die übrigen Alkalihalogenidgitter in derselben Weise auszumessen, denn für die Hypothese der Ionenradien ist ja nicht ihre Abgrenzung in einem einzelnen Gitter das Wichtige, sondern ihre Konstanz in den verschiedenen Gittern.

Die wirklich vorliegenden Elektronenverteilungen, wie sie das Experiment und die stenge wellenmechanische Rechnung zeigen, liefern also keine bindende Handhabe zur Aufteilung des Gitters in einzelne scharf begrenzte Ionen<sup>6)</sup>. — Nun zeigen die Abb. 1a und 1b aber auch, daß die Kurvenzüge nicht genau parallel sind, sondern daß merkliche Abweichungen vorliegen, wie man aus den beigefügten Abstandszahlen erkennt, und daß deshalb der aus der Parallelität hergeleitete Begriff des „Ionenradius“ auch vom rein empirischen Standpunkt den Charakter einer Schematisierung trägt. Es ist darum nicht verwunderlich, daß er in einer strengen Rechnung keinen Platz hat.

Andererseits nötigt aber der heuristische Wert dieser Begriffsbildung — der sich bei so vielen mineralogischen und kristallchemischen Problemen erwiesen hat — doch zu einer physikalischen Interpretation dieses Begriffs. Das Problem ist also, zu untersuchen, ob es nicht eine im Rahmen der Quantentheorie wohlbestimmte näherungsweise Darstellung der Ladungsverteilung gibt, die es gestattet — innerhalb dieser Näherung —, den Ionen im Gitter rein theoretisch einen definierten Radius zuzuschreiben. Dann läßt sich durch die Rechnung prüfen, ob dieser theoretische Radius sich wirklich in den verschiedenen Gittern als konstant erweist.

Ein solches geeignetes Näherungsverfahren zur Berechnung der Elektronenwolke bietet nun das Atommmodell von *Thomas* und *Fermi*, das von den feineren Einzelheiten der wellenmechanischen Elektronenverteilung absieht, aber doch gerade die wichtigsten Züge, vor allem das *Pauli*-Prinzip, in konsequenter Weise berücksichtigt. Den Grundgedanken dieses Modells wollen wir im folgenden Abschnitt am Beispiel des freien Ions kurz entwickeln<sup>7)</sup> und dann

<sup>5)</sup> Brill, Grimm, Hermann u. Peters, Ann. Physik 34, 393 [1939].

<sup>6)</sup> In der Literatur werden häufig die *Paulingschen* Ionenradien (J. Amer. chem. Soc. 49, 736 [1927]; Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchemie, (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 67, 377 [1928]) als „wellenmechanisch berechnet“ zitiert; dies ist etwas irreführend: In der *Paulingschen* Arbeit wird auf Grund wellenmechanischer Überlegungen gezeigt, wie die Abstoßungskräfte und damit auch das Einstufen des Kräftegleichgewichts bei der Gitterkonstanten zustande kommen. Die danach durchgeführte Aufteilung der Gitterkonstanten in die Beiträge der einzelnen Ionen hat jedoch den gleichen formalempirischen Charakter wie bei *Goldschmidt* (l. c.); das Zustandekommen und vor allem die Konstanz der Radien wird wellenmechanisch nicht begründet, nur wird — die Existenz der Radien vorausgesetzt —, ihre Abhängigkeit von der Ordnungszahl quantentheoretisch plausibel gemacht. Das wichtigste Verdienst der *Paulingschen* Arbeit ist jedoch die Systematisierung der Abweichungen von der strengen Radienadditivität, die später von *Zachariasen* (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem., [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 80, 137 [1931]) weiter ausgeführt wurde.

<sup>7)</sup> Wegen der mathem. Durchführung und Literaturhinweise vgl. etwa die zusammenfassende Darstellung bei *Hellmann*: Quantenchemie, Leipzig 1937, Kap. I, oder *Hellmann u. Jost*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 806 [1934], oder *Sommerfeld*: Wellenmechanik. Ergänzungsband zu Atombau u. Spektrallinien, Leipzig 1939, 2. Aufl.

im letzten Abschnitt die Berechnung<sup>8)</sup> der Ionenradien auf Grund des Modells besprechen und mit den empirischen kristallographischen Werten vergleichen.

### Das Atommmodell von Thomas und Fermi.

Verschiedene Elektronenverteilungen bedingen für das Atom (bzw. Ion) auch einen verschiedenen Energieinhalt, und dem Grundzustand des Atoms entspricht die zum niedrigsten Energiewert gehörige Verteilung; diese müssen wir also unter allen denkbaren Elektronenverteilungen aufsuchen. Das erfordert die Kenntnis der Energie einer beliebigen Elektronenwolke, und deshalb ist der quantentheoretische Energieansatz das Kernstück des *Thomas-Fermischen* Modells.

1. Die potentielle Energie der Elektronen ist ganz klassisch-elektrostatisch zu berechnen; sie röhrt her von den Abstoßungskräften der Elektronen untereinander<sup>9)</sup> und den Anziehungskräften zwischen Kern und Elektronen; letzterer Anteil überwiegt, und deshalb ist die potentielle Energie negativ. Sie wird dem Betrag nach um so größer, je enger sich die Elektronenwolke um den Kern zusammenzieht; bei Berücksichtigung der potentiellen Energie allein würde sich deshalb überhaupt kein stabiles ausgedehntes Atom ergeben; das wesentliche quantentheoretische Element ist also der zweite Energiebeitrag:

2. Die kinetische Energie der Elektronen. Diese wollen wir zunächst am Beispiel einer Elektronenwolke homogener Dichte, dem sogenannten homogenen Elektronengas, betrachten. Der Geschwindigkeit  $v$  irgendeines Elektrons dieses Gases müssen wir nach der *De Broglieschen* Beziehung  $\lambda = h/mv$  eine Wellenlänge  $\lambda$  des mit der Elektronenbewegung verknüpften Wellenvorgangs zuordnen, und das ganze Gas können wir demgemäß als System von Materiewellen auffassen, dessen Eigenschwingungen von Elektronen besetzt sind. Nun kann aber nach dem *Paulischen* Ausschließungsprinzip jede Eigenschwingung nur von zwei Elektronen besetzt werden — zwei wegen der beiden möglichen Spinorientierungen —. Also auch im tiefsten möglichen Energiezustand des Gases gibt es nicht nur Elektronen auf langen Wellen (kleine Geschwindigkeiten), sondern auch kürzere Wellenlängen (größere Geschwindigkeiten) sind mit Elektronen besetzt. Die Rechnung zeigt<sup>10)</sup>, daß die kürzeste besetzte Wellenlänge  $\lambda_0$  von der Größenordnung des mittleren Abstands zweier Elektronen ist, und diesen können wir gleich  $\sqrt{\frac{1}{n}}$  setzen, wenn  $n$  die Dichte des Elektronengases (Zahl der Elektronen pro Volumeneinheit) ist; genauer gilt:

$$\lambda_0 = \sqrt{\frac{8\pi}{3}} \cdot \frac{1}{n} \quad (1)$$

Rechnen wir nach der *de Broglieschen* Beziehung diese Wellenlänge wieder in die entsprechende Geschwindigkeit  $v_0$

<sup>8)</sup> Jensen, Meyer-Gossler u. Rhode, Z. Physik 110, 277 [1938]; diese Ztschr. 51, 657 [1938].

<sup>9)</sup> Hierbei muß beachtet werden, daß in der kontinuierlich verteilten Wolke jedes Elektron nicht auf sich selbst zurückwirkt; dies ist in den ursprünglichen Ansätzen von *Thomas* u. *Fermi* nicht geschehen. Am besten berücksichtigt man diese Korrektur durch die sog. Austauschkorrektion; vgl. dazu *Jensen*, Z. Physik 101, 141 [1936], § 1-3.

<sup>10)</sup> Vgl. die oben zitierten zusammenfassenden Darstellungen. Wenn wir das Gas in einen endlichen Volumenbereich einschließen, so ist nur eine diskrete Zahl von Eigenschwingungen vorhanden, die längste Welle ist von der Größenordnung der Linearabmessung des Volumens, die kürzeren Wellen das  $1/2$ -,  $1/3$ - usw. fache. Wird das Volumen größer, so auch die längsten Eigenwellen. Wenn wir jedoch dabei die Elektronendichte konstant halten, so sind bei größerem Volumen auch mehr Elektronen vorhanden, so daß die Eigenschwingungen höher hinauf besetzt werden müssen. So ergibt sich dann, daß die kürzeste besetzte Wellenlänge vom Gesamtvolume unabhängig ist und nach (1) nur durch die Dichte bestimmt ist.

um und berechnen wir die zugehörige kinetische Energie dieser schnellsten Elektronen, so erhalten wir:

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{2}{2} m \cdot \left( \frac{\hbar}{\lambda_0 m} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3}{8\pi} \cdot n \right)^{3/2} \quad (2)$$

Die mittlere kinetische Energie der Elektronen ist, wie die Rechnung zeigt, das  $\frac{3}{5}$ fache dieser Grenzenergie, sie ist also proportional zu  $n^{3/2}$  und steigt demgemäß mit der Dichte an.

Auch für eine Elektronenwolke, deren Dichte von Ort zu Ort wechselt, können wir nun die mittlere kinetische Energie der Elektronen an jeder Stelle gemäß (2) berechnen und erhalten daraus durch Integration, zusammen mit der potentiellen Energie, den gesamten Energieinhalt des Atoms für jede beliebige Dichteverteilung. Es ist dann ein einfaches mathematisches Problem, die zum Energieminimum gehörige Verteilung aufzusuchen. — Man sieht sofort, warum nun die Elektronenwolke sich nicht ganz auf den Kern zusammenzieht, denn dabei würde sich die Elektronendichte immer mehr erhöhen, und zugleich nach (2) — letzten Endes wegen des Pauli-Prinzips — auch die mittlere kinetische Energie der Elektronen; diese Vermehrung der kinetischen Energie wird dann schließlich den Gewinn an negativer potentieller Energie übercompensieren, so daß das Minimum der Energie bei einer bestimmten räumlich ausgedehnten Elektronenverteilung liegt. Auf die mathematische Berechnung dieser Verteilung wollen wir hier nicht eingehen<sup>11)</sup>; wir geben nur in Abb. 2 als Beispiel die so berechnete Elektronenverteilung im freien Rb<sup>+</sup>-Ion wieder und zum Vergleich dazu auch das Ergebnis der strengen wellenmechanischen Rechnung.

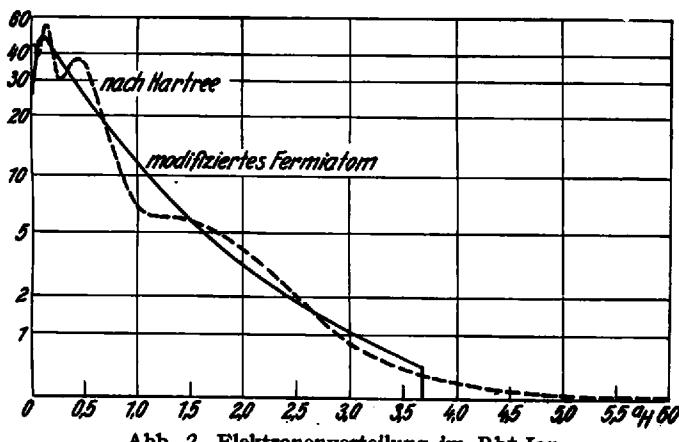


Abb. 2. Elektronenverteilung im Rb<sup>+</sup>-Ion.

Ordinate  $16\pi r^2 a_H^{-3}$  Dichte. Abscisse: Abstand  $r$  vom Kern in Bohrschen Wasserstoffradien  $a_H$ . Gestrichelte Kurve: Wellenmechanische Berechnung nach Hartree. Ausgezogene Kurve: Thomas-Fermisches Atommodell. (Wegen des Zusatzes „modifiziert“ vergleiche Fußnote 9.) Ordinatenmaßstab ist logarithmisch; dabei treten die Unterschiede bei kleinen Dichten stark hervor.

Wichtig ist, daß im Thomas-Fermischen Modell auch das freie Ion einen scharfen Rand besitzt — im Gegensatz zum exponentiellen Abklingen der Dichte bei der strengen wellenmechanischen Behandlung —. Dieser Rand ist aber nicht mit dem kristallographischen Ionenradius zu vergleichen, da im Gitter durch die Anziehungskräfte zwischen den Ionenladungen die Ionen zusammengepreßt sind<sup>12)</sup>.

Wir können aber den Ionen des Fermi-Modells theoretisch auch ihren Rand willkürlich vorschreiben; zu jedem festgehaltenen Radius  $r$  erhalten wir dabei eine bestimmte energetisch günstigste Elektronenverteilung; die zugehörige Energie ist dann allein eine Funktion von  $r$ :

$$\text{Energieinhalt des Ions} = E(r) \quad (3)$$

und für alle Radien, die kleiner sind als der des freien Ions,

<sup>11)</sup> Vgl. die oben genannten Literaturhinweise.

<sup>12)</sup> Für die kondensierten Edelgase dagegen, bei denen die Kohäsionskräfte sehr schwach sind, stimmen die aus den experimentellen Atomvolumina berechneten Atomradien ungefähr mit den theoretischen Radien des Thomas-Fermischen Modells überein, vgl. Jensen (I. c., Z. Physik 101, Tab. 1).

ist  $E(r)$  größer als die Energie des freien Ions<sup>13)</sup>. Um es also zusammenzupressen, muß man Arbeit leisten, die sich in der — wegen der erhöhten Dichte — erhöhten mittleren kinetischen Energie des Elektronengases wiederfindet. — Diese im Pauli-Prinzip begründete Dichteabhängigkeit der kinetischen Elektronenenergie bedingt die oben erörterten Abstoßungskräfte, welche sich der Kompression der Ionen widersetzen.

### Theoretische Berechnung der Ionenradien.

An Hand der im vorigen Abschnitt entwickelten Vorstellungen können wir jetzt die von Jensen, Meyer-Gossler und Rhode (I. c.) durchgeführte theoretische Bestimmung der Ionenradien erörtern. Dazu denken wir uns das Gitter aufgebaut aus solchen kugelsymmetrischen Thomas-Fermischen Ionen von — einstweilen unbestimmten — Radien. (Wir sehen also in unserer Approximation ab von den im wirklichen Gitter vorliegenden Abweichungen der Elektronenverteilung von der Kugelsymmetrie.) Die Gitterkonstanten, d. h. die Radiensummen:

$$d = r_{\text{Kation}} + r_{\text{Anion}} \quad (4)$$

entnehmen wir der Erfahrung<sup>14)</sup> und wollen daraus die Aufteilung in  $r_K$  und  $r_A$  für jedes Alkalihalogenid unabhängig rein theoretisch berechnen. Hierzu beachten wir, daß der Energieinhalt jedes einzelnen Ions von seinem Radius abhängt; also ist auch die gesamte Energie:

$$E = E_K(r_K) + E_A(r_A)$$

von der Aufteilung (4) abhängig, und wir müssen wieder die zum Energieminimum gehörige Aufteilung aufsuchen. Das gibt die Bedingung:

$$\delta E = \frac{dE_K}{dr_K} \delta r_K + \frac{dE_A}{dr_A} \delta r_A = 0 \quad (5)$$

$\delta E$  ist die zur Variation  $\delta r_K$  und  $\delta r_A$  gehörige Energieänderung. Die Summe  $r_K + r_A$  ist nach (4) fest vorgegeben, also gilt:  $\delta r_K + \delta r_A = 0$ , und dann folgt aus (5):

$$\frac{dE_K}{dr_K} = -\frac{dE_A}{dr_A} \quad (6)$$

Weil wir nun die Abhängigkeit der Energie des Ions vom Radius aus der Theorie kennen, so können wir für jedes Alkalihalogenidgitter aus (4) und (6) die Radien des Anions und Kations berechnen. Das Ergebnis ist in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Theoretische Ionenradien in I. Alkalien.

	O <sup>2-</sup>	Rb <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
Als Jodid .....	1,68	1,50	1,33	1,12
Als Bromid .....	1,59	1,46	1,29	1,07
Als Chlorid .....	1,58	1,44	1,29	1,06
Goldschmidt's Werte .....	1,65	1,49	1,33	0,98

### Halogene.

	J <sup>-</sup>	d <sub>G</sub>	Br <sup>-</sup>	d <sub>G</sub>	Cl <sup>-</sup>	d <sub>G</sub>
Raumzentrierte Gitter: gegen Calcium .....	2,81	-0,10	2,12	-0,10	1,97	-0,10
Flächenzentrierte Gitter: gegen Rubidium .....	2,16	+0,08	1,98	+0,02	1,82	+0,02
gegen Kalium .....	2,19	+0,01	2,00	0,00	1,85	0,00
gegen Natrium .....	2,10	-0,04	1,91	-0,04	1,75	-0,02
Schwankung .....	2,10	0,07	0,09	0,06	0,10	0,04
Goldschmidt's Werte .....	2,20		1,96		1,81	

<sup>13)</sup> Weil ja das freie Ion durch die zum absoluten Energieminimum gehörige Dichteverteilung bestimmt ist.

<sup>14)</sup> Weil wir die Abstoßungskräfte im Gitter, wie oben auseinandergesetzt, auch theoretisch kennen, könnten wir auch  $d$  berechnen. Wegen der Grobheit des Modells ergeben sich dabei jedoch Abweichungen (10—15 %) gegen die experimentellen Werte. Zum direkten Vergleich mit den empirischen kristallographischen Ionenradien, die natürlich im Anschluß an die experimentellen Gitterkonstanten bestimmt sind, ist es deshalb zweckmäßig, bei unserer Berechnung den Radien ebenfalls die experimentellen Gitterkonstanten zugrunde zu legen, vgl. dazu Jensen, Meyer, Rhode, I. c., S. 280,

Wenn wir zunächst die Alkalien und die Halogene der in den im Steinsalztypus kristallisierenden  $Rb^+$ ,  $K^+$ - und  $Na^+$ -Halogenide ins Auge fassen, so sehen wir, daß die theoretischen Radien sich in der Tat als recht konstant ergeben; außerdem stimmen sie, wie man aus den beigefügten Goldschmidtschen Werten entnimmt, sehr nahe mit den empirisch bestimmten Radien überein.

Dieses letzte Ergebnis erscheint uns besonders überraschend, weil der empirischen Bestimmung der Ionenradien noch eine Willkür anhaftet; alle Gitterkonstanten bleiben nämlich unverändert, wenn man z. B. alle Kationen um irgendeinen festen Betrag verkleinert, alle Anionen um denselben Betrag vergrößert; erst durch die willkürliche Wahl eines Ionenradius werden alle anderen „empirischen Radien“ festgelegt. Unser Ergebnis dürfen wir als Hinweis darauf deuten, daß die von Goldschmidt — unter Benutzung von Überlegungen Wasastjernas — getroffene Wahl des Ausgangsradius sehr glücklich war.

Die Halogenradien in den Cs-Verbindungen ergeben sich jedoch wesentlich größer als in den übrigen Halogeniden, von denen wir sie in der Tabelle auch abgetrennt haben. Nun kristallisieren die Cs-Halogenide aber in einem andern Gittertypus als die der andern Alkalien, und unser Ergebnis zeigt deshalb nur den schon von Goldschmidt (l. c.) betonten Umstand wieder auf, daß die kristallographischen Radien vom Gittertypus abhängig sind; dies erkennt man auch schon in Abb. 1a aus der Abweichung von der Parallelität der Kurven rechts unten und in Abb. 1b links oben<sup>16)</sup>.

Daß auch die Radien bei den im gleichen Typus kristallisierenden Salzen nicht ganz genau untereinander übereinstimmen, ist ebenfalls nicht verwunderlich, denn die empirischen Kurven in Abb. 1a und 1b laufen ja ebenfalls nirgends streng parallel. Die Abweichung von der strengen

<sup>16)</sup> Die Abhängigkeit der Radien vom Gittertypus und weiteren Parametern ist in den oben zitierten Arbeiten Paulings und Zachariasens systematisch behandelt worden.

Additivität der empirischen Ionenradien geben die Spalten  $\delta_G$  an, hier ist der Unterschied der Summe der Goldschmidtschen Radien gegen die experimentelle Gitterkonstante ( $r_a^* + r_b^* - d_{exp}$ ) angeschrieben. Man erkennt, daß diese Schwankungen in derselben Größenordnung liegen wie die Schwankungen der theoretischen Radien.

Die Li-Halogenide und die Alkalifluoride konnten wir in unsere Tabelle nicht aufnehmen, weil das Fluorion noch nicht im Thomas-Fermischen Modell durchgerechnet ist; für das  $Li^+$  wird das Modell ganz unbrauchbar, weil es seiner Begründung nach vernünftige Ergebnisse nur für elektronenreiche Gebilde liefern kann<sup>16)</sup>.

Aus demselben Grunde könnte man auch die Bündigkeit der Rechnungen für das  $Na^+$  — nur 10 Elektronen! — in Zweifel ziehen; wie Tabelle 1 zeigt, sind ja die theoretischen Halogenradien in den Na-Verbindungen alle merklich kleiner als in den anderen Salzen von gleichem Gittertypus, der  $Na^+$ -Radius ist entsprechend größer als bei Goldschmidt, und man ist geneigt, zunächst diese Diskrepanz auf die Unzulänglichkeit des Thomas-Fermi-Modells beim elektronenarmen  $Na^+$  zu schieben; es könnte aber auch sein, daß hier bereits die Hypothese konstanter Radien nicht mehr zutrifft — bei den Li-Salzen weist auch schon die Abb. 1a auf merkliche Abweichungen hin, besonders  $LiF$  fällt stark heraus —; die Abb. 9 der zitierten Brillschen Arbeit für  $NaCl$  deutet ebenfalls darauf hin, daß die Aufteilung der Tabelle 1 wohl zutreffender ist als die Goldschmidtsche; hier wäre es sehr interessant, auch die Ausmessung der höheren Alkalihalogenide nach dem bei Brill geschilderten Verfahren zum Vergleich zu haben.

Die Gesamtheit der Daten zeigt jedenfalls, daß die Vorstellung konstanter Ionenradien — obschon sie sich in dem strengen wellenmechanischen Bild vom Aufbau des Gitters nicht wiederfindet —, doch als Näherungsbegriff einer physikalisch-theoretischen Interpretation durchaus zugänglich ist.

[A. 67.]

<sup>16)</sup> Die kinetische Energie der Elektronen im Atom (bzw. Ion) wurde ja wie die eines Elektronengases berechnet, es ist aber natürlich unvernünftig, beim  $Li^+$  die nur aus zwei Elektronen bestehende „Elektronenwolke“ als Gas zu betrachten.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Metalltag 1939 in Graz.

30. Juni — 2. Juli 1939.

Nachdem im Jahre 1937 in der Grenzlandhochschule Aachen der erste Metalltag<sup>1)</sup> veranstaltet worden war, fand er in diesem Jahr in Graz, der Stadt der Volkserhebung, seine erste Wiederholung. Die Tagung wurde gemeinsam veranstaltet von der Gesellschaft Metall und Erz e. V., der Wirtschaftsgruppe Metallindustrie und dem KWI für Metallforschung, Stuttgart, und war gleichzeitig verbunden mit einer Gedenkfeier der vor 20 Jahren erfolgten Gründung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde.

Die Tagung stand vor allem im Zeichen des vor kurzem erfolgten Zusammenschlusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute und der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde zu dem neuen Verein Metall und Erz e. V. und war sowohl durch die überaus große Teilnehmerzahl (rd. 600) als auch durch das reichhaltige Vortragsprogramm ein wahrer „Metalltag“, bei dem alle Zweige der Metallerzeugung, Metallverarbeitung und Metalforschung zu Worte kamen und durch fast sämtliche führende Persönlichkeiten aus Industrie und Forschung vertreten waren. Hohe Vertreter aus Staat, Partei und Wehrmacht unterstrichen durch ihre Anwesenheit die Bedeutung der Tagung.

Als Auftakt zum Metalltag berichtete am ersten Vormittag eine Anzahl von Mitarbeitern des KWI für Metallforschung in Stuttgart über Arbeiten des Instituts. Am Nachmittag fand die eigentliche Eröffnung durch Bergassessor a. D. Fitzner, den Leiter der Wirtschaftsgruppe Metallindustrie, statt, der nach der Begrüßung und dem Gedenken der Toten der großen Arbeitsgemeinschaft einen umfassenden Bericht über die Lage der Metallwirtschaft gab. An Hand großen Zahlenmaterials konnten die erstaunliche Entwicklung der deutschen Metallerzeugung und Metallverarbeitung und die hoffnungsvollen Aussichten der Metalldeckung aus deutschem Erz gezeigt werden, letzteres vor allem auf Grund der Ergebnisse der intensiv durchgeföhrten Lagerstättenforschung. Besondere Betonung fand die Forderung nach Leistungssteigerung.

<sup>1)</sup> Bericht Chem. Fabrik 10, 381 [1937].

eine Forderung, die sich sowohl auf den Stoff als auch auf den Menschen beziehen, und auch in dem engen Zusammenarbeiten von Forschung und auswertender Praxis ihren Ausdruck finden muß. — Im Anschluß hieran hielt Gen.-Dir. Dr. Malzacher, Wien, einen Festvortrag über die Entwicklung des steirischen Erzbergbaues und dessen Bedeutung innerhalb des großdeutschen Raumes. Ausgehend von der tausendjährigen Geschichte des Erzbergs bei Eisenerz schilderte Vorr. die verschiedenen Verlagerungen der Eisenproduktion, die zurückzuführen sind auf die Ausdehnungsnotwendigkeiten der früheren Eisenindustrie auf Grund ihrer Abhängigkeit von der Holzkohle der Wälder. Mit der Errichtung der Reichswerke Hermann Göring in Linz schließt sich die alte Entwicklungslinie von der Gewinnung der Erze am Erzberg bis zu deren Verhüttung an der großen Wasserstraße Donau. — Es folgten zwei wissenschaftliche Hauptvorträge von Prof. Angenheister, Göttingen, und Dir. Dr. Brockamp, Berlin, über physikalische Verfahren zur Erzlagertätsforschung und von Prof. Breithel, Freiberg, über Verhüttungsfragen von Erzen in kolonialen Gebieten. Ein ursprünglich vorgesehener dritter Vortrag von Prof. Dr. G. Masing, Göttingen, über die Metallkunde einst und jetzt mußte infolge Zeitmangels leider ausfallen.

Nachdem der Abend des ersten Tages die Teilnehmer zu einem Kameradschaftsabend nach Puntigam geführt hatte, fand die Tagung ihre Fortsetzung am nächsten Tag mit einer großen Zahl von wissenschaftlichen Vorträgen aus den Fachkreisen Erzbergbau, Metallhüttenwesen und Metallkunde.

Der dritte Tag brachte schließlich den Höhepunkt in einer Festansprache, in der der Vorsitzende der Gesellschaft Metall und Erze e. V., Bergrat a. D. P. F. Hast, die Versammelten nochmals begrüßte. Dr. Rohn gedachte der vor 20 Jahren erfolgten Gründung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde und vor allem der Männer, die durch ihre Arbeit und ihre Einsatzbereitschaft den Ruf der Gesellschaft festigten. Im Hinblick auf die großen Aufgaben der deutschen Metallwirtschaft widmete er besonders herzliche Worte der Gründung der neuen Vereinigung Metall und Erz, in der nunmehr alle Fragen des Metalls vom Erz bis zum fertigen Erzeugnis einheitlich besprochen und bearbeitet werden können. — Bergassessor a. D. Fitzner rief alle in der Metallindustrie Schaffenden zum letzten Einsatz der Kräfte im Dienst der vom Führer gestellten Aufgaben auf, die er nochmals umriß. — Ing. Saur, Berlin, Reichsorganisationsleiter im Hauptamt für Technik, über-