Über die Radien der Alkalimetalle und der Alkalimetallionen.

Von **Richard Lorenz** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 19. August 1921.)

Die von mir vor einiger Zeit über die Radien der Alkalimetalle und der Alkalimetallionen veröffentlichte Tabelle¹⁾ ist, wie es scheint, von Nutzen gewesen. In der Zwischenzeit hat die Erforschung dieser Radien weitere Fortschritte gemacht. Es ist daher vielleicht willkommen, wenn die Tabelle noch einmal zusammengestellt und ergänzt wird. Dabei habe ich die sämtlichen Bestimmungen noch schärfer, als dies schon das erstemal versucht wurde, vom Standpunkte der „Raumerfüllungslehre“ betrachtet, die sich nun einmal bei den Untersuchungen über Ionenbeweglichkeit als ein sicherer Führer erwiesen hat, und die sich — wie das folgende zeigt — auch hier bewähren wird.

Um die Raumerfüllungslehre noch einmal ganz kurz zu veranschaulichen, sei folgendes angeführt. Denken wir uns das Molvolum eines aus einheitlichen Atomen bestehenden Stoffes (z. B. eines Metalles) in Gestalt eines Würfels und dividieren es durch die Dalton-Avogadrosche Zahl der Molekeln im Mol (N_0), so haben wir diesen Raum in die „Elementarwürfel“ geteilt. Der Inhalt der diesem Würfel eingeschriebenen Kugel verhält sich zum Inhalt des Würfels, wie 0,52:1. Das gleiche gilt von der Summe der Inhalte der Kugeln zu dem Molvolum. Diese Verhältniszahl (hier also 0,52) habe ich die Raumerfüllung (ψ_0) genannt. Man kann aber noch andere Raumerfüllungszahlen berechnen. Die dichteste (tetraedrische) Packung ergibt $\psi_0 = 0,74$, und aus der Gleichung von van der Waals kann man für den absoluten Nullpunkt $\psi_0 = 0,25$ ableiten. Die kubische Packung, die vorhin beschrieben ist, liegt mit dem Werte $\psi_0 = 0,52$ zwischen diesen Grenzen. Denkt man sich hingegen die Elementarwürfelchen ohne eingeschriebene Kugeln „ganz mit Materie erfüllt“, so bedeutet dies $\psi_0 = 1$. Mit der Elektronik scheinen diese Vorstellungen zunächst nicht ganz vereinbar zu sein; sie entstammen der kinetischen Gastheorie, in der die Molekeln „starre“ Kugeln sind — und doch erweisen sie sich bei den Radien der Alkalimetalle und deren Ionen als sehr nützlich.

Wie ersichtlich, ist die neue Tabelle in drei Gruppen eingeteilt.

¹⁾ Rich. Lorenz, ZS. f. Phys. 2, 175, 1920.

$R \cdot 10^8$, cm.

	Li	Na	K	Rb	Cs	Bemerkungen
Gruppe I. Atomradien.						
I 1	R_A	1,72	2,10	2,62	2,81	3,02 $\psi_0 = 1,00$ Elementarwürfel.
I 2	—	1,55	1,90	2,73	2,54	$\psi_0 = 0,74$ obere Grenze, tetraedrische Packung Lorenz.
I 3	—	1,38	1,69	2,10	2,26	$\psi_0 = 0,52$ kubische Packung
I 4	$R_{\psi(0,25)}$	1,08	1,32	1,65	1,77	$\psi_0 = 0,52$ untere " van der Waals
I 5	R_D	1,57	1,62	2,01	2,26	$\psi_0 = 0,53$ Diffusion, Meyer u. Wogau
Gruppe II. Ionenradien. Raumbeanspruchung.						
II 1	—	—	$\psi_0 > 0,5$	—	—	KCl-Gitter und Habersches Metallgitter . Kossel.
II 2	R_G	—	1,15	1,47	1,61	Gitter der Haloidsalze Landé.
II 3	R_W	1,49	1,59	2,00	2,24	Ionenlösungswärme Born.
II 4	—	1,63	1,89	2,16	2,37	Permutit { Günther-Schulze.
II 5	R_R	0,87	0,97	1,20	1,31	Ionenrefraktion Heydweiller.
Gruppe III. Wahre Ionenradien. Raumerfüllung.						
III 1	R_B	0,45	0,51	0,69	0,77	0,83 Ionenbeweglichkeit (etwas zu klein) Lorenz u. Born.
III 2	—	—	0,517	0,794	0,914	Gitter der Haloide (nach Landé um 20 bis 30 Proz. zu klein) . Fajans u. Herzfeld.
III 3	—	—	0,605	—	—	Quantentheorie Landé.

Gruppe I ist mit „Atomradien“ bezeichnet. Dies sind Radien, die aus dem Atomvolum der freien Elemente nach den Vorstellungen der Raumerfüllung berechnet sind. Sie umfassen die Radien I 1, I 2, I 3, I 4 (in neuer Bezeichnung). Die Raumerfüllungszahlen, mittels deren sie berechnet sind, sind unter den „Bemerkungen“ in der Tabelle angeführt. Die Rubrik „frühere Bezeichnung“ bezieht sich auf die vorhin erwähnte ältere Tabelle. Unter I 5 sind die Radien angegeben, welche sich aus der Diffusion der Alkalimetalle in Quecksilber ergeben, entsprechend den Versuchen von G. Meyer und Wogau¹⁾ nach der Formel von Stokes-Einstein berechnet²⁾. Da hier neutrale Atome (nicht Ionen) diffundieren, so ist es sehr bemerkenswert, daß diese Radien in die Grenzen der Raumerfüllungszahlen fallen und mit denen der kubischen Packung äußerst nahe übereinstimmen. Die hieraus rückwärts berechneten Raumerfüllungszahlen ergeben im Mittel $\psi_0 = 0,53$.

Gruppe II umfaßt eine Reihe von Radien, die in der Literatur (fast) durchwegs als Ionenradien bezeichnet werden. Eine genauere Betrachtung ihrer Ableitungsart ergibt jedoch in vielen Fällen, daß es sich dabei nicht um wahre Ionenradien (Elektronenbahnenradien) handeln kann. Dies trifft beispielsweise ganz bestimmt für die von Landé³⁾ berechneten Radien II 2 zu. Diese sind vielmehr die Radien der dem Elementarwürfel eingeschriebenen Kugel, wobei der Elementarwürfel hier aus dem Raume gewonnen ist, den die Ionen im Gitter der Haloidsalze „beanspruchen“⁴⁾. Es handelt sich um den Volumanteil des Molvolums des Gitters (letzteres ausgedrückt durch die Gitterkonstante), der den Alkalimetallionen im Gitter zur Verfügung steht. Berechnet man hieraus die Elementarwürfel und dann die darin eingeschriebene Kugel, so hat man mit deren Radius nichts anderes, als den Elementarwürfel charakterisiert. Demgemäß ist die Gruppe II mit dem Stichwort „Raumbeanspruchung“ versehen. In dem Volum der Gitter der Halogenide „beanspruchen“ die Ionen diesen Raum, doch ist damit noch nicht erwiesen, daß sie ihn mit ihrer Materie „erfüllen“. Die kürzlich von Günther-Schulze⁵⁾ aus

¹⁾ Max von Wogau, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1907, S. 37, Tab. 20, Spalte 4.

²⁾ Rich. Lorenz, ZS. f. Phys. **2**, 175, 1920.

³⁾ A. Landé, ebenda **1**, 191, 1920.

⁴⁾ Der Ausdruck „Raumbeanspruchung“ im Gegensatz zu „Raumerfüllung“ ist kürzlich von Lorenz und Biltz für derartige Zwecke der Unterscheidung vorgeschlagen worden. Vgl. W. Biltz, ZS. d. anorg. u. allg. Chem. **115**, 241, 1921. Vgl. daselbst S. 252.

⁵⁾ Günther-Schulze, ZS. f. Phys. **5**, 324, 1921.

den Permutiten berechneten Radien II 4 sind in derselben Weise aufzufassen¹⁾. Sie gehören also jedenfalls in diese Gruppe. Ähnliches läßt sich vielleicht von den von Born²⁾ aus der Lösungswärme der Ionen berechneten Radien II 3 sagen. Endlich sind hier noch die von Heydwiller³⁾ aus der Ionenrefraktion berechneten Radien II 5 aufgenommen. Diese sollten eigentlich, wie Heydwiller auch betont, wahre Ionenradien sein, die in Gruppe III gehören. Jedoch liegt diesen Berechnungen die Formel von Clausius-Mosotti zugrunde, bei welcher diese Fragen vielleicht doch nicht genügend geklärt sind. Tatsächlich bilden diese Radien (II 5) ihrer Größe nach immerhin einen Übergang in die Gruppe III. Endlich ist in Gruppe II (unter II 1) noch eine Angabe von Kossel⁴⁾ aufgenommen, wonach die K⁺-Ionen des Kaliummetalles mit dem Volum, das sie in KCl besitzen, weniger als die Hälfte des gesamten Metallvolums beanspruchen, was ja zugunsten der Haberschen Vorstellung der Metallgitter spricht.

Gruppe III enthält die „wahren“ Ionenradien, also den von der Materie (Elektronenbahnen) erfüllten Raum. Ihr ist demgemäß als Kennwort „Raumerfüllung“ hinzugefügt. Die aus der Formel von Stokes-Born⁵⁾ unter Benutzung der Ionenbeweglichkeit berechneten Radien III 1 sind sicher diejenigen der Ionen, da die Formel keine andere Deutung zuläßt. Man könnte höchstens zweifeln, ob die Theorie überhaupt richtig ist, demgegenüber sei jedoch auf ihre Bestätigung durch die Auffindung des Dreheffektes der Dipole durch Lertes⁶⁾ hingewiesen. Born und Lorenz haben wiederholt betont, daß diese Radien etwas zu klein sein müssen. Auch die Bestimmungen von Fajans und Herzfeld⁷⁾ (III 2) beziehen sich auf wahre Ionenradien und nicht auf Raumbeanspruchungen, denn es ist in ihnen aus der Gitterenergie die Frage beantwortet: Wie groß müssen die Würfel der würfelförmig gedachten Ionen sein, damit die Würfelmittelpunkte die richtige Gitterkonstante der Salze ergeben? Diese kubischen Ionen (Born, Landé, Langmuir) dürfen nicht mit Elementarwürfeln verwechselt werden. Es ist daher sehr bemerkenswert, daß diese Ionenradien mit denjenigen aus der Ionenbeweglichkeit fast völlig übereinstimmen. Hierzu ist nun zu bemerken, daß nach Vorstellungen von Landé (Ellipsenbahnen im Ionenwürfel) diese

¹⁾ Rich. Lorenz, ZS. f. Phys. 6, 269, 1921.

²⁾ M. Born, ebenda 1, 45, 1920.

³⁾ A. Heydwiller, ebenda 1, 293, 1920.

⁴⁾ W. Kossel, ebenda 1, 395, 1920, siehe daselbst S. 412.

⁵⁾ M. Born, ebenda 1, 221, 1920; vgl. auch R. Lorenz, ebenda 2, 175, 1920.

⁶⁾ P. Lertes, ebenda 6, 56, 1921.

⁷⁾ K. Fajans u. K. F. Herzfeld, ebenda 2, 309, 1920.

Radien (III 2) noch um etwa 20 bis 30 Proz. vergrößert werden müssen¹⁾, um richtig zu werden. Dies rührt daher, daß Fajans und Herzfeld die Elektronen starr in den Würfecken angenommen haben. Endlich ist in diese Gruppe noch ein Radius III 3 aufgenommen, welchen Landé quantentheoretisch nur mit Hilfe universeller Konstanten und der Atomnummer für Natrium berechnet hat, und zwar auf Grund seiner Ellipsenbahnen im Würfelion. Die Berechnung ließ sich bisher nur bei Natrium angenähert durchführen. Ihr Ergebnis stimmt überein mit dem nach Landé vorhin erwähnten Zuschlag zu den aus der Gittertheorie entnommenen Werten (III 3).

Hiernach scheint es, daß man in der Tat sich von mehreren Seiten her mehr und mehr einheitlichen Werten für die wahren Radien der Alkalimetallionenkuben nähert und daß diese etwa in der Größenordnung der in Gruppe III verzeichneten Zahlen liegen werden.

Andererseits entrollt uns Gruppe I insbesondere durch die Übereinstimmung der Diffusionsradien mit den Regeln der Raumerfüllung ebenfalls ein anscheinend ziemlich in sich abgerundetes Bild der Atomradien, sowohl nach Raumbeanspruchung als auch nach Raumerfüllung.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

¹⁾ Nach persönlicher Mitteilung von Herrn Landé.