	NaCl	KCl
(1) } Ausbauarbeit { Me ⁺ aus MeCl	4,61	4,38
(2) } { Tl ⁺ aus MeCl	2,52	4,01
(3) Aufwand zur Ersetzung von Me ⁺ durch Tl ⁺ im Wirtsgitter [= (1) - (2)]	2,09	0,37
(4) } Gitterenergie von { MeCl	7,88	7,17
(5) } { TlCl	7,02	7,02
(6) Differenz (4) - (5)	0,86	0,15
(7) } Lösungswärme von { MeCl	0,04	0,20
(8) } { TlCl	0,48	0,48
(9) } Hydratations- { MeCl: (4) - (7)	7,84	6,97
(10) } energie von { TlCl: (5) - (8)	6,54	6,54
(11) Differenz der Hydratationsenergien von Me ⁺ und Tl ⁺ : (9) - (10)	1,30	0,43
(12) } Energietönung { c ₁ = (3) - (6)	1,23	0,21
(13) } { c ₂ = (3) - (11)	0,79	-0,06

Tab. 1. Energien in eV.

dem Versuch bereitet, eine Erklärung allein mit Hilfe der Größenverhältnisse der beteiligten Ionen zu geben².

Wir haben die Frage des Einbaues von Tl⁺ in Alkalihalogenide mit NaCl-Gitter gittertheoretisch untersucht. Alle Ionen dachten wir uns als mit der Elementarladung geladene Kugeln, die sich mit Kräften der Born-Mayerschen³ Form abstoßen, Paulingsche Radien haben und sich in einem (quasi homogenen) elektrischen Feld polarisieren. Was das Verhalten daraus aufgebaute Gitter in elektrischen Feldern anbelangt, so wurden die Resultate von Mott und Littleton⁴ benutzt. Ein eventuell eingebautes Tl⁺-Ion wurde an Stelle eines Alkali-Gitterions sitzend angenommen unter Erhaltung der Zentralsymmetrie bezüglich dieses Störions. Die Konstanten des Abstoßungsgesetzes zwischen Tl⁺- und Cl⁻-Ionen wurden aus Gitterkonstante und Kompressibilität des TlCl berechnet, diejenigen der Alkalihalogenide aus den Dielektrizitätskonstanten.

Bei Berechnung der Ausbauarbeit eines Gitterions benutzten wir das Verfahren von Mott und Littleton⁴. Bei Berechnung der Ausbauarbeit des Tl⁺-Ions aus dem Wirtsgitter benutzten wir eigene Formeln, die außer der Gitterstörung infolge abweichender Ladung am Gitterpunkt auch die Gitterstörung infolge abweichender Größe des Störions berücksichtigten. Dabei wurde bis zur „ersten Näherung“ im Sinne von Mott und Littleton gegangen, d. h. die Gleichgewichtslagen der nächsten Nachbarn wurden gesondert berechnet.

Die Gitterenergien wurden konsequenterweise unter den gleichen oben gemachten Voraussetzungen berechnet.

Tab. 1 enthält einige Ergebnisse. Zeile (3) lehrt, daß es sehr viel mehr Energie kostet, ein Tl⁺ in NaCl ein-

zubauen (2,09 eV) als in KCl (0,37 eV). *Hierauf scheint uns das unterschiedliche Verhalten von NaCl und KCl zu beruhen.*

Die Bildung von Tl⁺-Störstellen in MeCl (Me steht für Na oder K) aus den festen Salzen kann durch

beschrieben werden, aus der wäßrigen Lösung dagegen durch

Die Energietönungen c_1 bzw. c_2 sind für Zimmertemperatur in Zeile (12) bzw. (13) der Tab. 1 angegeben. Auch hier zeigt sich, daß der Energieaufwand zum Einbau von Tl⁺ in NaCl viel größer ist als der Aufwand zum Einbau von Tl⁺ in KCl. Im Falle der Bildung aus wäßriger Lösung (b) ergibt sich c_2 für KCl negativ, d. h. die Tl⁺-Ionen bauen sich freiwillig ins KCl ein, nicht jedoch ins NaCl (c_2 positiv). In diesem Falle ist jedoch in Anbetracht unserer Voraussetzungen über die Gitterenergie des TlCl die Benutzung der experimentell bestimmten Lösungswärme nicht ganz korrekt.

Ausführliche Veröffentlichung (unter Einbeziehung anderer Alkalihalogenide) erfolgt demnächst.

Über Eu in Erdalkali-Oxyden und -Sulfiden

Von Peter Brauer

Osram-Studiengesellschaft Mosbach (Baden)

(Z. Naturforschg. **6a**, 561—562 [1951]; eingeg. am 4. Sept. 1951)

Gittertheoretische Rechnungen über die Wertigkeit einzelner Ionen Seltener Erden in Erdalkalichalkogeniden als Wirtsgitter¹ ergaben Voraussagen über die Wertigkeit von Eu in Grundmaterialien, in denen es noch nicht untersucht wurde². Danach sollte es dreiwertig in SrO und BaO, dagegen zweiwertig in MgS und BaS sein. Diese Aussage prüften wir experimentell, indem wir die Oxyde und Sulfide von Mg, Ca, Sr und Ba, mit Eu aktiviert, herstellten und die Emissionsspektren dieser Phosphore aufnahmen.

Die Oxyde wurden durch thermische Zersetzung der Nitrate hergestellt. Die Sulfide des Mg und Ca wurden nach dem (etwas modifizierten) Verfahren von Tiede und Richter³ durch Reduktion der Sulfate im N₂-CS-Strom bei 900 bis 950°C, die Sulfide des Sr und Ba nach dem Lenardschen⁴ Verfahren hergestellt. Alle Präparate enthielten etwa 10⁻⁴ Eu. Die Emissionsspektren (Abb. 1) entsprechen der Erwartung: die Oxyde zeigen sämtlich das Emissions-Spektrum des Eu⁺⁺⁺, diejenigen der Sulfide sämtlich das für Eu⁺⁺ charakteristische.

¹ P. Brauer, Z. Naturforschg. **6a**, 562 [1951].

² S. z. B. auch die jüngst gegebene Übersicht von R. Ward, J. electrochem. Soc. **98**, 75C [1951] Tab. II.

³ E. Tiede u. Fr. Richter, Ber. dtsh. Chem. Ges. **55**, 69 [1922].

⁴ Ph. Lenard, F. Schmidt u. R. Tomaschek in W. Wien und F. Harms, Handb. Experimentalphysik **23/1**, Leipzig 1928.

² P. Pringsheim¹, S. 403 und 404.

³ M. Born u. J. E. Mayer, Z. Physik **75**, 1 [1932].

⁴ N. F. Mott u. M. J. Littleton, Trans. Faraday Soc. **34**, 485 [1938].

Abb. 1. Emissionsspektren des Eu in Erdalkali-Oxyden und -Sulfiden.

Bemerkenswert ist, daß im Spektrum des Eu^{+++} eine einzige Linie die anderen an Intensität bedeutend übertrifft. Deutschbein⁵ zeigte, daß der dieser Linie entsprechende Übergang mit $\Delta I = 1$ in elektrischen Feldern der Symmetrie, wie sie am Ort eines Kations im NaCl-Gitter anzutreffen ist, allein endliche Übergangswahrscheinlichkeit haben sollte. Das Überwiegen dieser Linie weist darauf hin, daß die der Rechnung wesentlich zugrunde liegende Annahme ungestörter Zentralsymmetrie bezüglich des Störions einigermaßen gerechtfertigt erscheint.

⁵ O. Deutschbein, in „Leuchten und Struktur fester Stoffe“, herausgeg. v. R. Tomaschek, Oldenbourg, München 1942, S. 179.

Über Störstellen, die in Erdalkalichalkogeniden durch Einbau Seltener Erden hervorgerufen werden

Von Peter Brauer

Osram-Studiengesellschaft Mosbach (Baden)

(Z. Naturforschg. 6a, 562—563 [1951]; eingeg. am 4. Sept. 1951)

Baut man Seltene Erden (SE) in sehr geringer Konzentration in Erdalkalichalkogenide ein, so nehmen sie im allgemeinen den Status eines dreiwertigen Ions im Wirtsgitter an, denn die Spektren der entstehenden Phosphore sind im wesentlichen die der reinen Salze der dreiwertigen SE, wie Tomaschek und Deutschbein¹ gezeigt

haben. Eine Ausnahme bildet das verhältnismäßig leicht reduzierbare Eu, das in MgO^2 und CaO^3 zwar das charakteristische Linienspektrum des Eu^{+++} zeigt, in CaS , SrS^4 und SrSe^5 dagegen im langwelligen Teil des sichtbaren Gebiets eine breite diffuse Bande, die wir dem Eu^{++} zugeschrieben haben⁴, worin Ward⁶ mit uns übereinstimmt. Das gleichfalls — aber schwerer — reduzierbare Sm ist in allen Erdalkalioxyden und -sulfiden dreiwertig⁷.

Dieses Verhalten läßt sich nun verstehen, wenn man gittertheoretisch die Energietönung einer Reaktion berechnet, bei der die dreiwertige SE in die zweiwertige übergeführt würde. Bei der Auswahl der der Rechnung zugrunde zu legenden chemischen Gleichung bedarf es vor allem einer Annahme über die ladungskompensieren-

Abb. 1. Theoretische Kurven der Ionisierungsarbeit $I_{III, IV}$ von Eu. Unterhalb einer Kurve ist in dem betreffenden Wirtsgitter Eu^{+++} , oberhalb Eu^{++} stabil.

den ergänzenden Störstellen im Falle der SE^{+++} . Da Banks und Ward⁸ für Ce^{+++} in Erdalkalisulfiden zeigten, daß sich Schottkysche Kationenlöcher bilden, nahmen wir dies vorläufig als für Eu und Sm geltend an und formulierten demgemäß versuchsweise [s. unten (1)].

Bei der gittertheoretischen Berechnung der Ausbauprodukte der Wirtsgitter und der Störionen aus dem Kristall wurden Korrekturen der einfachen halbklassischen Gittertheorie nach früheren Erfahrungen⁹ berücksichtigt. Die Gitterverzerrung und -polarisation infolge Ladungs- und Größendifferenz zwischen Stör- und Wirtsgitter-Ionen war von entscheidender Bedeutung für das Ergebnis. Die Berechnung der Energietönung c , deren Vorzeichen etwas über die Richtung der durch (1) formulierten Reaktion und damit über die zu erwartende Wertigkeit der SE aussagen würde, ist darum vorerst nicht vollständig möglich, weil die Ionisierungsarbeit des Eu^{++} und Sm^{++}

Hierin bedeuten Me ein Erdalkalimetall, X ein Chalkogen, $\oplus$ und $=$ deren zweiwertige Ionen und c die Energietönung.