

Über den Zusammenhang zwischen effektiver Atomladung und Bildungswärme einer Verbindung*

Von H. GUTBIER

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen
(Z. Naturforsch. **19 a**, 1154—1159 [1964]; eingegangen am 3. März 1964)

Es wurde festgestellt, daß zwischen der COULOMB-Energie der effektiven Atomladungen ε und der Bildungswärme ΔH_B einer Verbindung folgender direkter Zusammenhang besteht:

$$(\varepsilon/z)^2/d = \Delta H_B/z'$$

wo d der Atomabstand, z die Zahl der vom Atom betätigten Valenzen und z' die Zahl der Bindungen pro Molekül ist. Dieser Befund führt zu einer neuen, allgemein anwendbaren Bestimmungsmethode für die effektiven Atomladungen, da die Bildungswärmes der meisten Verbindungen bekannt sind. Ein Vergleich der auf diese Weise berechneten effektiven Atomladungen mit entsprechenden Werten anderer Methoden zeigt eine befriedigende Übereinstimmung.

Die chemische Bindung ist im allgemeinen von gemischt kovalent-ionogenem Charakter. Je nach der Größe des ionogenen Anteils tragen die an der Bindung beteiligten Atome verschieden große effektive Atomladungen. Eine Kenntnis der Größe der effektiven Atomladungen ist in vielen Fällen wünschenswert, da z. B. manche typischen Halbleitereigenschaften, wie Breite der verbotenen Zone und Elektronenbeweglichkeit, eng mit den effektiven Atomladungen gekoppelt sind. Die Bestimmung von effektiven Atomladungen ist daher in den letzten Jahren der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, wobei das Hauptinteresse dem Gebiet der halbleitenden Verbindungen galt.

Es sind nun verschiedene Methoden entwickelt worden, um die effektiven Atomladungen in Verbindungen zu bestimmen. Bei einem Vergleich der Ergebnisse muß man jedoch berücksichtigen, daß den verschiedenen Methoden keine einheitliche Definition der effektiven Atomladung zugrunde liegt. Die Ergebnisse sind daher oft recht unterschiedlich.

Von den Verfahren, die in relativ einfacher Weise eine Bestimmung der effektiven Atomladung ermöglichen, ist in erster Linie die empirische Methode von PAULING zu erwähnen, der als erster die Elektronegativitäten zur Abschätzung des Ionencharakters bei Molekülen heranzog¹. Die Elektronegativitäten erweisen sich zwar allgemein bei abschätzenden Betrachtungen von Bindungsfragen als sehr nützlich, jedoch ist der rein empirische Charakter solcher Betrachtungen unbefriedigend.

Man könnte sich daher überlegen, in welcher Weise die Bildungswärmes der Verbindungen, aus denen bekanntlich die Elektronegativitäten abgeleitet werden können, direkt mit den effektiven Atomladungen bzw. mit dem Ionendcharakter der Bindungen zusammenhängen. Über den Versuch, eine solche direkte Beziehung zwischen den effektiven Atomladungen und den Bildungswärmes aufzustellen, ist in der Literatur bisher nicht berichtet worden.

Resonanzenergie und Bildungswärme

Nach einem Fundamentalsatz der Quantenmechanik läßt sich ein beliebiges Zustandssystem näherungsweise durch eine Linearkombination von Grenzzuständen ψ_i beschreiben. Die Koeffizienten a_i in $\psi = \sum a_i \psi_i$ müssen dabei so bestimmt werden, daß die Energie E des Systems einen Minimalwert einnimmt. Daraus folgt, daß immer $E < E_i$ ist, d. h. der durch die Linearkombination beschriebene Zustand ist stabiler als jeder der beteiligten Grenzzustände (Resonanzstabilisierung)².

Beschreibt man in diesem Sinn den tatsächlichen Bindungszustand einer Verbindung AB durch

$$\psi = a_1 \psi_{\text{cov}} + a_2 \psi_{\text{ion}},$$

so liegt die Energie des realisierten Bindungszustandes in erster Näherung um den Betrag der Resonanzstabilisierung Δ niedriger als die Energie der kovalenten Grenzstruktur $E_{\text{cov}}^{(AB)}$.

¹ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, 3. Auflage, Oxford University Press 1960, S. 97 ff.

² L. PAULING¹, S. 10 ff.

* Auszugsweise vorgetragen auf der Herbsttagung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften in Hamburg 1963.



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.

Der Resonanzenergie Δ kann nun eine Meßgröße zugeordnet werden, wenn man eine Annahme über die Größe $E_{\text{cov}}^{(\text{AB})}$ macht. PAULING hat die Hypothese der Additivität der normalen kovalenten Bindung aufgestellt, die besagt, daß die Bindungsenergie der kovalenten Bindung zwischen den Atomen A und B wie folgt beschrieben werden kann

$$E_{\text{cov}}(\text{A}-\text{B}) = \frac{1}{2} \{ D(\text{A}-\text{A}) + D(\text{B}-\text{B}) \}.$$

Diese Beziehung kann man auf eine beliebige binäre Verbindung AB übertragen, wobei man sich vorzustellen hat, daß die Bindungen in AB von vielen solchen einzelnen Paarvalenzen A-B betätigt werden. Für die Energie der kovalenten Grenzstruktur gilt dann

$$E_{\text{cov}}^{(\text{AB})} = E^{(\text{A})} + E^{(\text{B})},$$

wobei alle Energien auf gleichen Aggregatzustand bezogen sind. $E^{(\text{A})}$ und $E^{(\text{B})}$ sind die Energien der Substanzen (A) bzw. (B) pro Grammatom.

Da andererseits die Bildungswärme ΔH_B der Verbindung gemäß

$$E^{(\text{A})} + E^{(\text{B})} = E^{(\text{AB})} - \Delta H_B$$

definiert ist, folgt unmittelbar, daß $\Delta = \Delta H_B$ ist.

Diese Beziehung ist also so zu verstehen, daß bei Annahme der Additivität der normalen kovalenten Bindung die freiwerdende Bildungswärme allein auf das Vorhandensein eines heteropolaren Anteils in der A-B-Bindung zurückgeführt wird. Im Grenzfall $\Delta H_B = 0$ wäre danach die Bindung in (AB) rein kovalent³.

Die PAULINGSche Hypothese ist natürlich eine Vereinfachung, denn die Additivität der normalen kovalenten Bindung ist im allgemeinen nur angenähert erfüllt⁴. Genauer müßte man daher sagen, daß für die freiwerdende Bildungswärme hauptsächlich das Vorhandensein heteropolarer Anteile im AB-Zustand maßgeblich ist. Ihr Auftreten gibt den stärksten Beitrag zur Senkung der Energie bei der Bildung des AB-Zustandes.

Die prinzipielle Gültigkeit der PAULINGSchen Hypothese und der davon abgeleiteten Beziehungen kommt dadurch zum Ausdruck, daß sich jeder Atomsorte eine charakteristische Größe X (Elektronegativität) derart zuordnen läßt, daß sich die Bildungswärmnen mit Hilfe der Differenzen der Elektronegativitäten darstellen lassen⁴.

³ Als Beispiel für die Realisierung eines solchen Zustandes kann man sich die Bildung von Bindungen zwischen zwei verschiedenen Isotopen eines Elementes aus ihren Normalzuständen vorstellen.

Effektive Atomladung und Bildungswärme

Die im vorhergehenden Abschnitt behandelte Resonanzstabilisierung kann man auffassen als eine Stabilisierung des Systems oder als eine Bindungsverfestigung durch das Auftreten eines partiellen Ionencharakters der Bindung. Man bezeichnet die Größe $\Delta \equiv \Delta H_B$ auch als ionische Resonanzenergie.

Bei den Ionenkristallen, z. B. den Alkalihalogeniden, ist bekanntlich die Gitterenergie nach der BORN-MAYER-MADELUNG-Methode bzw. nach einer neuen direkteren Methode⁵ durch die COULOMBSche Wechselwirkung zwischen den Ionenladungen gegeben. Es ist daher naheliegend zu vermuten, daß die ionische Resonanzenergie in ähnlicher Weise mit den effektiven Atomladungen gekoppelt ist.

Bei den vorliegenden Betrachtungen wurde von folgender einfacher Vorstellung ausgegangen: Die Differenz der Elektronegativitäten ΔX ist etwa proportional dem Ionencharakter einer Verbindung, der durch die effektive Atomladung ε in der Form $\varepsilon/z e$ gegeben ist (e Elementarladung, z Zahl der vom Atom betätigten Valenzen). Dieses Ergebnis ergibt sich bei zweiatomigen Molekülen aus entsprechenden Darstellungen in der Literatur^{1, 6} und wurde von uns auch bei festen Substanzen an Hand der von NEFEDOW aus röntgenographischen Messungen ermittelten effektiven Ladungen⁷ erhalten (Abb. 1). Andererseits ist die Bildungswärme ΔH_B proportional dem Quadrat der Differenz der Elektronegativitäten⁴.

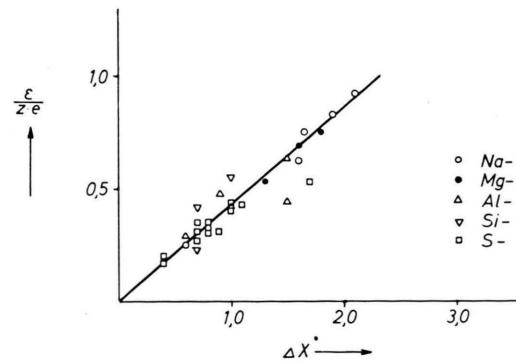


Abb. 1. Gegenüberstellung von effektiver Atomladung ε und der Differenz der Elektronegativitäten ΔX (ε aus röntgenographischen Messungen).

⁴ L. PAULING¹, S. 79 ff.

⁵ R. H. STOKES, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 982 [1964].

⁶ B. P. DAILEY u. C. H. TOWNES, J. Chem. Phys. **23**, 118 [1955].

⁷ W. NEFEDOW, phys. stat. sol. **2**, 904 [1962].

Es erscheint daher sinnvoll, die sich aus der Atomladung pro Valenz ε/z ergebende COULOMB-Energie mit der Bildungswärme pro Bindung $\Delta H_B/z'$ zu vergleichen, also eine Beziehung aufzustellen

$$(\varepsilon/z)^2 \cdot 1/d = \Delta H_B/z'. \quad (1)$$

In Abb. 2 ist das Ergebnis eines solchen Vergleichs wiedergegeben. Für ε wurden die von NEFEDOW⁷ aus RÖNTGEN-Emissionspektren ermittelten Werte⁸, für ΔH_B die tabellierten Werte⁹ verwendet. z ist die Zahl der vom Atom betätigten Valenzen, z' die Zahl der Bindungen pro Molekül. Die Größen z und z' beziehen die Meßgrößen ε und ΔH_B auf jeweils eine Valenz bzw. Paarvalenz. Bei Verbindungen vom Typ AB ist $z = z'$. Für den Abstand d der Ladungen wurde der Atomabstand eingesetzt¹⁰.

Der Abb. 2 ist zu entnehmen, daß die Beziehung (1) durch die Meßwerte recht gut erfüllt ist. Die eingezzeichnete Gerade gibt die 45° -Neigung an, d. h.

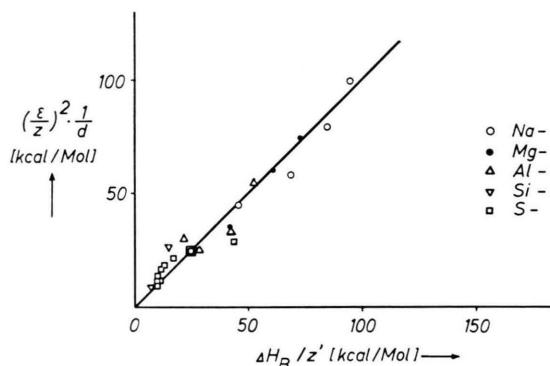


Abb. 2. Beziehung zwischen effektiver Atomladung ε und Bildungswärme ΔH_B (ε aus röntgenographischen Messungen).

die Beziehung gilt ohne Hinzufügung irgendeiner normierenden Konstanten. Die Atomsorten, an denen die Atomladungen in den verschiedenen Verbindungen bestimmt wurden, sind mit verschiedenartigen Zeichen markiert. Die Verbindungen selber sind in Tab. 1 aufgeführt.

Wenn man die Beziehung (1) als erfüllt ansieht, so kann man in einfacher Weise aus der bekannten Bildungswärme einer Verbindung die effektiven

⁸ Die von NEFEDOW als unsicher bezeichneten Werte für die Fluor-Verbindungen wurden in dieser Darstellung weggelassen.

⁹ LANDOLT-BÖRNSTEIN: II. Band, 4. Teil, Springer-Verlag, Berlin 1961. — H. GUTBIER, Z. Naturforschg. **16 a**, 268 [1961].

¹⁰ LANDOLT-BÖRNSTEIN: I. Band, 4. Teil, 1955.

Ladungen der Atome und damit die Ionizität der Bindung angeben. Um eine solche Möglichkeit sicherzustellen, ist es notwendig, die so bestimmten effektiven Atomladungen auch mit entsprechenden Werten aus anderen Methoden zu vergleichen.

Vergleich von effektiven Atomladungen

In den Abb. 3 a – 3 d sind nach der hier entwickelten ΔH_B -Methode berechnete effektive Atomladungen entsprechenden Werten anderer Methoden gegenübergestellt, und zwar Werten aus elektrischen Dipolmoment-Messungen (optische Methode)¹¹, aus Kernquadrupolmoment-Messungen⁶ und aus röntgenographischen Messungen⁷. Zum Vergleich sind schließlich noch Werte herangezogen worden, die von KIMMEL¹² aus atomaren Daten berechnet wurden. Diese Methode geht von Grenzstrukturen der Atome in der Verbindung aus. Aus den Energien der Grenzstrukturen lassen sich die Wahrscheinlichkeiten, mit denen die Grenzstrukturen am tatsächlichen Bindungszustand beteiligt sind, berechnen. Die effektive Atomladung ergibt sich dann in einfacher Weise aus diesen Wahrscheinlichkeiten.

Eine detaillierte Aufstellung der in den Abbildungen verwendeten effektiven Atomladungen ist in Tab. 1 und 2 wiedergegeben. Bei den röntgenographisch ermittelten Werten ist in Klammern diejenige Atomsorte aufgeführt, an der die effektive Ladung bestimmt wurde. z ist die Zahl der vom Atom betätigten Valenzen. Bei A_xB_y -Verbindungen mit $x \neq y$ ist hier diejenige Atomsorte in Klammern beigefügt, auf die sich die aufgeführten Werte für ε beziehen.

Die nach den verschiedenen Methoden ermittelten effektiven Ladungen sollen hier nicht im einzelnen diskutiert werden. Den Abbildungen ist jedoch zu entnehmen, daß die nach den verschiedenen Methoden ermittelten effektiven Atomladungen, mit Ausnahme der optischen Werte, eine relativ gute Übereinstimmung zeigen. Die optischen Werte sind im allgemeinen kleiner als die entsprechenden anderen Werte. Hier ist zu berücksichtigen, daß sich das beobachtete Dipolmoment aus mehreren Teilmomenten

¹¹ B. SZIGETI, Trans. Faraday Soc. **45**, 155 [1949]. — W. G. SPITZER u. H. Y. FAN, Phys. Rev. **99**, 1893 [1955]. — G. PICUS, E. BURSTEIN, B. W. HENVIS u. M. HASS, J. Phys. Chem. Solids **8**, 282 [1959]. — M. HAAS u. B. W. HENVIS, J. Phys. Chem. Solids **23**, 1009 [1962]. — F. OSWALD, Z. Naturforschg. **14 a**, 374 [1959].

¹² H. KIMMEL, Vortrag auf der Frühjahrstagung der Physikalischen Gesellschaft in Bayern, Erlangen 1963.

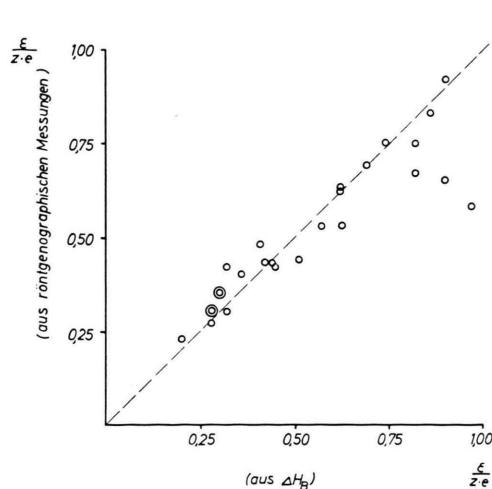


Abb. 3 a.

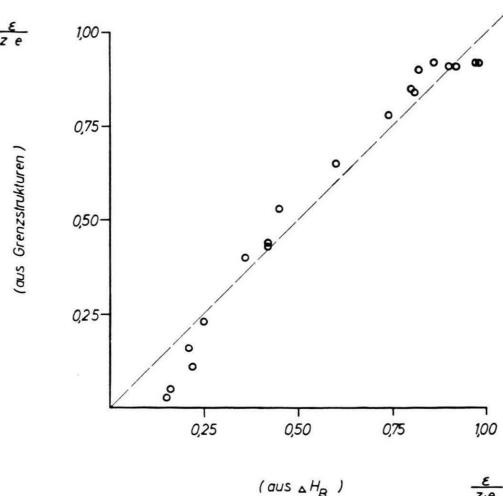


Abb. 3 c.

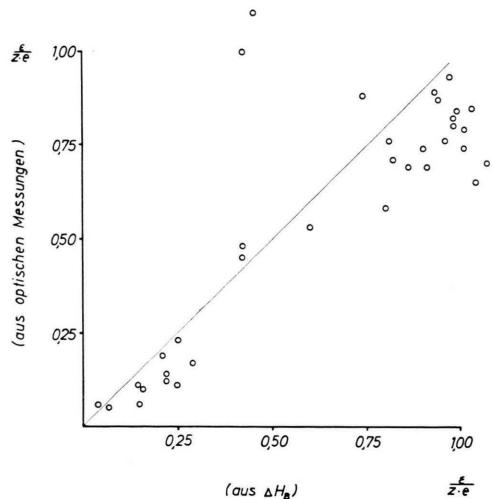


Abb. 3 b.

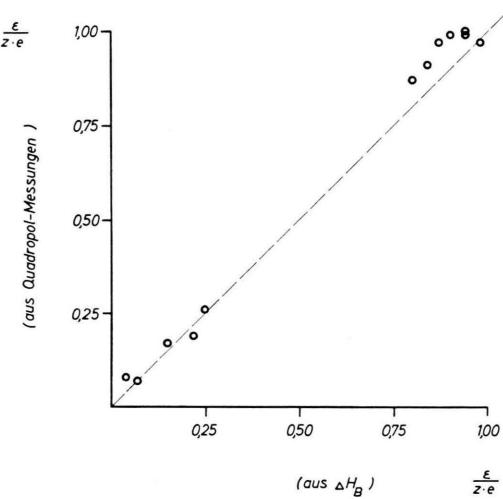


Abb. 3 d.

Abb. 3 a und 3 b. Vergleich der aus Bildungswärmen berechneten effektiven Atomladungen ε mit Werten aus a) röntgenographischen Messungen, b) optischen Messungen.

zusammensetzt und daher nicht immer direkt ein Maß für den Ionencharakter der Bindung ist^{6, 7}. Bei den röntgenographisch ermittelten Werten fallen die Fluorverbindungen heraus, was in diesem Fall auf eine relativ große Durchdringung der Elektronenwolken zurückgeführt wird⁷.

Es sei noch besonders darauf hingewiesen, daß die effektiven Ladungen nach der ΔH_B -Methode ohne Anwendung einer Normierung die Bedingung erfüllen, daß $\varepsilon/z \leq 1$ ist. Lediglich bei CsCl und den Erdalkalifluoriden sind die Werte um wenige Prozent größer als 1.

Abb. 3 c und 3 d. Vergleich der aus Bildungswärmen berechneten effektiven Atomladungen ε mit Werten aus c) Quadrupol-Messungen, d) Grenzstrukturen.

Diskussion

Die im vorhergehenden Abschnitt gezeigte Übereinstimmung der effektiven Atomladungen ist als eine Bestätigung dafür anzusehen, daß sich der Zusammenhang zwischen effektiver Ladung und Bildungswärme in der hier dargestellten Weise beschreiben läßt.

Welche physikalische Deutung kann nun der hier aufgestellten Beziehung $\Delta H_B/z' = (\varepsilon/z)^2 (1/d)$ geben? Interessanterweise tritt in dieser Beziehung nicht die Gesamtatomladung ε in Erscheinung, son-

Substanz	z	ε nach verschiedenen Methoden			
		optisch ¹¹	röntgenogr. ⁷	Grenzstruktur ¹²	ΔH_B
LiF	1	0,87			0,94
NaF	1	0,93	0,58 (Na)	0,92	0,97
NaCl	1	0,74	0,92 (Na)	0,91	0,90
NaBr	1	0,69	0,83 (Na)	0,92	0,86
NaJ	1	0,71	0,75 (Na)	0,90	0,82
KCl	1	0,80		0,92	0,98
KBr	1	0,76			0,96
KJ	1	0,69		0,91	0,92
RbCl	1	0,84			0,99
RbBr	1	0,82			0,98
RbJ	1	0,89			0,93
CsCl	1	0,84			1,03
CsBr	1	0,79			1,01
CuCl	1	1,10		0,53	0,45
CuBr	1	0,995		0,44	0,42
Na ₂ S	1 (Na)		0,62 (Na)		0,62
MgF ₂	2 (Mg)		1,30 (Mg)		1,78
MgCl ₂	2 (Mg)		1,50 (Mg)		1,50
MgBr ₂	2 (Mg)		1,38 (Mg)		1,39
MgS	2		1,05 (Mg)		1,15
K ₂ S	2 (S)		−1,06 (S)		1,30
MnS	2		−0,86 (S)		0,87
FeS	2		−0,71 (S)		0,60
Cu ₂ S	2 (S)		−0,61 (S)		0,54
ZnS	2	0,96	−0,86 (S)	0,86	0,84
CdS	2		−0,81 (S)	0,80	0,72
GeS	2		−0,71 (S)		0,60
SnS ₂	2 (S)		−0,54 (S)		0,56
MoS ₃	2 (S)		−0,61 (S)		0,55
CoS	2		−0,61 (S)		0,56
CaF ₂	2 (Ca)	1,48			2,02
SrF ₂	2 (Sr)	1,30			2,08
BaF ₂	2 (Ba)	1,40			2,14
MgO	2	1,76	1,04 (Mg)	1,56	1,48
CaO	2	1,52		1,68	1,62
SrO	2	1,16		1,70	1,60
ZnO	2	1,06		1,30	1,20
AlF ₃	3 (Al)		2,00 (Al)		2,47
AlCl ₃	3 (Al)		1,90 (Al)		1,86
Al ₂ S ₃	3 (Al)		1,26 (Al)		1,35
Al ₂ Se ₃	3 (Al)		1,44 (Al)		1,23
InSb	3	0,34 0,42		0,08	0,44
InAs	3	0,56 0,56		0,48	0,63
InP	3	0,60 0,68		0,69	0,74
GaSb	3	0,30 0,33		−0,15	0,49
GaAs	3	0,43 0,51		0,33	0,66
SiC	4		0,91 (Si)		0,81

Tab. 1. Effektive Atomladungen bei festen Substanzen.

dern die partielle Atomladung ε/z , die im folgenden als Valenzladung bezeichnet werden soll. Danach übt also die bei der Herstellung einer Valenzbindung auftretende effektive Ladung nur innerhalb der Valenzbrücke eine Kraftwirkung aus. Hier spiegelt sich die bekannte Tatsache wider, daß die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Valenzbindungen eines

Substanz	z	ε nach verschiedenen Methoden		
		optisch ¹¹	Quadru-polm. ⁶	ΔH_B
HF	1	0,45		0,42
HCl	1	0,17		0,29
HBr	1	0,12	0,19	0,22
HJ	1	0,05	0,07	0,07
FCl	1	0,11	0,26	0,25
BrCl	1	0,06	0,08	0,04
JCl	1	0,06	0,17	0,15
NaBr	1		0,91	0,84
NaJ	1		0,87	0,80
KBr	1		0,99	0,90
KJ	1		0,97	0,87
KCl	1		1,00	0,94
RbCl	1		0,99	0,94
CsCl	1		0,97	0,98

Tab. 2. Effektive Atomladungen bei gasförmigen Substanzen.

Moleküls oder eines Kristalls sehr klein ist¹³. Eine Änderung der ElektronendichteVerteilung in einer Valenzbrücke, wie sie z. B. bei der Substitution eines Bindungspartners auftritt, wirkt sich also energetisch praktisch nicht auf die übrigen Bindungen des Moleküls aus. Eine mit der Substitution parallel laufende Änderung der Valenzladung kann daher auch nur innerhalb der Valenzbrücke wirksam sein.

Entsprechend dem hier aufgezeichneten Zusammenhang zwischen effektiver Atomladung und Bildungswärme ist die COULOMBSche Energie aus den Valenzladungen gleich der Bildungswärme pro Bindung. Wenn man geneigt ist, die Energie einer Bindung in einen kovalenten und einen ionogenen Anteil aufzugliedern, so könnte man also die Bildungswärme pro Bindung als den ionogenen Bindungsanteil bezeichnen. Die von PAULING als Hypothese eingeführte Additivität der normalen kovalenten Bindung würde dann hieraus zwangslös folgen. Diese Deutung trifft natürlich nur dann zu, wenn sich die Bildungswärme auf solche Ausgangs- und Endzustände bezieht, in denen die Atome die gleichen Valenzzustände haben.

In bezug auf die Berechnung der effektiven Atomladung aus den Bildungswärmern ist das hier beschriebene Verfahren als eine qualitative und quantitative Verbesserung der empirischen Methode von PAULING aufzufassen, die Ionizität mit Hilfe von

¹³ L. PAULING¹, S. 86 ff. — H. KREBS u. W. SCHOTTKY, Halbleiterprobleme I, Verlag Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1954, S. 25 ff.

Elektronegativitäten zu bestimmen. Beide Verfahren benutzen als Ausgangspunkt die Bildungswärmen. Bei der hier entwickelten Methode wird jedoch als neues Element der Atomabstand mit berücksichtigt,

was eine direkte Bestimmung der effektiven Atomladungen ermöglicht.

Herrn Dr. H. KIMMEL danke ich für zahlreiche wertvolle Diskussionen.

Thermoelectric Power of Silver Iodide

By ARNOLD KVIST

Department of Physics, Chalmers Institute of Technology, Göteborg

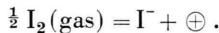
(Z. Naturforschg. **19 a**, 1159—1160 [1964]; eingegangen am 16. Juni 1964)

The thermal emf of silver iodide has been measured between 190 and 510 °C using silver electrodes. The results can be described by the following equation¹:

$$-\varepsilon = 0.722 \pm 0.001 - (0.407 \pm 0.014) \cdot 10^{-3} \cdot T_m,$$

ε is the SEEBECK coefficient in mV °C⁻¹ and T_m is the mean temperature of the salt column. The results are compared with earlier measurements.

The cubic modification of silver iodide², which is stable between the transition point 147 °C and the melting or decomposition point 555 °C, is characterized by the high mobility of the cations. WEISS³ has measured the electrical conductance of this α -modification, and he found an increase in electrical conductivity with increasing iodine pressure. From this investigation and from measurements of the thermal emf in N₂ atmosphere WEISS⁴ has concluded that the cause of these anomalies is the formation of electron holes according to:



Under iodine pressure α -AgI absorbs measurable quantities of I₂ (l. c.⁵), and therefore the possibility cannot be excluded that the increase in conductivity is caused by an increase in the mobility of the cations.

The temperature dependence of the thermal emf should also show anomalies, if the conductivity measurements and theories by WEISS are correct.

The following equation is valid for a galvanic cell, according to REINHOLD⁶:

$$\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1,$$

ε is the temperature coefficient of the emf of the isothermal system Me/MeX/X₂, ε_2 and ε_1 are the thermal emf's of the systems X₂/MeX/X₂ and Me/MeX/Me respectively.

The coefficient ε can also be determined from thermodynamic properties:

$$E = -\frac{1}{F} \cdot \Delta G, \\ \varepsilon = \frac{dE}{dT} = -\frac{1}{F} \frac{d \Delta G}{dT} = \frac{1}{F} \Delta S;$$

F = FARADAY'S constant, ΔS = the entropy change, ΔG = the change of GIBBS' free energy.

Experimental

Reagent grade salt (B. D. H. or Hopkin & Williams) was used without further purification. The experiments were performed both in air and argon atmosphere, but no differences in the results could be detected.

Salt slabs, about 20 mm high and 10 mm in diameter were made in a small hand press. A slab was placed between two silver electrodes, connected to the potentiometer bridge with silver leads. In the first series of experiments, the electrodes were silver discs, 0.8 mm thick and 10 mm in diameter. Chromel-alumel thermocouples were soldered to the back of the electrodes. The temperatures measured were corrected for the temperature differences across the thickness of the silver discs. To minimize the errors of the temperature measurements some experiments were performed with electrodes made of silver foils, which were folded; and the thermocouples were stuck in between. In this case the small temperature gradients in the electrodes could be neglected. The salt disc with electrodes was placed be-

¹ All stated errors in this paper are standard deviations.

² G. BURLEY, American Mineralogist **48**, 1266 [1963].

³ K. WEISS, Dissertation, Göttingen 1956.

⁴ K. WEISS, Z. Phys. Chem., N.F. **32**, 256 [1962].

⁵ K. WAGENER, Z. Phys. Chem., N.F. **25**, 135 [1960].

⁶ H. REINHOLD, Z. Elektrochem. **39**, 290 [1933].