

Volumen und Hydratationswärme der Ionen.

Von **M. Born.**

(Eingegangen am 21. Dezember 1919.)

Mit Hilfe der von mir kürzlich mitgeteilten Formeln für die Gitterenergie binärer Salze¹⁾ läßt sich, wie Herr Fajans²⁾ gezeigt hat, die Arbeit berechnen, die man aufwenden muß, um aus der wässerigen Lösung eines Salzes die Ionen in das Vakuum zu befördern; Herr Fajans nennt diese Arbeit Hydratationswärme der Ionen und bezeichnet sie mit W . Zunächst erhält man die Summe der Hydratationswärmen von Anionen und Kationen; Herr Fajans ermittelt sodann aber auch die Einzelwerte mit Hilfe der von Ostwald berechneten Bildungswärme der wässerigen Wasserstoffionen aus Wasserstoffgas. Ursprünglich war ihm dabei ein Versehen unterlaufen, indem er einen wesentlichen Posten der Energiebilanz (die Verdampfungswärme der Elektronen aus der Platinelektrode, die den Wasserstoff enthält) übersehen hatte; die von ihm zuerst angegebenen Hydratationswärmen waren schon darum unwahrscheinlich, weil sie für die negativen Ionen (Halogenionen) negative Werte hatten, was bedeuten würde, daß diese Ionen nur unter Wärmezufuhr in das Wasser eingebracht werden könnten. Ich habe Herrn Fajans darauf aufmerksam gemacht, daß man zu besseren Werten für die Hydratationswärme gelangt, wenn man für die Verdampfungswärme der Elektronen aus dem Platin etwa 100 kcal pro Mol einführt, ein Wert, der einige Wahrscheinlichkeit für sich hat. Dann muß man die sämtlichen, zuerst von Herrn Fajans angegebenen Werte von W für die Kationen um diesen Betrag 100 kcal vermindern, für die Anionen erhöhen; die Zahlen stehen in der ersten Spalte der weiter unten mitgeteilten Tabelle. Auch diesen Werten wird man zunächst mit einiger Skepsis gegenüberstehen; denn ihre Ableitung enthält eine ganze Reihe von Unsicherheiten, vor allem die Ostwaldsche Berechnung der Lösungswärme der Wasserstoffionen, bei der das „absolute Potential“ benutzt wird, sodann die Unkenntnis der einzelnen Vorgänge beim Übergang von Elektronen aus Metallen in Luft oder aus einem Metall in das andere usw. Doch glaube ich, daß der

¹⁾ M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 13, 1919.

²⁾ K. Fajans, ebenda **21**, 549, 709, 1919.

Grundgedanke der Fajansschen Berechnung richtig ist und daß auch die gewonnenen Zahlen nicht allzuweit von der Wirklichkeit entfernt sein werden.

Herr Fajans hat selbst betont, daß er unter „Hydratation“ nicht die Bildung von Ionenhydraten bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung verstehe, sondern eine Polarisierung des Wassers derart, daß die dem Ion benachbarten Wassermolekeln diesem den entgegengesetzt geladenen Teil zukehren. Auch hat er bemerkt, daß die Hydratationswärme mit fallendem Volumen der Ionen steigt, und hat diesen Umstand durch die angedeutete elektrostatische Auffassung des Hydratisierungsvorganges verständlich gemacht.

Obwohl es vielleicht verfrüht ist, diese Betrachtungen in quantitative Rechnungen umzusetzen, möchte ich doch mit allem Vorbehalt einige Zahlen mitteilen, die die elektrostatische Auffassung des Vorganges der Ionenlösung zu stützen scheinen.

Nernst hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß die Dissoziation eines Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln mit der Dielektrizitätskonstante der letzteren parallel geht, und hat das so gedeutet, daß die elektrischen Anziehungskräfte zwischen den Ionen um so kleiner sind, je größer die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums ist. Es ist naheliegend, diesen Gedanken quantitativ auszugestalten; dabei verzichtet man auf Berücksichtigung der molekularen Struktur des Wassers und setzt an die Stelle der das Ion strahlenförmig umgebenden Wassermolekeln, die dessen elektrostatisches Feld abschirmen, ein kontinuierliches, elektrisch polarisierbares Medium, das dieselbe Funktion übernehmen kann.

Das z -wertige Ion stellen wir als eine positiv oder negativ geladene Kugel von der Ladung ze und dem Radius r_i vor. Das elektrische Feld \mathfrak{E} außerhalb der Kugel hat in einem Medium von der Dielektrizitätskonstante ε die Energie

$$U = \frac{1}{8\pi\varepsilon} \int \mathfrak{E}^2 dS,$$

wo die Integration über den gesamten Außenraum der Kugel zu erstrecken ist. Nun ist der Betrag der Feldstärke $|\mathfrak{E}| = \frac{ze}{r^2}$, das Volumenelement in Polarkoordinaten $dS = r^2 dr d\Omega$, wo $d\Omega$ das Element der Einheitskugel ist, also

$$U = \frac{1}{8\pi\varepsilon} \cdot 4\pi \int_{r_i}^{\infty} \frac{z^2 e^2}{r^4} r^2 dr = \frac{z^2 e^2}{2\varepsilon r_i}.$$

Die elektrostatische Energie des Ions ist also

$$\text{in Luft } (\varepsilon = 1): \frac{z^2 e^2}{2 r_i},$$

$$\text{in Wasser } (\varepsilon = 81): \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{z^2 e^2}{2 r_i}.$$

Die Arbeit, die beim Einbringen des Ions in das Wasser gewonnen wird, ist die Differenz dieser beiden Energiewerte; multipliziert man sie mit der Avogadroschen Zahl N und dem Wärmeäquivalent des Erg $2,388 \cdot 10^{-11}$ in kcal, so erhält man die Hydratationswärme pro Mol der Ionen

$$W = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) N \cdot 2,388 \cdot 10^{-11} \frac{e^2 z^2}{r_i} \text{ kcal.}$$

Setzt man darin die Zahlenwerte

$$\varepsilon = 81, \quad N = 6,06 \cdot 10^{23}, \quad e = 4,774 \cdot 10^{-10}$$

ein, so erhält man

$$W = 1,64 \cdot 10^{-6} \frac{z^2}{r_i} \text{ kcal.}$$

Diese Formel zeigt, daß W immer positiv ist; negative Hydratationswärmen, wie sie Herr Fajans zuerst für die Halogenionen abgeleitet hat, sind also mit der elektrostatischen Auffassung der Hydratation unvereinbar¹⁾. Löst man die Gleichung nach r_i auf, so kommt

$$r_i = 1,64 \cdot 10^{-6} \frac{z^2}{W} \text{ cm.}$$

Indem man hier die Werte von W aus der ersten Spalte der Tabelle²⁾ einsetzt, erhält man für die Ionenradien r_i die in der zweiten Spalte angegebenen Zahlen; dabei ist für die einwertigen Ionen $z = 1$, für Ca $z = 2$ gesetzt.

Diese Ionenradien vergleichen wir mit den Atomradien r_a , die dem gewöhnlichen „Atomvolumen“ entsprechen; wir setzen also für die Masse eines Atoms

$$\frac{\mu}{N} = \rho \frac{4\pi}{3} r_a^3,$$

¹⁾ Ebenso unvereinbar sind damit die von Herrn Haber (Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1919, S. 990) aus einer Quantenrelation abgeleiteten Werte der Hydratationswärmen.

²⁾ Der Wert von W für Ca ist neu berechnet; das wurde dadurch notwendig, daß das elektrostatische Potential des Flußspatgitters (CaF_2), das Herr Landé berechnet hat (Verh. d. D. Phys. Ges. 20, 217, 1918), infolge eines Rechenfehlers unrichtig ist. Daher sind auch die Anwendungen dieses Wertes, die Herr Fajans gemacht hat, zu korrigieren. Fräulein Dr. E. Bormann hat die Rechnung richtiggestellt und findet für das Potential des Flußspatgitters:

$$U = 1779 \sqrt[3]{\frac{q}{4\mu_+ + 2\mu_-}};$$
 mit dieser Formel ist die Hydratationswärme W der Ca-Ionen hier berechnet worden.

wo μ das Atomgewicht, ρ die Dichte des festen Zustandes bedeuten. Dann wird

$$r_a = \sqrt[3]{\frac{3\mu}{4\pi N\rho}} = 7,33 \cdot 10^{-9} \sqrt[3]{\frac{\mu}{\rho}}.$$

Die daraus berechneten Zahlen stehen in der letzten Spalte der Tabelle.

Positive Ionen	W	$r_i \cdot 10^8$	$r_a \cdot 10^8$	Negative Ionen	W	$r_i \cdot 10^8$	$r_a \cdot 10^8$
H . . .	262	0,625	1,68	Cl . . .	77	2,13	1,94
Li . . .	110	1,49	1,72	Br . . .	68	2,41	2,09
Na . . .	103	1,59	2,10	J . . .	57	2,88	2,16
K . . .	82	2,00	2,62	—	—	—	—
Rb . . .	73	2,24	2,81	—	—	—	—
Cs . . .	74	2,22	3,02	—	—	—	—
Tl . . .	82	2,00	1,89	—	—	—	—
Ca . . .	344	1,91	2,16	—	—	—	—

Man sieht, daß die Werte von r_i durchaus in die richtige Größenordnung fallen; besonders kräftig spricht dieser Umstand bei Calcium für die Richtigkeit der Überlegung, weil bei diesem Atom die Übereinstimmung nur durch Berücksichtigung der Zweiwertigkeit ($z = 2$) erzielt werden kann.

Überdies aber sieht man, daß

für alle positiven Ionen $r_i < r_a$,

für alle negativen Ionen $r_i > r_a$

ist, mit Ausnahme des Thalliums, das ja auch nicht zu den ausschließlich einwertig auftretenden Metallen gehört.

Wenn diese Regelmäßigkeit nicht Zufall ist — was ich keineswegs behaupten möchte —, so würde sie bedeuten:

Ein positives Ion entsteht dadurch, daß die äußersten Elektronen dem Atom entrissen werden; also muß das Ionenvolumen kleiner sein als das Atomvolumen.

Ein negatives Ion entsteht durch Aufnahme von Elektronen in den Atomverband; also wird sein Volumen größer sein als das des Atoms.

Nun ist aber sowohl die Berechnung der Hydratationswärmen W viel zu ungenau, als auch die Definition der Ionen- und Atomradien viel zu unbestimmt, als daß man diesem quantitativen Ergebnisse irgendwelches Vertrauen entgegenbringen dürfte.

Ich glaubte aber doch, die einfache Rechnung mitteilen zu müssen, weil sie auf jeden Fall geeignet ist, die elektrostatische Auffassung des Hydratationsvorganges zu stützen.