

Die Schmelzpunkte der Alkalihalogenide als Funktion der Ionenradien

Von

A. Kutzelnigg*, Erlangen

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 28. April 1958)

Die Schmelzpunkte der Alkalihalogenide sind bei gleichem Kation lineare Funktionen des Anionenradius und bei gleichem Anion für die Halogenide von K, Rb und Cs auch lineare Funktionen des Kationenradius. Als Funktion des reziproken Radiusquotienten $\frac{r_A}{r_K}$ ergeben sich Gerade, die, mit Ausnahme der Lithiumhalogenide, durch folgende Beziehung verknüpft sind: Die Ordinatenabschnitte und die Steigungen sind lineare Funktionen des Kationenradius. Diese Beziehung erlaubt die Berechnung der Schmelzpunkte der Halogenide (einschließlich der Astatide) des Na, K, Rb und Cs. Die Schmelzpunkte der Fr-Halogenide lassen sich auf Grund der Kation-Beziehung errechnen. Trägt man die Schmelzpunkte einer Halogenidreihe als Abszisse und darüber die Schmelzpunkte einer anderen Halogenidreihe als Ordinate auf, so liegen diese auf einer Geraden.

Literaturübersicht

*Fajans*¹ hat als erster auf die in Abb. 1 dargestellte Abhängigkeit der Alkalihalogenid-Schmelzpunkte vom Anion hingewiesen. Wenn auf der Abszisse die Anionen F, Cl, Br, J in gleichen Abständen aufgetragen werden und auf der Ordinate die Schmelzpunkte, so ergeben sich mehr oder weniger geknickte Linienzüge, wenn jeweils die einem bestimmten Alkalimetall entsprechenden Punkte verbunden werden. Sie fallen vom Fluorid zum

* Nürnberg, Katzwanger Str. 150.

¹ K. *Fajans*, Z. Kristallogr. **61** (1924) 23.

Jodid ab. Während die Schmelzpunkte in der Reihenfolge Na, K, Rb, Cs abnehmen, wobei nur das NaJ eine Ausnahme bildet, liegen diejenigen des LiCl, LiBr und LiJ weit unter denen der entsprechenden Cs-Halogenide, und der des LiF unter dem des KF.

Pauling² konnte die erwartete Reihenfolge der Schmelzpunkts-Linienzüge: Li-Na-K-Rb-Cs dadurch herstellen, daß er auf Grund von Berechnungen, denen er den sogenannten Radien-Verhältnis-Effekt zugrunde legte, über die Gitterenergie die Schmelzpunkte korrigierte. (Abb. 2).

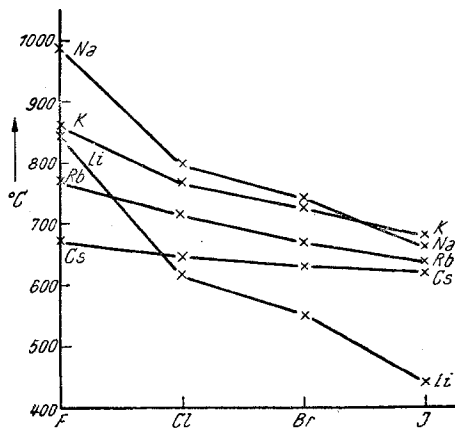


Abb. 1. Schmelzpunkte der Alkalihalogenide und Anion

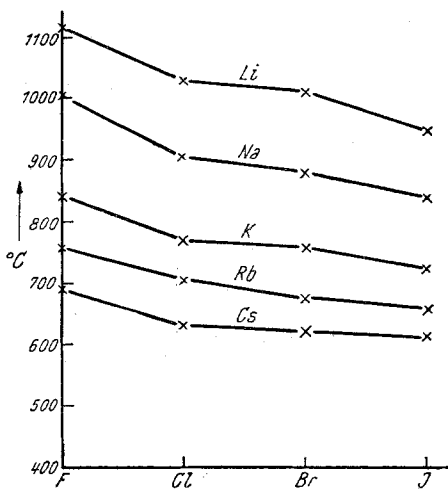


Abb. 2. Fiktive Schmelzpunkte nach Pauling und Anion

Die Korrekturen sind z. T. recht erheblich (beim LiJ 504°!).

Henglein³ hatte, noch vor Fajans, Schmelz- und Siedepunkte von Alkalihalogeniden auf Grund einer Linearbeziehung zu dem Atomvolumen der Halogene berechnet. Für die Schmelzpunkte von KCl, KBr und KJ und die Siedepunkte von NaCl, NaBr und NaJ erhielt er Werte, die mit den experimentellen gut übereinstimmten, jedoch fügten sich die Fluoride nicht ein.

Einführung der Ionenradien als Bestimmungsgröße

Trägt man nicht die Halogene gleichabständig auf, sondern führt an Stelle dessen die Anionenradien ein⁴, so strecken sich die geknickten

² L. Pauling, The Nature of Chemical Bond, 1950; J. Amer. chem. Soc. **50**, 1040 (1928); Z. Krystallogr. **67**, 394 (1928).

³ F. A. Henglein, Z. anorg. Chem. **118**, 165 (1921).

⁴ Radien nach Goldschmidt.

Linienzüge zu Geraden⁵ (Abb. 3). Wählt man andererseits den Kationenradius und verbindet die Schmelzpunkte der Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide der verschiedenen Alkalimetalle, so erhält man von K über Rb nach Cs abfallende und vom Li zum Na ansteigende Geradenstücke (Abb. 4).

Die Gitterkonstante der kubisch flächenzentrierten Alkalihalogenide stellt die doppelte Summe des Anionen- und Kationenradius dar. Da für jede Gerade der Abb. 5 der Kationenradius der gleiche ist, erhält man auch für die Beziehung zwischen den Gitterkonstanten und den Schmelzpunkten Gerade. Wie ein Vergleich von Abb. 3 und 5 zeigt, ist die Lage der verschiedenen Geraden zueinander offenbar die gleiche.

Hinsichtlich der Cs-Halogenide ist folgendes zu bemerken: CsF hat das Steinsalzgitter. Die Gitterkonstanten der bei Raumtemperatur kubisch raumzentrierten Salze CsCl, CsBr, CsJ sind mit denjenigen der flächenzentrierten übrigen

Halogenide nicht direkt vergleichbar. Von CsCl ist eine Hochtemperaturmodifikation (oberhalb 445°) bekannt, deren Gitterkonstante $a = 7,08^6$

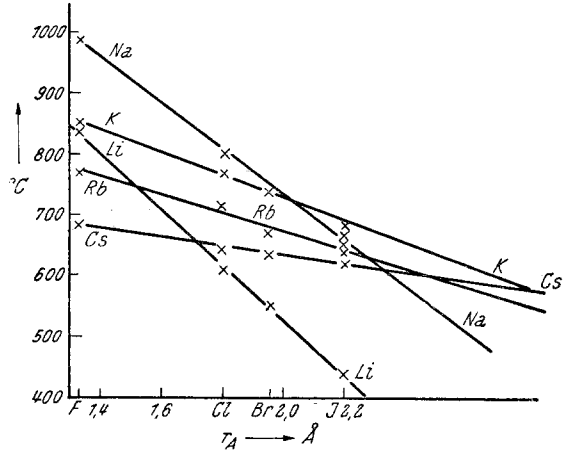


Abb. 3. Schmelzpunkte der Alkalihalogenide und Radius des Anions

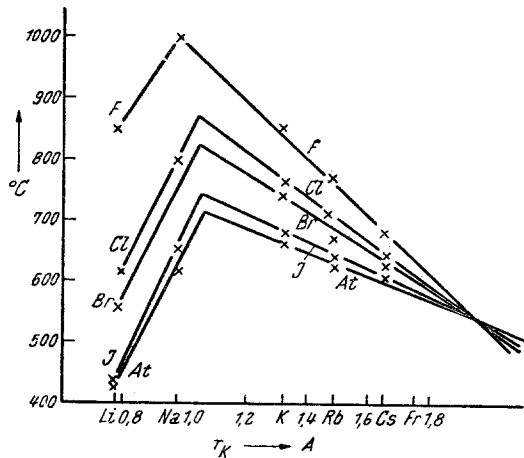


Abb. 4. Schmelzpunkte der Alkalihalogenide und Radius des Kations

⁵ Zu den Schmelzpunktswerten vgl. Tabelle 1 und 2.

⁶ W. Hückel, Anorganische Strukturchemie, Stuttgart 1948.

in Abb. 5 eingesetzt wurde. Dies dürfte berechtigt sein, da für die Schmelzpunktsbeziehung der Zustand der festen Salze dicht unter dem Schmelzpunkt in Frage kommt.

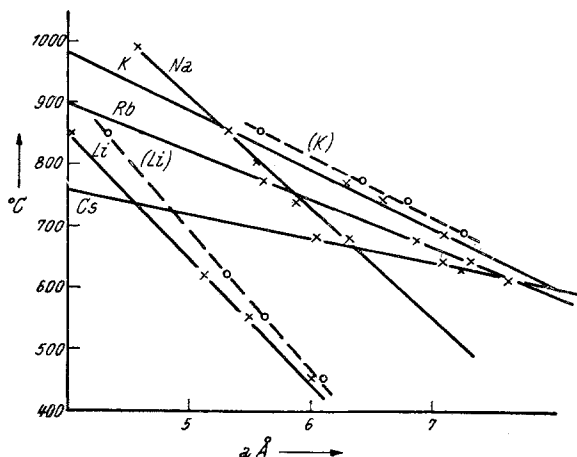


Abb. 5. Schmelzpunkte der Alkalihalogenide und Gitterkonstante

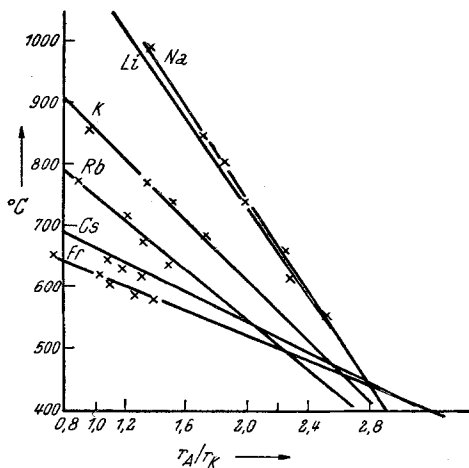


Abb. 6. Schmelzpunkte der Alkalihalogenide in Abhängigkeit vom Quotienten $Q = \frac{r_A}{r_K}$

ändern [die Geraden für die Li- und K-Halogenide beim Schmelzpunkt sind in Abb. 5 gestrichelt eingetragen (Li), (K)].

Von CsBr und CsJ sind Hochtemperaturmodifikationen nicht bekannt, jedoch Aufdampfschichten mit NaCl-Struktur⁷ (CsBr: $a = 7,23$, CsJ: $a = 7,66$). Setzt man diese Werte ein, so liegen die Schmelzpunkte sämtlicher Cs-Halogenide auf einer Geraden.

Streng genommen müßte auch die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten der Salze mit Steinsalzgitter berücksichtigt werden. Die Ausdehnungskoeffizienten der Alkalihalogenide⁸ sind jedoch nicht sämtlich bekannt, vor allem auch nicht in ihrer Temperaturabhängigkeit. Ein für die Li- und K-Halogenide angestellter Überschlag zeigt aber, daß die Gitterkonstanten sich bis zum Schmelzpunkt nur um wenige Prozent ändern, so daß auch die Schmelzpunktgeraden ihre Lage wenig

⁷ L. G. Schulz, Acta Crystallogr. 4, 487 (1951).

⁸ D'Ans-Lax, Taschenb. Chemiker Physiker, S. 749.

Der „Radienquotient“, d. h., der Kationenradius geteilt durch den Anionenradius wird bekanntlich bei der Erörterung von Kristallbaufragen mit Erfolg herangezogen⁹, allerdings hauptsächlich bei Verbindungen vom Typus AB₂, während er bei den Alkalihalogeniden weniger ergiebig ist. Da im Falle der Schmelzpunktsbeziehungen der Radius des Anions, wie aus der Gegenüberstellung von Abb. 4 und 5 hervorgeht, ein klareres Bild ergibt, wurde der reziproke Radienquotient $\frac{r_A}{r_K}$ als Abszisse eingeführt. Wie Abb. 6 zeigt, werden bei dieser Darstellungsart die Unregelmäßigkeiten der Abb. 3 und 4 weitgehend ausgeglichen und man erhält einen guten Gesamtüberblick über die Beziehungen zwischen den Halogenid-Schmelzpunkten. Der Quotient $\frac{r_A}{r_K}$ bewährt sich vor allem auch bei der Darstellung der Schmelzpunktsbeziehungen zwischen anderen Salzen und soll daher bei den weiteren Mitteilungen dieser Reihe vorzugsweise angewendet werden.

Gleichungen der Schmelzpunktsgersten und Beziehungen dieser untereinander

Die Gleichungen der Schmelzpunktsgersten der Abb. 6 lauten wie folgt:

$$\text{Li} : \vartheta_F = - 366 \frac{r_A}{r_K} + 1470 \quad (1)$$

$$\text{Na} : \vartheta_F = - 385 \frac{r_A}{r_K} + 1512 \quad (2)$$

$$\text{K} : \vartheta_F = - 269 \frac{r_A}{r_K} + 1130 \quad (3)$$

$$\text{Rb} : \vartheta_F = - 225 \frac{r_A}{r_K} + 975 \quad (4)$$

$$\text{Cs} : \vartheta_F = - 125 \frac{r_A}{r_K} + 785 \quad (5)$$

Tabelle 1

1 Salz	2 Lit. Wert Schmp. °C	3 Ber. Schmp. °C	4 Δ°C Spalte 2 Spalte 3	5 Δ % des Abs. Schmp.	6 Extreme Lit.-Werte	7 An- zahl Werte	8 (Spalte 2/6)	
							+	-
LiF	850	848	- 2	- 0,2	840...870	8	20	10
LiCl	614	620	- 6	- 0,7	598...620	16	6	16
LiBr	551	546	+ 5	+ 0,6	546...552	6	1	5
LiJ	446	437	- 9	- 1,3	440...453	5	7	6
CsF	680	684	+ 4	+ 0,42	680...710	3	30	0
CsCl	646	647,6	+ 1,6	+ 0,17	629...647	11	1	17
CsBr	636	636,4	+ 0,4	+ 0,04	627...636	3	0	9
CsJ	621	618,8	- 2,2	- 0,25	620...621	4	0	1

⁹ *D'Ans-Lax*, I. c.⁹, S. 571.

In Tabelle 1 sind die aus Gleichung (1) und (5) berechneten Schmelzpunkte (3. Spalte) der Lithium- und Cäsiumhalogenide den Literaturwerten [Li^8 , Cs^{10} (2. Spalte)] gegenübergestellt. In der 4. Spalte ist die Differenz in $^{\circ}\text{C}$ und in der 5. Spalte in % der absoluten Schmelztemperatur verzeichnet. Die 6. Spalte enthält die jeweils für den Schmelzpunkt in der Literatur angegebenen niedersten und höchsten Schmelzpunkte^{11, 12}. Die 7. Spalte zeigt an, wieviel verschiedene Angaben vorliegen, aus der 8. und 9. Spalte ist zu ersehen, um wieviel die Extremwerte von den Werten der 2. Spalte abweichen.

Der Mittelwert der prozentischen Abweichung beträgt für Li $-0,4\%$ und für Cs $+0,1\%$. Die Abweichungen der Literaturextremwerte von

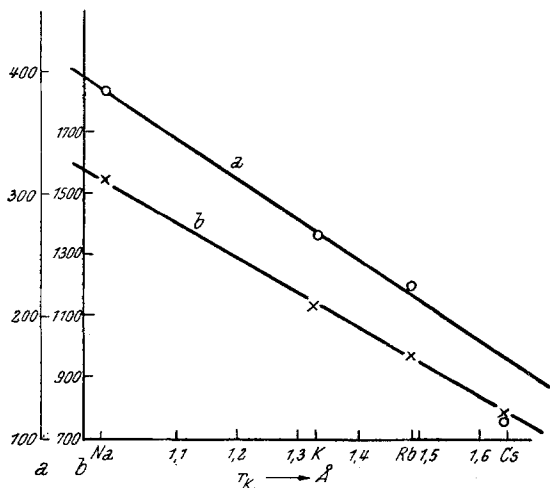


Abb. 7. a und b der Geraden der Abb. 6 als Funktionen von r_K

K und Rb ist diese Beziehung recht genau erfüllt, für Cs weniger gut. Die Gleichungen für a) und b) lauten wie folgt:

$$a = - 405 r_K + 1500 \quad (6)$$

$$b = - 1087 r_K + 2570 \quad (7)$$

Setzt man in der Gleichung der Schmelzpunktgeraden:

$$\vartheta = - a \frac{r_A}{r_K} + b \quad (8)$$

diese Werte ein, so erhält man:

$$\vartheta = 2590 - 1091 r_K - (710 - 366 r_K) \frac{r_A}{r_K} \quad (9)$$

¹⁰ Handbook Chem. and Physics. 37. Aufl., 1955/56.

¹¹ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Na, K, Rb, Cs.

¹² G. T. Seaborg, J. J. Katz, The Actinide Elements (1954), S. 775. Landolt-Börnstein-Roth, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., Band II/3 (1956).

den Auswahlwerten der Spalte 2 dagegen beitragen im Mittel für Li $\pm 0,9\%$ und für Cs $\pm 0,8\%$ abs., sind also beträchtlich größer. Die Schmelzpunktgeraden der Abb. 6 stehen untereinander in Beziehung, wenn von der Geraden für die Li-Halogenide abgesehen wird. Wie Abb. 7 zeigt, sind sowohl die Steigungen (a) als auch die Ordinatenabschnitte (b) lineare Funktionen des Kationenradius. Für Na,

Gleichung (9) ermöglicht die Berechnung der Schmelzpunkte sämtlicher Alkalihalogenide, mit Ausnahme der Li-Halogenide aus den Ionenradien.

In Tabelle 2 sind die nach Gleichung (9) berechneten und die Literaturwerte zusammengestellt. Die Bedeutung der einzelnen Spalten ist die gleiche, wie in Tabelle 1. Die Schmelzpunkte der 2. Spalte sind für Na und K aus *d'Ans-Lax*⁸, für Rb und Cs aus dem Handbook of Chemistry and Physics¹⁰ entnommen.

Tabelle 2

1 Salz	2 Lit. Wert des Schmp. °C	3 Ber. Schmp. °C	4 Δ , °C (Sp 2 Sp 3)	5 Δ , % des abs. Schmp.	6 Extreme Lit. Werte °C	7 Anzahl Werte	8 Δ (Sp 2/Sp 6) °C	
							+	-
NaF.....	992	1011	+ 19	+ 1,5	980...1040	12	+ 48	- 12
NaCl.....	800	817	+ 17	+ 1,6	790... 819	21	+ 19	- 10
NaBr.....	746	760	+ 14	+ 1,4	733... 776	15	+ 30	- 13
NaJ.....	661	666	+ 5	+ 0,5	603... 670	14	+ 9	- 58
KF.....	857	874	+ 17	+ 1,5	837... 857	7	0	- 20
KCl.....	770	780	+ 10	+ 1,0	762... 790	18	+ 20	- 8
KBr.....	742	750	+ 8	+ 0,8	728... 760	12	18	- 14
KJ.....	682	702	+ 20	+ 2,1	678... 723	10	+ 41	- 4
RbF.....	775	774	+ 1	- 0,1	753... 794	3	+ 19	- 22
RbCl.....	715	704	- 11	- 1,1	710... 730	10	+ 15	- 5
RbBr.....	682	680	- 2	- 0,2	670... 689	5	+ 7	- 12
RbJ.....	642	649	+ 7	+ 0,8	638... 642	4	0	- 4
CsF.....	680	646	- 34	- 3,6	680... 710	3	+ 30	0
CsCl.....	646	616	- 30	- 2,8	629... 647	11	+ 1	17
CsBr.....	636	602	- 34	- 3,8	627... 636	3	0	- 9
CsJ.....	621	581	- 40	- 4,5	620... 621	4	0	- 1

Für die 12 Halogenide des Na, K und Rb beträgt die mittlere Abweichung der berechneten von den Auswahlwerten, bezogen auf die abs. Temperatur, + 0,84%, die mittlere Abweichung der Extremwerte von den Auswahlwerten dagegen $\pm 1,7\%$. Man kann daher sagen, daß die Genauigkeit innerhalb der Grenzen des Versuchsfehlers der Schmelzpunktbestimmung liegt.

Die Werte für die Cs-Halogenide dagegen weichen im Mittel um - 3,8% ab. Da die Extremwerte nur um $\pm 0,9\%$ von den Auswahlwerten abweichen, ist bei den Cs-Salzen mit Hilfe der Gleichung (9) nur eine angenäherte Berechnung möglich.

Legt man übrigens die nach *Pauling* korrigierten, fiktiven Schmelzpunkte zugrunde, so erhält man in Abhängigkeit vom Quotienten $\frac{r_A}{r_K}$ eine Schar von Geraden, die wieder durch den Kationenradius verknüpft sind. In diesem Falle gilt eine der Gleichung (9) entsprechende Beziehung auch für die Li-Salze.

Berechnung noch unbekannter Schmelzpunkte

Aus Gleichung (9) lassen sich die Schmelzpunkte der Alkali-astatide berechnen. Sie sind in Tabelle 3 zusammengestellt (der Radius der At-Ions beträgt $2,27 \text{ \AA}^{12}$).

Tabelle 3
Berechnete Schmelzpunkte der Alkali-Astatide in $^{\circ}\text{C}$

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
At	440	622	670	632	613	580

Die Schmelzpunktsgerade für die Astatide ist in Abb. 4 eingetragen. Für die Francium-Halogenide wurden die Schmelzpunkte aus Abb. 4 graphisch extrapoliert. Der Radius des Fr-Ions beträgt $1,75 \text{ \AA}^{12}$.

Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4
Schmelzpunkte der Francium-Halogenide in $^{\circ}\text{C}$

	F	Cl	Br	J	At
Fr	645	620	605	585	580

Diskussion und Ausblick

Die in vorstehendem erorterte Linearbeziehung zwischen den Ionenradien und Schmelzpunkten der Alkalihalogenide stellt den quantitativen Ausdruck für eine bisher nur qualitativ bekannte gesetzmäßige Beziehung dar, nämlich die in der

Richtung Fluorid-Jodid mit wachsendem Anionenradius bei festgehaltenem Kation fallenden Schmelzpunkte der Alkali-Halogenide^{1, 13}. Darüber hinaus wurde nunmehr auch der Einfluß des Kations auf den Schmelzpunkt quantitativ erfaßt. Daß sich die Lithiumhalogenide nicht unmittelbar einfügen, sofern nicht die *Paulingsche* Korrektur vorgenommen wird, kann

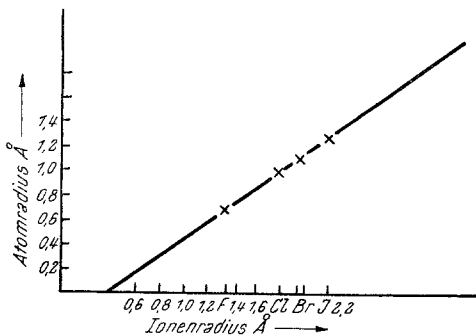


Abb. 8. Atom- und Ionenradius der Halogene

wohl auf den verschiedenen Bau der Außenschale zurückgeführt werden, die bei Li nur 2, bei den übrigen Alkalimetallen 8 Elektronen enthält. Zwar hatte schon *Henglein*³, wie eingangs erwähnt, Schmelzpunkte

¹³ J. E. Hiller, Grundriß der Kristallechemie, 1952, S. 91.

von Alkalihalogeniden berechnen können. Überlegt man, warum die Fluoride sich dabei nicht einfügten, so kommt man leicht zu der Erklärung, daß die Linearbeziehung eben für den Anionenradius und nicht für das Molvolumen gilt. Henglein hatte das Molvolumen der Halogene als Maß benutzt. Die Atomradien sind der 3. Wurzel aus dem Molvolumen proportional. Die Ionenradien der Halogene wieder sind mit den Atomradien durch eine lineare Beziehung verknüpft (Abb. 8). Trägt man die Molvolumina der Halogene über den Ionenradien auf (Abb. 9), so sieht man, daß man durch die Werte für Cl, Br und J eine Gerade legen könnte (durch Strichelung angedeutet), während dies für F nicht mehr gilt.

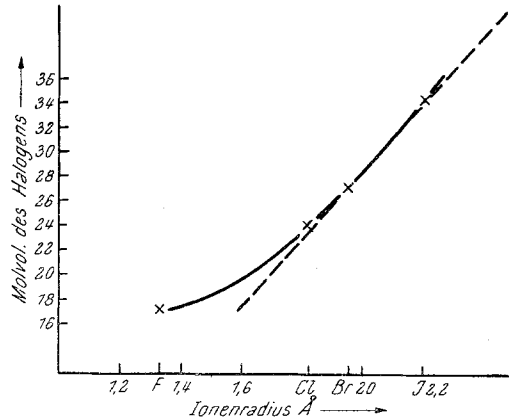


Abb. 9. Ionenradius und Molvolumen der Halogene

Aus der Linearbeziehung zwischen den Schmelzpunkten der Alkalihalogenide und den Anionenradien ergibt sich noch folgendes:

Trägt man statt der Radien die Schmelzpunkte einer Halogenidreihe, z. B. von LiF, LiCl, LiBr, LiJ als Abszissen auf und über diesen die Schmelzpunkte der entsprechenden Halogenide des Na, K, Rb, Cs, so liegen diese auf einer Geraden (Abb. 10).

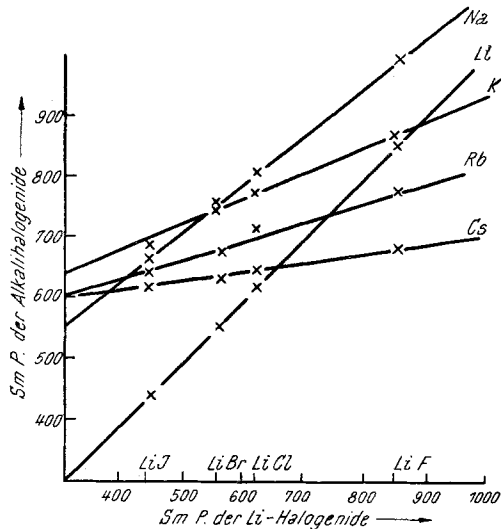


Abb. 10. Schmelzpunkte der Alkalihalogenide als Funktion der Schmelzpunkte der Lithiumhalogenide

Man kann also auch ohne Benützung der Radien die Schmelzpunkte von Halogeniden berechnen, wenn von einer Reihe sämtliche und von der zweiten mindestens 2 Schmelzpunkte bekannt sind.

Dies entspricht formal der Linearbeziehung zwischen den Molekularevolumina der Alkalihalogenide⁶. Es soll in einer späteren Abhandlung gezeigt werden, daß auch die Molvolumina lineare Funktionen der reziproken Radienquotienten sind. Das gleiche gilt auch für die Siedepunkte der Alkalihalogenide mit Ausnahme derjenigen des Cs, sowie für die Gitterenergie. Dies, sowie die Erweiterung der Schmelzpunktbeziehungen auf andere polar gebaute Salze soll weiteren Veröffentlichungen vorbehalten bleiben.