

tentialfeld behandelt, welches im Kerninnern entweder homogener Ladungsverteilung oder einer reinen Oberflächenladung bei $r=R$ entspricht. In beiden Fällen kann die Lösung in guter Näherung im Kerninnern bis zu 2 MeV β -Energie linear approximiert werden. Bei $r=R$ wurde dann unter Erfüllung der Stetigkeitsbedingungen die vollständige, aus konfluenteren Reihen aufgebaute Lösung des Außenraumes angeschlossen. Das Ergebnis besteht in dem von der Elektronen-Energie unabhängigen zusätzlichen Faktor

$$(2 s/(1+s))^2 \quad \text{mit } s = \sqrt{1 - Z^2 \alpha^2}, \quad \alpha = 1/137$$

zur Fermi-Funktion, der in dieser linearen Näherung lediglich dadurch bedingt ist, daß das elektrostatische Potentialfeld bei $r=0$ endlich bleibt und nicht mehr singulär wird wie im Falle der Punktladung. Diese Korrektur kann die Zerfallswahrscheinlichkeit zwar gegenüber der aus der Fermischen Formel entnommenen um bis zu 30% bei den schwersten Kernen herabsetzen; die Form des β -Spektrums bleibt jedoch unbeeinflußt davon.

Über den elektrostatischen Anteil der Gitterenergie der Perowskit-Gitter

Von Peter Brauer

Osram-Studiengesellschaft Bereich Augsburg

(Z. Naturforschg. 10a, 420–421 [1955]; eingeg. am 26. April 1955)

Damit eine Ionenverbindung der Zusammensetzung ABX_3 im Perowskit-Gitter kristallisiert, ist einmal notwendig, daß die Ionenradien die Beziehung

$$(r_A + r_X) = t \sqrt{2} (r_B + r_X)$$

mit $0,8 < t < 1$ erfüllen, und außerdem, daß die Summe der Kationenladungen gleich dem Dreifachen der Anionenladung ist. Über die Ladung der Kationen im einzelnen wird damit nichts ausgesagt. Es kann aber Fälle geben, wo sich diese Frage nicht ohne weiteres beantworten läßt. Ein Kriterium dafür wäre die Energiedifferenz ΔE der in Betracht zu ziehenden Gitter. In erster Näherung ist $\Delta E = I_A - I_B - (G_{mn} - G_{hk})$, worin I_A und I_B die Ionisierungsarbeiten der Ionen A und B und G_{nm} die Gitterenergie bei Vorliegen eines m -wertigen A-Ions neben einem n -wertigen B-Ion sind, während G_{hk} die Gitterenergie bezeichnet, wenn A die Wertigkeit h und B die Wertigkeit k hätte. Natürlich ist $m+n=h+k$. Von den für eine rohe Berechnung der G notwendigen Madelung-Zahlen der (kubischen) Perowskit-Gitter fanden wir nur die von Sherman¹ berechnete für den 1-2-Perowskit (z.B. $KMgF_3$) bzw. 2-4-Perowskit (z.B. $SrTiO_3$). Deshalb haben wir die übrigen berechnet.

Man kann sich vorstellen, daß Perowskit-Gitter, die sich nur durch verschiedene Verteilung der Kationenladung $m+n$ auf A und B unterscheiden, dadurch auseinander hervorgehen, daß man über den Würfel der B-Ionen ein raumzentriertes Würfelgitter (eine Art CsCl-Gitter) mit passend gewählten Punktladungen gestülpft denkt, derart, daß die Punkte der einen Sorte auf die B zu liegen kommen und die der anderen Sorte auf die A. Man braucht also nur die Potentiale an den Gitterpunkten eines Perowskit-Gitters und außerdem die Potentiale an den Gitterpunkten und dem Halbierungspunkt der Würfelkante eines raumzentrierten

Würfelgitters mit entgegengesetzten gleichen Ladungen an Würfecken und Würzelzentrum zu kennen, um die Madelung-Zahlen α_M

$$\alpha_M = \frac{e^2}{a} \frac{1}{2} \left\{ V_A m + V_B n + 3V_X \left(-\frac{m+n}{3} \right) \right\}$$

angeben zu können. Die Teilpotentiale wurden nach der Madelungschen Methode berechnet und dort, wo kein Vergleich mit bekannten Resultaten möglich war, nochmals nach der Methode von Frank². Die sich ergebenden Madelung-Zahlen enthält Tab. 1.

A	B	Beispiel	$\alpha_M^{1/4}$
0	6	ReO_3 , (ScF_3)	17,908
1	5	$NaTaO_3$	14,634
2	4	$SrTiO_3$, $(KZnF_3)$	12,377
3	3	$LaAlO_3$	11,136
4	2	$(LiBaF_3)^3$	10,918
5	1	—	11,714
6	0	—	13,529

Tab. 1. Madelung-Zahlen α_M für Perowskit-Gitter. α_M bezieht sich auf Gitter mit zweiwertigen Anionen; für Gitter mit einwertigen Anionen ist α_M durch 4 zu dividieren.

Mit diesen Zahlen ergibt sich bei allen bekannten Substanzen, die im Perowskit-Gitter kristallisieren, ein Energie-Aufwand ΔE immer dann, wenn man im Gedankenexperiment von den in der Natur verifizierten Kationen-Wertigkeiten abweichen sucht. Dabei kann — wie z.B. bei den Mn enthaltenden Doppeloxiden — die Wertigkeit des einen Ions (Mn) bei verschiedenen Substanzen verschieden sein.

Kritische Fälle kann man u. U. durch Berechnung von ΔE entscheiden. Brous, Fankuchen und Banks⁴ entdeckten den sehr interessanten Perowskit $EuTiO_3$, und sie schlossen aus geometrischen Beziehungen, daß das Eu nicht dreiwertig, wie man erwarten könnte, sondern zweiwertig sei. Das ist auch deshalb bemerkenswert, weil Eu_2O_3 sich nicht zu EuO reduzieren läßt. Die Berechnung von ΔE ergibt nun ein zu-

¹ J. Sherman, Chem. Rev. 11, 93 [1932].

² F. C. Frank, Phil. Mag. (VII) 41, 1287 [1950].

³ W. L. W. Ludekens u. A. J. E. Welch, Acta Cryst. 5, 841 [1952].

⁴ J. Brous, I. Fankuchen u. E. Banks, Acta Cryst. 6, 67 [1953].



sätzliches Argument für das Vorhandensein zweiwertigen Europiums. Mit Hilfe der Ionisierungsarbeit $I_B = 43,3$ eV für $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$ und der von uns früher ungefähr bestimmten Ionisierungsarbeit $I_A \approx 32$ eV⁵ für $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$ sowie der von Brous, Fankuchen und Banks bestimmten Gitterkonstanten $a = 3,897$ Å und schließlich einem Bornschen Abstoßungsexponenten n in $G = \alpha_M e^2/a(1 - 1/n)$ zwischen 7 und 8, ergibt sich ein Energieaufwand von $\Delta E = 4$ eV zur Bildung von hypo-

thetischem $Eu(III)Ti(III)O_3$ aus $Eu(II)Ti(IV)O_3$. Letzteres muß also vorliegen. Für Sm an Stelle von Eu würde sich wegen $I_A < 28$ eV⁵ dagegen $\Delta E < 0$ ergeben in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß Brous, Fankuchen und Banks keinen analogen $Sm(II)Ti(IV)O_3$ -Perowskit finden konnten.

⁵ P. Brauer, Z. Naturforsch. 6a, 562 [1951].

BESPRECHUNGEN

Vorlesungen über theoretische Physik. Band V: Thermodynamik und Statistik. Von Arnold Sommerfeld. Wiesbaden Dieterichsche Verlagsbuchhandlung 1953. 374 Seiten mit 41 Figuren; geb. DM 24.80.

Mit dem nunmehr vorliegenden Band V ist das sechsbändige Vorlesungswerk Sommerfelds abgeschlossen. Der Verfasser hat diese Vollendung nicht mehr erlebt. Ein tragischer Unglücksfall riß den noch unermüdlich Schaffenden kurz vor der Fertigstellung aus seiner Arbeit. Noch im Krankenhaus betraute er die Kollegen F. Bopp und J. Meixner mit der Ergänzung und Herausgabe. Ein Altersbildnis des Verfassers ohne jedes Beiwerk ist als Gedenkzeichen an den Anfang gestellt.

Der Rahmen des Werks war durch ein Vorwort aus seiner Hand schon abgesteckt, auch war die phänomenologische Thermodynamik fast ganz, die Statistik zum größten Teil von ihm fertiggestellt. Lediglich ein Kapitel über die Thermodynamik gestörter Gleichgewichte, d. h. irreversibler Prozesse, sowie neun Kapitel über die Gedankenverbindung Boltzmannscher und Gibbscher Methoden, über Quantenstatistik und über die Grundzüge einer exakten kinetischen Gastheorie sind von den Herausgebern ergänzt.

So trägt das Buch stark und unverkennbar Sommerfeldsche Prägung. Seine klare, flüssige Sprache mit ihrer persönlichen Note macht es dem Leser leicht, einen abstrakten Sachverhalt lebendig zu erfassen. Dazu helfen auch historische Bemerkungen über die Problematik, die zu der dargestellten Theorie geführt oder die sich an ihre Folgerungen angeschlossen hat.

Bewundernswert ist die Straffheit, mit der die Thermodynamik in nur zwei Teilen abgehandelt ist. Der erste enthält das Gerippe der Grundbegriffe und Hauptsätze bis hin zum Nernstschen Wärmesatz, ferner ohne ermüdende Breite den formalen Apparat und schließlich eine sehr sorgfältige Darstellung der von der Waalsschen Zustandsgleichung als der einzigen übergreifenden Formulierung der Zustände mehrerer Phasen. Auf die praktisch so wichtigen gehemmten Gleichgewichte ist nur relativ kurz eingegangen.

Teil II gibt eine reiche Fülle von Anwendungen aus der Thermodynamik der Gase und Gasgemische, der

Lösungen, der Phasen- und Reaktionsgleichgewichte, der Elektrochemie, der ferro- und paramagnetischen Medien und schließlich der Hohlraumstrahlung. Das oben erwähnte Kapitel über die Thermodynamik irreversibler Prozesse ist hier eine hochwillkommene Beleicherung. In sehr durchsichtiger Weise werden die Gesetze der Energie- und Entropieströmung in erster Näherung entwickelt und deren Gültigkeit kritisch betrachtet. Damit treten zum Abschluß noch einmal grundsätzliche Fragen hervor.

Auch die statistischen Teile III, IV und V bringen auf gedrängtem Raum neben der mathematischen Entwicklung der Methoden eine große Mannigfaltigkeit von Anwendungen. Über Maxwell-Boltzmann-Verteilung und Gleichverteilungssatz hinaus werden in der elementaren Theorie (Teil III) die Brownsche Bewegung, der Paramagnetismus, die van der Waals-Korrekturen behandelt. Dann kommen Transportvorgänge (Viskosität und Wärmeleitung) dran, soweit sie ohne Korrektur der Maxwell-Verteilung verständlich sind. Die letztere bleibt Teil V vorbehalten.

Teil IV enthält die Abzählmethoden mit kurzer Begründung der Aprioriwscheinlichkeiten. Der allgemeine Übergang zur Thermodynamik wird vollzogen und am Beispiel der spezifischen Wärmen und der Hohlraumstrahlung illustriert, die dann naturgemäß zur Quantenstatistik hinüberleiten. Während bis dahin der Boltzmannsche Formalismus benutzt ist, werden Bose-Einstein- und Fermi-Dirac-Statistik in Gibbscher Weise behandelt. Als Anwendung wird ausführlich auf die Sommerfeldsche Theorie der Metallelektronen eingegangen. Eine Ziffer über Schwankungerscheinungen beschließt Teil IV.

Teil V führt in die Methoden einer vertieften kinetischen Gastheorie ein. Die Stoßgleichung und ihre Integration, das H-Theorem und neue verbesserte Transportgleichungen werden erörtert. Mit einer Theorie der elektrischen Leitfähigkeit und des Wiedemann-Franzschen Gesetzes wird abgebrochen.

Zahlreiche instruktive, teils recht interessante Übungsaufgaben sind angehängt; für viele von ihnen findet sich eine längere Lösungsanleitung.

E. Fues, Stuttgart.