

Ferner gelten die durch die HERMITEZITÄT der Säkularmatrix [s. Gl. (2)] bedingten Beziehungen.

Damit ergibt sich für

$$\begin{aligned} P_1 \quad (x_1/x_1) + 2(x_1/x_2) - \varepsilon &= 0, \\ P_2 \quad (x_1/x_1) - 2(x_1/x_2) - \varepsilon &= 0, \\ P_3 \quad \begin{vmatrix} (s_1/s_1) - \varepsilon & -2i(s_1/x_2) & 0 \\ 2i(s_1/x_2) & 2(x_1/x_1) - \varepsilon & 2i(x_1/z_2) \\ 0 & -2i(x_1/z_2) & (z_1/z_1) - \varepsilon \end{vmatrix} &= 0 \quad (\text{zweimal}). \end{aligned}$$

Die gleichen Determinanten erhält man auch, wenn man das Säkularproblem vom Rang 8 für s- und p-

Funktionen mit den von MIASEK berechneten Matrixelementen ansetzt und die Determinante durch Vertauschen von Zeilen bzw. Spalten vereinfacht. Es ist dann auch notwendig, Zeilen und Spalten in passender Weise mit  $i$  bzw.  $-i$  zu multiplizieren, um den Zerfall der Determinante in Faktoren zu erreichen. Dies entspricht der Einführung von komplexen Basisfunktionen, wie in Tab. 1 angegeben.

Herrn Prof. Dr. E. KRAUTZ danke ich herzlich für die Förderung dieser Arbeit.

## Zur Theorie des metallischen Silbers

Von P. GOMBÁS

Aus dem Physikalischen Institut der Universität für Technische Wissenschaften, Budapest  
(Z. Naturforsch. 15 a, 531—535 [1960]; eingegangen am 17. März 1960)

Auf Grund eines vom Verfasser in mehreren früheren Arbeiten ausgearbeiteten Metallmodells wird die Bindung des metallischen Silbers behandelt und die Gitterkonstante, Gitterenergie, Sublimationsenergie und Kompressibilität, sowie die Druck-Dichte- und die Druck-Kompressibilität-Beziehung des metallischen Silbers am absoluten Nullpunkt der Temperatur berechnet. Die Resultate stimmen mit den empirischen gut überein, wobei hervorzuheben ist, daß in die Berechnungen keinerlei empirische oder halbempirische Parameter einbezogen wurden. Ein wesentlicher Unterschied im Verhältnis zu den Alkalimetallen ist, daß bei den Edelmetallen die Wechselwirkung der benachbarten Ionen im Gitter nicht vernachlässigt werden kann; die aus dieser Wechselwirkung resultierende Abstoßungsenergie spielt für Edelmetalle eine wesentliche Rolle.

In mehreren früheren Arbeiten<sup>1</sup> wurde vom Verfasser für Alkali-, Erdalkali- und Edelmetalle ein Metallmodell entwickelt, mit dem man ohne Zuhilfenahme empirischer oder halbempirischer Parameter die Bindung dieser Metalle erklären kann und das weiterhin die Herleitung einiger wichtiger Beziehungen, sowie die Berechnung der wichtigsten strukturunempfindlichen Metallkonstanten ermöglicht. Das Metallmodell wird aus dem Gitter der positiven Metallionen und aus dem Gas der freien Metallelektronen (Valenzelektronen) aufgebaut. Das Wesentliche ist, daß die Metallelektronen von den statistisch behandelten Rumpfelektronen gesondert in Betracht gezogen werden und ihr Verhalten in einem modifizierten Potentialfeld der Metallionen bestimmt wird.

Dieses modifizierte Potential setzt sich aus dem elektrostatischen Potential des Rumpfes und einem nicht-klassischen Zusatzpotential, und zwar aus einem

Abstoßungspotential zusammen, das eine Folge des PAULISCHEN Besetzungsverbotes der von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände ist. Für dieses Zusatzpotential wurden vom Verfasser<sup>2</sup> zwei Ausdrücke von verschiedener Form hergeleitet. Während bei dem einfacheren ersten die Rumpfelektronen global in Betracht gezogen werden, beruht die genauere zweite Form auf einer Gruppierung der Rumpfelektronen nach der Nebenquantenzahl und führt im Falle eines Valenzelektrons mit der Nebenquantenzahl  $l$  zu folgendem Ausdruck

$$G_l = -\frac{\pi^2}{8(2l+1)^2} e a_0 D_l^2 - \frac{1}{4} e a_0 \frac{1}{r^2}, \quad (1)$$

wo  $D_l$  die radiale Elektronendichte der Rumpfelektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$ ,  $r$  die Entfernung vom Kern,  $e$  die positive Elementarladung und  $a_0$  den ersten BOHRschen Wasserstoffradius bezeichnen. Wie vom Verfasser in einer vorangehenden

<sup>1</sup> Man vgl. hierzu P. GOMBÁS, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 299 ff., Springer-Verlag, Wien 1949, wo auch ausführliche weitere Literaturangaben zu finden sind, sowie P. GOMBÁS, Acta Phys., Hung. 1, 301 [1952].

<sup>2</sup> P. GOMBÁS, Z. Phys. 118, 164 [1941], sowie Acta Phys., Hung. 1, 285 [1952]. Man vgl. auch den Beitrag von P. GOMBÁS in Flügge's Handb. d. Phys. 36, 168 ff., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

den Arbeit<sup>3</sup> ausführlich diskutiert wurde, hat man für Edelmetalle, also auch im vorliegenden Fall des metallischen Silbers – wo die äußerste abgeschlossene Elektronenschale der Atomrumpfe eine *d*-Schale ist – den oben angegebenen Ausdruck für das Zusatzpotential zugrunde zu legen.

### 1. Gitterenergie, Sublimationsenergie und Gitterkonstante

Im Mittelpunkt steht die Berechnung der Gitterenergie *U* des Metalls am absoluten Nullpunkt der Temperatur als Funktion des Gitterabstandes, woraus dann alles weitere einfache folgt. So entspricht z. B. der stabilen Gleichgewichtslage das Minimum von *U* und der Betrag des Minimums von *U* ist die Energie, die man aufzuwenden hat, um das Gitter in freie Metallionen und freie Metallelektronen zu zerlegen.

Die Berechnungen können sehr vereinfacht werden, wenn wir nach dem Vorbild von WIGNER und SEITZ<sup>4</sup> die ein Metallatom enthaltende Elementarkelle durch eine Kugel vom gleichen Volumen, die sogenannte Elementarkugel, ersetzen, deren Radius wir mit *R* bezeichnen. Da die Elementarkugeln nach außen hin neutral sind, kann man sich bei der Berechnung der Gitterenergie auf die Berechnung der Energie einer Elementarkugel beschränken, die mit der auf ein Metallatom bzw. mit der auf eine Elementarkugel entfallenden Gitterenergie identisch ist.

Die Gitterenergie eines Edelmetalls setzt sich aus der Selbstenergie des Metallelektronengases, in der Elementarkugel, weiterhin aus der Wechselwirkungsenergie des Metallelektronengases mit dem Metallion und schließlich aus der von der Überdeckung der Elektronenwolken benachbarter Metallionen resultierenden Energie zusammen. Die Selbstenergie des Metallelektronengases besteht aus der COULOMBSchen Wechselwirkungsenergie *E<sub>C</sub>*, der kinetischen Nullpunktsenergie *E<sub>K</sub>*, der gegenseitigen Austauschenergie *E<sub>A</sub>* und aus der Korrelationsenergie *E<sub>W</sub>* der Metallelektronen. Die Wechselwirkungsenergie des Metallelektronengases mit dem Metallion in der Elementarkugel wird auf Grund des modifizierten Potentials berechnet, das sich aus dem elektrostatischen Potential des Metallions und dem Zusatzpotential *G<sub>l</sub>* additiv zusammensetzt; hieraus resultiert der aus dem elektrostatischen COULOMBSchen

Potential des Metallions entstehende Anteil *W<sub>C</sub>*, der aus dem elektrostatischen nicht-COULOMBSchen Potential des Metallions entstehende Anteil *W<sub>E</sub>* und der aus dem nicht-klassischen Potential *G<sub>l</sub>* entstehende Anteil *W<sub>K</sub>* zur Gitterenergie. Außer diesen Anteilen der Wechselwirkungsenergie hat man noch die aus der Austauschwechselwirkung der Metallelektronen mit den Rumpfelektronen resultierende Austauschenergie *W<sub>A</sub>*, sowie die aus der Korrelation der Metallelektronen mit den Rumpfelektronen resultierende Korrelationsenergie *W<sub>W</sub>* zu berücksichtigen. Zu diesen Energien kommt bei Edelmetallen, bei denen die Ionen eine weit auslaufende *d*-Elektronenschale besitzen, noch die Energie hinzu, die aus der Überdeckung der Elektronenwolken benachbarter Metallionen entsteht und die wir mit *H<sub>S</sub>* bezeichnen. Diese Energie, die an mehreren Stellen<sup>5</sup> ausführlich besprochen wurde, besteht aus einem klassischen elektrostatischen und einem nicht-klassischen Anteil und führt zu einer Abstoßung, die sich im Gegensatz zu den Alkalimetallen für die Edelmetalle als wesentlich erweist. Ohne diese Energie würde das Gitter der Edelmetalle auf (im Verhältnis zu den empirischen) sehr kleine Dimensionen zusammenstürzen. Bei den Alkalimetallen kann diese Energie wegen der kleineren Ausdehnung der Ionen und wegen des größeren Gitterabstandes vernachlässigt werden.

Die Gitterenergie *U* gestaltet sich also für Edelmetalle folgendermaßen

$$U = E_C + E_K + E_A + E_W + W_C + W_E + W_K + W_A + W_W + H_S. \quad (2)$$

Dieser Ausdruck dient als Grundlage zur Bestimmung der Gitterkonstante, Gitterenergie und Sublimationswärme in der stabilen Gleichgewichtslage. Die Berechnungen verlaufen auf genau dieselbe Weise, wie sie vom Verfasser in einer früheren Arbeit<sup>6</sup> für das metallische Cu durchgeführt wurden, so daß wir bezüglich der Einzelheiten auf diese Arbeit verweisen können. Für die in *W<sub>E</sub>*, *W<sub>K</sub>*, *W<sub>A</sub>*, *W<sub>W</sub>* und *H<sub>S</sub>* eingehende Potential- und Elektronenverteilung der Metallionen haben wir die zur Zeit genaueste HARTREE-FOCKSche Verteilung<sup>7</sup> herangezogen. Dies erweist sich als wesentlich, da *W<sub>E</sub>* und *W<sub>K</sub>* und besonders die Summe dieser beiden Energieanteile (wegen dem verschiedenen Vorzeichen dieser beiden ihrem Betrag nach großen Energieterme),

<sup>3</sup> P. GOMBÁS, Acta Phys., Hung. **1**, 301 [1952].

<sup>4</sup> E. WIGNER u. F. SEITZ, Phys. Rev. **43**, 804 [1933].

<sup>5</sup> Man vgl. z. B. P. GOMBÁS<sup>1</sup>, S. 143 ff.

<sup>6</sup> P. GOMBÁS, Acta Phys., Hung. **1**, 301 [1952].

<sup>7</sup> B. H. WORSLEY, Proc. Roy. Soc., Lond. A **247**, 390 [1958].

	2,60	2,65	2,75	2,85	3,00
$E_C$	0,2308	0,2264	0,2182	0,2105	0,2000
$E_A$	— 0,1762	— 0,1729	— 0,1666	— 0,1608	— 0,1527
$E_W$	— 0,0394	— 0,0390	— 0,0382	— 0,0374	— 0,0364
$E_K$	0,1635	0,1574	0,1461	0,1360	0,1228
$W_C$	— 0,5769	— 0,5660	— 0,5455	— 0,5263	— 0,5000
$W_E$	— 0,9534	— 0,9005	— 0,8058	— 0,7239	— 0,6206
$W_K$	1,3219	1,2499	1,1225	1,0117	0,8716
$W_A$	— 0,3591	— 0,3414	— 0,3113	— 0,2842	— 0,2486
$W_W$	— 0,0467	— 0,0444	— 0,0405	— 0,0369	— 0,0323
$H_S$	0,0503	0,0402	0,0263	0,0169	0,0078
$U$	— 0,3852	— 0,3903	— 0,3948	— 0,3944	— 0,3884

Tab. 1. Die Gitterenergie und ihre Anteile als Funktion von  $R$ .  $R$  in  $a_0$ , die Energien in  $e^2/a_0$ -Einheiten.

sowie die Energie  $H_S$  in bezug auf die zugrunde gelegte Potential- und Elektronenverteilung der Metallionen sehr empfindlich ist.

In Tab. 1 ist in der Umgebung der Gleichgewichtslage der Wert der Gitterenergie und ihrer Anteile für mehrere  $R$ -Werte angegeben. Das Minimum von  $U$ , das wir mit  $U_0$  bezeichnen und das der stabilen Gleichgewichtslage entspricht, ergibt sich mit einer graphischen Interpolation bei  $R_0 = 2,79 a_0$  und beträgt  $U_0 = -0,3951 e^2/a_0 = -10,76$  eV. Wenn man von  $|U_0|$  die Ionisierungsenergie des freien Atoms  $I = 0,2769 e^2/a_0 = 7,54$  eV<sup>8</sup> abzieht, erhält man die Sublimationsenergie  $S_0 = 0,1182 e^2/a_0 = 3,22$  eV.

	$R_0$	$U_0$	$S_0$
Berechnet	1,47	10,76	3,22
Empirisch	1,59	10,33	2,79

Tab. 2. Vergleich der hier erhaltenen theoretischen Resultate für den Radius der Elementarkugel  $R_0$ , für die Gitterenergie  $U_0$  und Sublimationsenergie  $S_0$  des metallischen Silbers mit den empirischen.  $R_0$  in  $10^{-8}$  cm,  $U_0$  und  $S_0$  in eV.

Die Resultate in der Gleichgewichtslage für den Radius der Elementarkugel  $R_0$ , für die Gitterenergie  $U_0$  und die Sublimationsenergie  $S_0$  sind in Tab. 2 zusammen mit den empirischen Daten<sup>9</sup> angegeben; die empirische Gitterenergie ist die Summe der empirischen Sublimationsenergie und der Ionisierungsenergie des freien Atoms. Wie zu sehen ist, erweist sich die Übereinstimmung der theoretischen Resultate mit den empirischen als sehr befriedigend.

Ähnliche Berechnungen für das metallische Ag wurden mit demselben Verfahren, jedoch bei Zugrundelegung einer von GÁSPÁR angegebenen

angenäherten HARTREE-FOCKSchen Potential- und Elektronenverteilung<sup>10</sup> der Metallionen (die exakte HARTREE-FOCKSche Verteilung war damals noch nicht bekannt) von GÁSPÁR und MOLNÁR<sup>11</sup> durchgeführt, wobei sich für die Gitterkonstante, Gitterenergie und Sublimationsenergie ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den empirischen Werten ergab.

Zu der in den folgenden Ziffern durchzuführenden Berechnung der Kompressibilität, sowie der Druck – Dichte- und Druck – Kompressibilität-Beziehungen approximieren wir  $U$  in der Umgebung des Minimums durch einen möglichst einfachen Ausdruck von  $R$ . Es zeigt sich, daß man die in Tab. 1 angegebenen Werte von  $U$  sehr genau durch einen Ausdruck von der Form

$$U = -\frac{A}{R} + \frac{B}{R^n} - C \quad (3)$$

approximieren kann, wo  $A$ ,  $B$ ,  $C$  und der Exponent  $n$  so gewählt werden, daß die Übereinstimmung mit den numerischen Werten der Tab. 1 am besten sei. Die beste Übereinstimmung ergibt sich für

$$\left. \begin{aligned} n &= 11 \\ \text{mit den folgenden Werten der Koeffizienten} \\ A &= 0,85273 e^2, \quad B = 2191,2 e^2 a_0^{10}, \\ C &= 0,11693 e^2/a_0. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Der so gewählte Ausdruck stimmt bei den Werten  $R = 2,60 a_0$ ,  $2,65 a_0$ ,  $2,75 a_0$  und  $2,85 a_0$  vollkommen mit den in Tab. 1 angegebenen numerischen Werten von  $U$  überein und zeigt nur für  $R = 3,00 a_0$  vom numerischen Wert eine Abweichung von 0,1%.

Die Gleichgewichtslage ergibt sich aus der Minimumsforderung von  $U$  bei

den sich unsere Berechnungen beziehen) nach E. RABINOWITSCH u. E. THILO, Z. Phys. Chem. B 6, 298 [1930].

<sup>10</sup> R. GÁSPÁR, J. Chem. Phys. 20, 1863 [1952]; Acta Phys. Hung. 2, 151 [1952].

<sup>11</sup> R. GÁSPÁR u. B. MOLNÁR, Acta Phys. Hung. 6, 119 [1956].

<sup>8</sup> GEIGER-SCHEELS Handb. d. Phys. 24/2, 2. Aufl., S. 927, Springer-Verlag, Berlin 1933.

<sup>9</sup>  $R_0$  aus F. SEITZ, The Modern Theory of Solids, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York and London 1940;  $S_0$  auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur reduziert (auf

$$R_0 = \left( \frac{nB}{A} \right)^{1/(n-1)} = 2,787 a_0 = 1,474 \text{ \AA} \quad (5)$$

und der Wert des Minimums zu  $U_0 = -0,39509 e^2/a_0$  in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den aus den numerischen Werten der Tab. 1 interpolierten Werten.

## 2. Berechnung der Kompressibilität

Die Kompressibilität  $\alpha$  bei einem beliebigen Druck  $P$  ist folgendermaßen definiert<sup>12</sup>

$$\frac{1}{\alpha} = -\Omega \frac{dP}{d\Omega}, \quad (6)$$

wo  $\Omega = 4\pi R^3/3$  das Volumen der 1 Elektron enthaltenden Elementarkugel bezeichnet. Mit Rücksicht darauf, daß am absoluten Nullpunkt der Temperatur

$$P = -\frac{dU}{d\Omega} = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dU}{dR} \quad (7)$$

ist, erhält man aus (6)

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{12\pi R} \left( U'' - \frac{2}{R} U' \right), \quad (8)$$

wo  $U'$  und  $U''$  die erste bzw. zweite Ableitung von  $U$  nach  $R$  bezeichnen. Da im stabilen Gleichgewichtszustand

$$U' = 0 \quad (9)$$

ist, folgt aus (8) für die Kompressibilität in diesem Zustand der Ausdruck

$$\alpha_0 = 12\pi R_0 \cdot 1/U''(R_0). \quad (10)$$

Die Kompressibilität der Edelmetalle ist ganz wesentlich (um eine Größenordnung) kleiner als die der Alkalimetalle. Dies wird durch die im Verhältnis zu den Alkalimetallen wesentlich größere Krümmung der Gitterenergie in der Gleichgewichtslage, d. h. durch den wesentlich größeren Wert von  $U''(R_0)$  verursacht. Dieser verhältnismäßig große Wert von  $U''(R_0)$  ist ausschließlich eine Folge des Anteiles  $H_S$  in der Gitterenergie, der mit wachsendem Gitterabstand sehr rasch gegen Null geht und der bei den Alkalimetallen, wie in Ziff. 1 erwähnt wurde, gar nicht in Erscheinung tritt. Die mit dieser Energie verminderte Gitterenergie, d. h.  $U - H_S$ , verläuft für das metallische Silber in dem in Tab. 1 angegebenen

<sup>12</sup> Es ist üblich, die Kompressibilität auch so zu definieren, daß diese nicht auf das momentane Volumen  $\Omega$ , sondern auf  $\Omega_0$  (Wert von  $\Omega$  in der Gleichgewichtslage) bezogen wird (man vgl. z. B. P. W. BRIDGMAN, The Physics of High Pressure, Bell and Sons Ltd., London 1949, S. 169. Es wird dann  $1/\alpha = -\Omega_0 \cdot dP/d\Omega$ .

Bereich von  $R$  (von  $2,60 a_0$  bis  $3,00 a_0$ ) praktisch linear.

Mit dem Ausdruck (3) – (4) ergibt sich aus (10) sofort

$$\alpha_0 = \frac{12\pi}{(n-1)A} R_0^4 = 0,905 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}. \quad (11)$$

Da sich dieser Wert auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur bezieht, während die empirischen Werte für verschiedene höhere Temperaturen gelten, kann man einen Vergleich mit dem empirischen Befund nur so vornehmen, wenn man die empirischen Werte auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur extrapoliert. Die Extrapolation läßt sich mit Hilfe der in dem Tabellenwerk von LANDOLT-BÖRNSTEIN<sup>13</sup> angegebenen verschiedenen Daten durchführen. Wenn man zur Extrapolation von den von BRIDGMAN sehr genau bestimmten Werten der Kompressibilität ausgeht, die für  $T = 303^\circ\text{K}$ ,  $\alpha = 1,006 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$  und für  $T = 348^\circ\text{K}$ ,  $\alpha = 1,023 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$  betragen und bei der Extrapolation insbesondere im Bereich sehr tiefer Temperaturen die von GRÜNEISEN<sup>14</sup> angegebene Temperaturabhängigkeit seiner auf indirektem Wege bestimmten Kompressibilitäten zu Hilfe nimmt, so erhält man für den absoluten Nullpunkt der Temperatur den Wert

$$\alpha_{0\text{ emp}} = 0,92 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}. \quad (12)$$

mit dem unser Resultat (11) sehr gut übereinstimmt.

## 3. Die Druck-Dichte- und Druck-Kompressibilität-Beziehungen

Mit Hilfe der Definitionsgleichungen (7) und (6), sowie des Ausdruckes (3) – (4) für  $U$  läßt sich sehr einfach die Abhängigkeit des Atomvolumens und somit der Massendichte vom Druck, sowie die Abhängigkeit der Kompressibilität vom Druck angeben.

Mit dem Ausdruck (3) – (4) folgt aus (7) sofort

$$\alpha_0 P = \frac{3}{n-1} \Omega_0^{4/3} \frac{\Omega_0^{(n-1)/3} - \Omega^{(n-1)/3}}{\Omega^{(n+3)/3}}, \quad (13)$$

wo  $\Omega = 4\pi R^3/3$  das Volumen der Elementarkugel für beliebigen Druck und  $\Omega_0$  das Volumen der Elementarkugel in der Gleichgewichtslage, d. h. für  $R = R_0$  bezeichnet. Wenn wir für das relative Volumen und für die mit diesem identische relative Massendichte die Bezeichnung  $q$  einführen, d. h.

<sup>13</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen, Erster Ergänzungsband, S. 25, Springer-Verlag, Berlin 1927.

<sup>14</sup> E. GRÜNEISEN, Ann. Phys., Lpz. (4) 33, 1239 [1910]. Die Absolutwerte der von GRÜNEISEN auf indirektem Wege bestimmten Kompressibilitäten dürften bei weitem nicht so genau sein wie die von BRIDGMAN angegebenen Werte.

$q = \Omega/\Omega_0$  setzen, so läßt sich (13) folgendermaßen schreiben

$$\alpha_0 P = \frac{3}{n-1} \frac{1-q^{(n-1)/3}}{q^{(n+3)/3}}. \quad (14)$$

Hiermit ist die Abhängigkeit des relativen Volumens bzw. der relativen Massendichte vom Druck eindeutig festgestellt. Allerdings läßt sich die Funktion

$$q = f(\alpha_0 \cdot P) \quad (15)$$

in unserem Falle ( $n = 11$ ) nicht in einfacher geschlossener Form darstellen.

Für Drucke, die im Verhältnis zu  $1/\alpha_0$  klein sind, folgt aus (14) durch Reihenentwicklung

$$q = 1 - \alpha_0 P + \frac{n+10}{6} \alpha_0^2 P^2. \quad (16)$$

Die Abhängigkeit der Kompressibilität vom Druck läßt sich aus (8) bestimmen. Mit Rücksicht auf (11) ergibt sich unmittelbar

$$\alpha = (n-1) \alpha_0 \frac{q^{(n+3)/3}}{n+3-4 q^{(n-1)/3}}. \quad (17)$$

In Verbindung mit der Beziehung (15) erhält man hieraus die Druckabhängigkeit von  $\alpha$ .

Für Drucke, die im Verhältnis zu  $1/\alpha_0$  klein sind, ergibt sich durch eine einfache Umformung mit Hilfe der Reihenentwicklung (16)

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{1}{3}(n+7) \alpha_0 P} = \alpha_0 - \frac{1}{3}(n+7) \alpha_0^2 P. \quad (18)$$

Die Beziehungen (14) und (17) gelten nur für Drucke, für die das relative Volumen  $q$  nicht kleiner wird als 0,8, denn der Näherungsausdruck (3) – (4) der Gitterenergie ist nur bis zu diesem Wert von  $q$  gültig; dieser Wert des Druckes beträgt

$$P = 0,49 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2.$$

Alle hier hergeleiteten Beziehungen haben für den absoluten Nullpunkt der Temperatur Gültigkeit. Diese Beziehungen unmittelbar mit dem empirischen Befund zu vergleichen ist nicht möglich, da sich die in erster Linie von BRIDGMAN auf experimentellem Wege festgestellten entsprechenden Beziehungen auf bedeutend höhere Temperaturen, nämlich auf  $T = 303^\circ\text{K}$  und  $T = 348^\circ\text{K}$  beziehen. Nach BRIDGMAN<sup>15</sup> besteht der Zusammenhang

$$q = \frac{\Omega}{\Omega_0} = 1 - a P + b P^2 \quad (19)$$

und es ist für

$$T = 303^\circ\text{K}: \quad a = 1,006 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}, \\ b = 4,57 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^4/\text{dyn}^2$$

<sup>15</sup> In LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1. c. <sup>13</sup>.

und für (20)

$$T = 348^\circ\text{K}: \quad a = 1,023 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}, \\ b = 4,68 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^4/\text{dyn}^2.$$

Der Koeffizient  $a$  ist naturgemäß die Kompressibilität für  $P=0$ , der Koeffizient  $b$  ist zum Druckkoeffizienten der Kompressibilität proportional. Um unsere Beziehung (16) mit der von BRIDGMAN gefundenen Beziehung (19) vergleichen zu können, muß man letztere noch auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur extrapolieren. Wir wollen diese Extrapolation ganz grob in der Weise durchführen, daß wir die Koeffizienten  $a$  und  $b$  auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur extrapolieren. Für  $a$  ergibt sich dann der weiter oben auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur extrapolierte Wert der Kompressibilität, also

$$a_0 = \alpha_0 \text{ emp} = 0,92 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}, \quad (21)$$

mit dem der von uns berechnete Wert (11) der Kompressibilität – wie schon erwähnt wurde – befriedigend übereinstimmt. Die untere Grenze des Koeffizienten  $b$  am absoluten Nullpunkt der Temperatur bestimmen wir durch eine lineare Extrapolation aus den Werten (20). Man erhält so

$$b_0 = 3,83 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^4/\text{dyn}^2. \quad (22)$$

Der tatsächliche Wert von  $b$  am absoluten Nullpunkt der Temperatur liegt zwischen diesem Wert und dem von BRIDGMAN festgestellten Wert

$$b = 4,57 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^4/\text{dyn}^2 \quad \text{für } T = 303^\circ\text{K}.$$

Dem Wert  $b$  am absoluten Nullpunkt der Temperatur entspricht in unserem Ausdruck (16) der Koeffizient

$$\frac{n+10}{6} \alpha_0^2 = 2,87 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^4/\text{dyn}^2, \quad (23)$$

der in der Nähe des empirischen Wertes liegt.

Abschließend läßt sich also feststellen, daß das hier zugrunde gelegte Metallmodell, das auch für Alkalimetalle die wichtigsten Konstanten, so auch die Kompressibilität, in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung darstellt, nicht nur imstande ist, den im Verhältnis zu den Alkalimetallen wesentlich kleineren Atomabstand der benachbarten Atome im Gitter der Edelmetalle sowie die wesentlich größere Sublimationsenergie der Edelmetalle richtig wiederzugeben, sondern auch für den im Verhältnis zu den Alkalimetallen um rund eine Größenordnung kleineren Wert der Kompressibilität und für den um rund zwei Größenordnungen kleineren Druckkoeffizienten der Kompressibilität eine befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung gibt.