

Abb. 3.

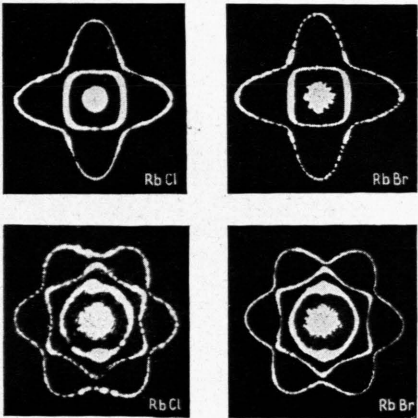


Abb. 4.

Abb. 3. Elastogramme verschiedener kubischer Kristalle bei Durchstrahlung längs einer Kristallachse (1. und 3. Reihe) und bei Durchstrahlung längs einer Würfeldiagonalen (2. und 4. Reihe).

Abb. 4. Elastogramme von RbCl und RbBr bei Durchstrahlung längs einer Kristallachse (obere Reihe) und bei Durchstrahlung längs einer Würfeldiagonalen (untere Reihe).

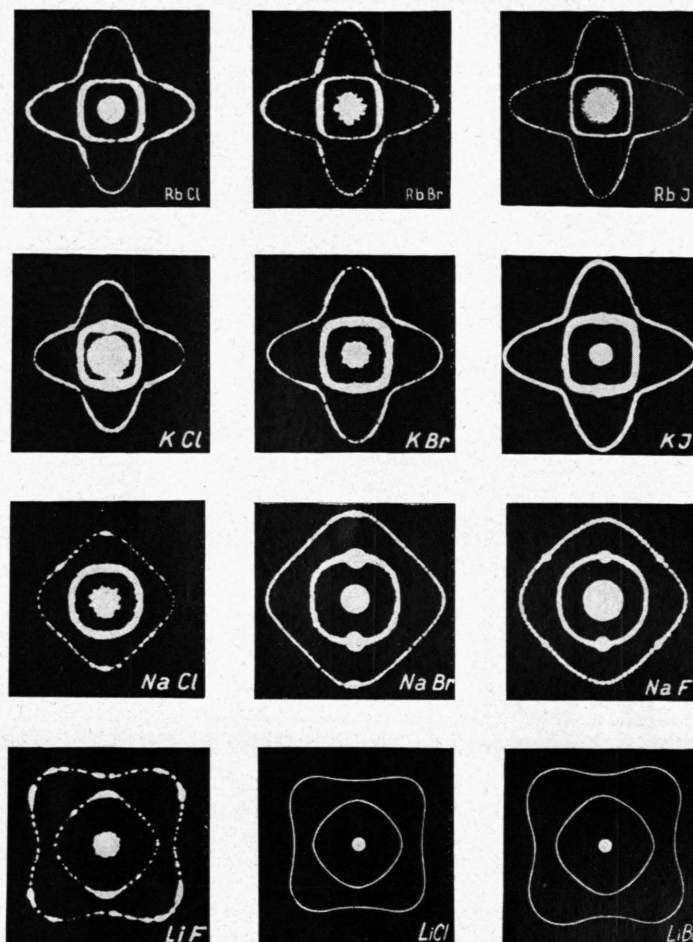


Abb. 5. Elastogramm von Alkalihalogenid-Kristallen bei Durchstrahlung in Richtung einer vierzähligen Kristallachse.

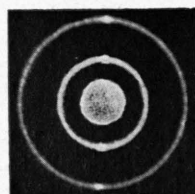
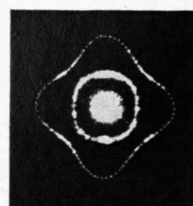
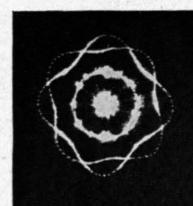


Abb. 7. Elastogramm eines Bariumfluorid-Einkristalles bei Durchstrahlung längs einer Würfelachse.



a)



b)

Abb. 8. Elastogramm eines CaF_2 -Einkristalles (a) sowie eines verzwilligten CaF_2 -Kristalles (b).

Es erhebt sich nun unwillkürlich die Frage, wodurch die Form des Elastogramms vom Aufbau des Kristallgitters her gesehen bedingt ist. Wir betrachten zu diesem Zweck nur die Alkalihalogenidkristalle unter sich. In der Abb. 5 sind die bisher erhaltenen Elastogramme der Alkalihalogenide bei Durchstrahlung in Richtung einer vierzähligen Kristallachse nochmals zusammengestellt. Dabei wurde als weiterer Vertreter der Rubidiumhalogenide noch das Elastogramm des RbJ hinzugefügt, das einer kürzlich erschienenen Dissertation von HAUSSÜHL³ mit freundlicher Genehmigung des Verfassers entnommen wurde. Ferner sind neben LiF die berechneten Elastogramme von LiCl und LiBr eingetragen; die elastischen Konstanten dieser sehr hygroskopischen Kristalle wurden von HAUSSÜHL in der oben erwähnten Arbeit zum ersten Mal gemessen.

Wie man aus Abb. 5 auf den ersten Blick ersieht, ergeben sich drei typische Formen von Elastogrammen; sie sind schematisch in Abb. 6 dargestellt und

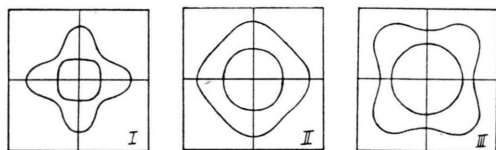


Abb. 6. Typische Formen der in Abb. 5 gezeigten Elastogramme von Alkalihalogenid-Kristallen.

mit I, II und III bezeichnet. Bildet man nun einmal aus den gemessenen Elastizitätskonstanten die Größe $c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$, die bekanntlich für isotrope Körper den Wert Null annimmt, so sieht man aus den in Tab. 2 eingetragenen Werten, daß diese Größe bei den Kristallen mit dem Elastogramm I merklich größer als Null, bei den Kristallen mit dem Elastogramm II auch noch größer als Null und bei den Lithiumverbindungen mit dem Elastogramm III merklich kleiner als Null, also negativ ist. Der allmähliche Übergang von Elastogramm I über II nach III ist also gleichbedeutend mit dem Übergang der Größe $c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$ von positiven nach negativen Werten. Das Elastogramm eines isotropen oder mikrokristallinen Stoffes, für den $c_{11} - c_{12} - 2c_{44} = 0$ ist, besteht bekanntlich aus zwei konzentrischen

Elastogrammform	Kristall	$c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$	Elastogrammform	Kristall	$c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$
I	*RbF	2,63	II	NaF	1,48
	RbCl	2,09		NaCl	1,07
	RbBr	1,93		NaBr	0,89
	*RbJ	1,65		*NaJ	0,69
	*KF	2,52	III	LiF	— 6,15
	KCl	2,12		*LiCl	— 2,3
	KBr	1,54		*LiBr	— 1,76
	KJ	1,29		*LiJ	— 1,25

Tab. 2. Größe $c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$ für verschiedene kubische Kristalle. (Bei den mit einem * versehenen Kristallen erfolgte die Berechnung des Wertes $c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$ aus den von HAUSSÜHL gemessenen Konstanten.)

Kreisen. Dieser Fall stellt somit den Übergang von Elastogramm II nach III dar. Ein solches aus zwei konzentrischen Kreisen bestehendes Elastogramm findet sich bei den Alkalihalogeniden nicht. Daß es jedoch prinzipiell auftreten kann, zeigt die Abb. 7. Sie stellt das Elastogramm eines in Richtung der Würfelachse durchstrahlten Bariumfluorid-Einkristalles dar⁴. Bei Durchstrahlung in Richtung einer Würfelgediagonalen erhält man genau das gleiche Interferenzbild. Wir haben also hier den Fall, daß ein einwandfreier regulärer Einkristall, der ein klares RÖNTGEN-Rückstrahl-Diagramm zeigte, in elastischer Beziehung sich wie ein isotroper Körper verhält. Das wird noch dadurch bestätigt, daß ein polykristallines BaF₂-Stück dasselbe Elastogramm und die gleichen elastischen Konstanten lieferte. Aus dem Elastogramm der Abb. 7 erhält man für BaF₂ die elastischen Konstanten (in dyn/cm²)⁵:

$$c_{11} = 9,01 \cdot 10^{11},$$

$$c_{44} = 2,49 \cdot 10^{11}$$

und

$$c_{12} = c_{11} - 2c_{44} = 4,03 \cdot 10^{11}.$$

Aus den in Tabelle 2 aufgeführten Werten für $c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$ erkennt man weiterhin, daß diese sich bei den einzelnen Alkalihalogenid-Verbindungen mit dem Anion in der Weise ändern, daß jeweils die Fluor-Verbindung den höchsten, die Jod-Verbindung den kleinsten Wert aufweist.

Nach VOIGT⁶ gilt bei der Annahme von ungerichteten Zentralkräften im regulären System die Beziehung $c_{12} = c_{44}$. Diese Beziehung ist beim NaCl prak-

³ S. HAUSSÜHL, Die elastischen Eigenschaften der Alkalihalogenide des Steinsalz-Typus, Dissertation Tübingen 1956; vorläufige Mitteilung Naturwiss. 43, 394 [1956].

⁴ Der Fa. Harshaw, Chemical Co. in Cleveland/Ohio, bin ich für die Überlassung dieses Kristalles zu großem Dank verpflichtet.

⁵ Aus c_{11} und c_{44} berechnet sich der Youngsche Modul zu $5,1 \cdot 10^{11}$ dyn/cm²; dieser Wert stimmt mit dem von St. S. BALLARD, L. S. COMBES u. K. A. MCCARTHY im J. Opt. Soc. Amer. 42, 684 [1952] angegebenen Wert überein.

⁶ W. VOIGT, Lehrbuch der Kristallphysik, Verlag B. G. Teubner, Leipzig 1928, S. 744.

tisch erfüllt. Alle anderen durchgemessenen regulären Kristalle weisen eine mehr oder minder weitgehende Abweichung davon auf, woraus folgt, daß auch bei den Alkalihalogenidkristallen mit *richtungsabhängigen* Bindungskräften zu rechnen ist. In Tab. 3 ist das Verhältnis c_{12}/c_{44} aus den gemessenen Elastizitätswerten für die verschiedenen regulären Kristalle zusammengestellt.

Kristall	c_{12}/c_{44}	Mittelwert	bb/dd	Mittelwert
*RbF	1,37	1,34	1,56	1,74
RbCl	1,33		1,70	
RbBr	1,33		1,80	
*RbJ	1,33		1,91	
*KF	1,17	1,14	1,40	1,61
KCl	1,08		1,61	
KBr	1,11		1,69	
KJ	1,20		1,75	
NaF	0,90	1,07	1,12	1,18
NaCl	1,04		1,20	
NaBr	1,11		1,20	
*NaJ	1,24		1,22	
LiF	0,72	0,91	0,72	0,73
*LiCl	0,91		0,73	
*LiBr	0,98		0,75	
*LiJ	1,04		0,73	

* nach den von HAUSSÜHL a. o. ³ gemessenen Werten.

Tab. 3. c_{12}/c_{44} für verschiedene reguläre Kristalle.

Die Richtungsabhängigkeit der Bindungskräfte könnte man sich durch Verformungen der zunächst kugelsymmetrischen Elektronenhüllen ähnlich den Erscheinungen der Polarisation entstanden denken. Für letztere gelten die folgenden allgemeinen Regeln: Bei Anionen, die ja Elektronen aufgenommen haben, sind die Außenelektronen weniger fest durch die Ladung des Kerns gebunden als bei Kationen, die Elektronen abgegeben haben, so daß die Polarisierbarkeit der Anionen im allgemeinen wesentlich größer als die der Kationen ist. Die Außenelektronen sind ferner um so weniger fest gebunden, je größer ihre Entfernung vom Kern ist; daher ist die Polarisierbarkeit um so größer, je größer das Volumen des Ions ist. In Tab. 4 sind die Polarisierbarkeit α und der Ionenradius r für die hier in Frage kommenden Alkalien und Halogene zusammengestellt.

Da Anionen meistens erheblich größer als Kationen sind, folgt auch noch hieraus, daß Anionen im allgemeinen eine wesentlich höhere Polarisierbarkeit als Kationen haben.

Ion	α	r
Li ⁺	0,029	0,78
Na ⁺	0,187	0,98
K ⁺	0,888	1,33
Rb ⁺	1,49	1,49
F ⁻	0,96	1,33
Cl ⁻	3,57	1,81
Br ⁻	4,999	1,96
J ⁻	7,57	2,20

Tab. 4. Polarisierbarkeit α und Ionenradius r der verschiedenen Alkalien und Halogene.

Eine Betrachtung der Elastogramme bei Durchstrahlung längs einer vierzähligen Achse (Abb. 5), also senkrecht zu einer Würffläche zeigt nun, wenn man zunächst vom LiF mit seiner abweichenden Form absieht, daß die Na-, K- und Rb-Salze unter sich sehr gleichmäßige Elastogramme haben, so daß sich demnach nur ein geringer Einfluß der Anionen zeigt.

Die Tiefe der Einbuchtung unter 45° in der äußeren Kurve des Elastogramms — also die Anisotropie der Bindung — steigt von den Na- über die K- zu den Rb-Verbindungen an; sie geht also parallel mit der Größe des Kations und seiner Polarisierbarkeit. Die schwer polarisierbaren Kationen bestimmen die Tiefe der Einbuchtung, so daß die Na-Salze unter sich eine gleichmäßige, aber sehr schwache Einbuchtung und die K- und Rb-Salze ebenfalls eine unter sich gleichmäßige, aber jeweils stärkere Einbuchtung der äußeren Kurve des Elastogramms zeigen. In Tab. 3 ist für die einzelnen Kristalle die Größe der Einbuchtung durch das aus dem Elastogramm entnommene Verhältnis bb/dd (s. hierzu Abb. 2 a) wiedergegeben. bb/dd läßt sich übrigens sehr einfach mittels der Beziehung $\sqrt{(c_{11} - c_{12})/2 c_{44}}$ aus den elastischen Konstanten (s. Tab. 1) berechnen. Auf diese Weise konnte in Tab. 3 auch für die Kristalle, für die kein experimentell gefundenes Elastogramm vorlag, das Verhältnis bb/dd angegeben werden. Aus Tab. 3 ersieht man, besonders wenn man die Mittelwerte der einzelnen Kristallgruppen betrachtet, daß der Gang der durch bb/dd bedingten Einbuchtung proportional mit dem Gang der durch das Verhältnis c_{12}/c_{44} gekennzeichneten Anisotropie der Bindung geht.

Bildlich und korpuskular kann man diese Verhältnisse vielleicht so beschreiben, daß die wenig beeinflussten Außenelektronen der großen Kationen und je ein Außenelektron der sechs benachbarten

Anionen in Wechselwirkung miteinander treten und somit eine Art Brücke in den Würfelrichtungen schaffen. Wenn diese Vorstellung richtig ist, so sollte man bei Bestimmung der Elektronendichteverteilung an diesen Stellen eine Restdichte finden, auf jeden Fall aber kein Absinken auf Null.

Der Unterschied der Elastogramme der Li-Verbindungen gegenüber den übrigen Alkalihalogeniden (also die Verdrehung der Beugungsfigur um 45°) deutet darauf hin, daß bei diesen Kristallen die stärkere Bindung nicht in den Würfelrichtungen, sondern in den Rhombendodekaederrichtungen (Würfel-flächendiagonalen) liegt. Eine Bestätigung hierfür gibt die Elektronendichteverteilung, wie sie von WITTE und Mitarbb.⁷ am LiF gemessen wurde. Danach besitzt das LiF-Gitter eine verhältnismäßig hohe Elektronendichte auf der Verbindungslinie zwischen Lithium- und Fluor-Ion und eine Elektronenbrücke zwischen benachbarten Fluor-Ionen. Da diese Brücken zwischen benachbarten Fluor-Ionen in den Rhombendodekaederebenen (Würfel-flächendiagonalen) liegen, können sie die Drehung des Elastogramms um 45° bedingen. Weiterhin erklärt die hohe Elektronendichte zwischen Lithium- und Fluor-Ion die hohen Absolutwerte der elastischen Konstanten des LiF. Beachtet man noch, daß

⁷ J. KRUG, H. WITTE u. E. WÖLFEL, Z. phys. Chem. 4, 36 [1955].

beim Lithium-Ion, das nur 2 Elektronen in seiner äußeren Schale besitzt gegenüber 6 Elektronen bei den anderen Alkali-Ionen, die Zahl der Außenelektronen nicht mit der Koordinationszahl 6 des kubischen Gitters übereinstimmt, so deutet auch diese Tatsache auf eine abweichende Form des Elastogramms der Lithiumhalogenide hin.

Die vorstehenden Überlegungen sind ein erster Versuch zur Klärung des Zusammenhanges zwischen der Form des Elastogramms und dem Gitteraufbau bzw. den im Kristallgitter herrschenden Kräften. Um die Leistungsfähigkeit des Elastogramm-Verfahrens zu zeigen, ist in Abb. 8a die bei Durchstrahlung eines CaF_2 -Einkristalles in Richtung einer Kristallachse erhaltene Beugungsfigur wiedergegeben, während Abb. 8b eine an einem verzwilligten Kristall von CaF_2 erhaltene Beugungsfigur zeigt. Man erkennt deutlich, daß im letzten Fall sowohl die Interferenzfigur von Abb. 8a auftritt, aber gleichzeitig eine zweite um einen Winkel von etwa 45° dagegen verdrehte Figur zu sehen ist.

Die hier besprochenen Elastogramme wurden von Herrn Dipl.-Phys. H. VOLKMANN im Rahmen einer Diplomarbeit in den Jahren 1953/54 aufgenommen und ausgewertet. Bei der Deutung des Zusammenhanges dieser Elastogramme mit den Gitterkräften hat mir Herr Dr. G. NITSCHMANN wertvolle Anregungen gegeben. Beiden Herren sei an dieser Stelle für ihre Unterstützung herzlich gedankt.

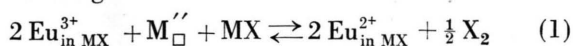
Über Eu-Ionen in Erdalkalioxyden und -sulfiden

Von PETER BRAUER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Brg.
(Z. Naturforsch. 12 a, 233—240 [1957]; eingegangen am 17. Dezember 1956)

Das früher nur kurz mitgeteilte Ergebnis¹ einer groben Rechnung, wonach die Bildungsarbeit bei der Ionisierung von Eu^{2+} , das in Erdalkalichalkogeniden eingebaut ist, bei *allen* Erdalkalioxyden kleiner ist als bei *allen* Erdalkalisulfiden, wird durch eine Rechnung in höherer Näherung, bei der Polarisierung und Verzerrung des Wirtskristalls berücksichtigt wird, bestätigt. Die sich ergebende Ionisierungsarbeit des Eu^{2+} ist in Übereinstimmung mit dem früheren Wert. Aus den berechneten Gitterverzerrungen wird verständlich, wieso der Wirtskristall auch „schlecht passende“ Fremdionen aufnehmen kann, die zur eigentlichen Mischkristallbildung ungeeignet sind.

Vor einigen Jahren konnten wir durch Berechnung der Änderung der Bildungsenergie beim Ablauf der Gleichung



(M = Erdalkalimetall; X = Chalkogen; Druck von X_2 in der Größenordnung von 1 Atm.) u. a. zeigen¹, daß das aus einer verwaschenen Bande bestehende Emissionsspektrum des Eu in den Erdalkalisulfid- und -selenidphosphoren dem zweiwertigen Eu zugeschrieben werden muß. Bezeichnete man mit I die unbekannte Ionisierungsarbeit $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$,

¹ P. BRAUER, Z. Naturforsch. 6 a, 562 [1951].