

Über die Größe der Kationen der Alkalimetalle.

Von Richard Lorenz.

(Eingegangen am 8. Juni 1920.)

Zu den kürzlich von Herrn A. Heydweiller¹⁾ vorgenommenen Ergänzungen der Bornschen²⁾ Tabelle der Radien der Alkalimetallkationen möchte ich ebenfalls einiges hinzufügen.

Es beruht auf dem Zusammenhang zwischen Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit³⁾, der in meinen Arbeiten wiederholt betrachtet wurde. Die Ergebnisse sind in unten stehende Tabelle eingetragen, sie ist in der folgenden Weise eingerichtet:

| | A | R_A | R_W | R_B | R_G | R_R | R_D | $R_{\psi(0,25)}$ | R'_W |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|--------|
| Li | 13,09 | 1,72 | 1,49 | 0,45 | 0,88 | 0,87 | 1,64 | 1,09 | 1,04 |
| Na | 23,71 | 2,10 | 1,59 | 0,51 | 1,15 | 0,97 | 1,69 | 1,33 | 1,14 |
| K | 45,46 | 2,62 | 2,00 | 0,69 | 1,47 | 1,20 | 2,10 | 1,66 | 1,55 |
| Rb | 56,18 | 2,81 | 2,24 | 0,77 | 1,61 | 1,31 | 2,31 | 1,78 | 1,79 |
| Cs | 71,02 | 3,02 | 2,22 | 0,83 | 1,57 | 1,48 | 2,36 | 1,92 | 1,77 |

Erste Spalte. Namen der Elemente.

Zweite Spalte. A deren Atomvolum.

Dritte Spalte. R_A Radius, berechnet aus dem Atomvolum nach der Formel

$$A = \frac{4}{3} \pi R_A^3 N_0,$$

worin N_0 die Dalton-Avogadrosche Zahl der Molekelu im Mol bedeutet. Diese Radien stellen naturgemäß Maximalwerte dar. Nur wenn ein Alkalimetallatom die Eigenschaft hätte, in dem aus dem Verbande mit anderen Atomen losgelösten Zustande sein Volum zu vergrößern, könnte sein Radius größer als R_A gefunden werden.

¹⁾ A. Heydweiller, ZS. f. Phys. **1**, 393, 1920.

²⁾ M. Born, ebenda **1**, 45, 221, 1920.

³⁾ Richard Lorenz, ZS. f. anorg. Chem. **94**, 265, 1916; **96**, 217, 231, 1916; **103**, 243, 1918; **105**, 175, 1919; **106**, 46, 1919.

Vierte Spalte. R_W -Radien von Born aus der Hydratationswärme ($W =$ Hydratationswärme) berechnet¹⁾.

Fünfte Spalte. R_B -Radien nach der neuen Ionenbeweglichkeitsformel von Born berechnet ($B =$ Ionenbeweglichkeit). Diese Formel ist eine Verbesserung derjenigen von Stokes, ich schlage vor, sie in Zukunft als die Formel von Stokes-Born zu bezeichnen.

Sechste Spalte. R_G -Radien nach Landé aus den Raumgitterkonstanten ($G =$ Gitter) der festen Halogensalze berechnet, hier in der Form angeführt, wie Heydweiller sie (auf zwei Dezimalen berechnet) angegeben hat.

Siebente Spalte. R_R . Die von Heydweiller hinzugefügten, aus der Ionenrefraktion ($R =$ Refraktion) berechneten Radien. Diese Radien stimmen, wie ersichtlich, recht gut mit R_G überein. Nun sind aber letztere nach Ansicht von Landé und Born um etwa 20 Proz. (± 10 Proz.) immer noch unsicher, mithin müssen die R_R mit der gleichen Unsicherheit behaftet sein. R_W und R_B weichen zu beiden Seiten von R_G und R_R aus. Hiernach könnte man geneigt sein, die wahren Werte der Radien der Alkalimetallkationen in der Tat ungefähr bei R_G und R_R zu suchen. Man kann nun vom Standpunkt der Raumerfüllungszahlen ebenfalls einige Gesichtspunkte für die Kritik dieser verschiedenen Werte der Radien erlangen. Unter Raumerfüllungszahl habe ich das Verhältnis

$$\Psi = \frac{\Phi}{V_0}$$

definiert, worin Φ „der von den Molekeln eingenommene Raum“ im Sinne der kinetischen Gastheorie ist. Hierbei ist das Volum des Stoffes zum Vergleich auf einen übereinstimmenden Zustand bezogen, in diesem Falle auf den absoluten Nullpunkt (V_0). Der Raum Φ berechnet sich zu

$$\Phi = \frac{4}{3} \pi R^3 N_0.$$

Die beiden von der Molekelkinetik geforderten Grenzen, zwischen denen Ψ liegen muß, sind

$$0,25 < \Psi < 0,74.$$

¹⁾ Irrtümlicherweise sind unter R_W in der Abhandlung von Born, ZS. f. Phys. 1, 221, 1920, S. 245, Tabelle 4, die oben mit R_A bezeichneten Radien angeführt. Die von Born berechneten R_W -Radien wurden daher der Originalarbeit von Born, ZS. f. Phys. 1, 45, 1920, S. 48, Tabelle, entnommen. Sie sind dort mit r_i bezeichnet.

Wenn, wie das hier geschehen ist, aus dem Molvolum (Atomvolum) schon berechnete Radien vorliegen, so ist Ψ höchst einfach nach

$$\Psi = \frac{R^3}{R_A^3}$$

zu berechnen. Born und Heydweiller haben zum Vergleich das Verhältnis der verschiedenen Radien gebildet $\left(\frac{R_G}{R_B} \text{ usw.}\right)$ und fanden es fast durchgängig recht konstant. Die in der obigen Tabelle angeführten Radien haben alle diese Eigenschaft. Es zeigt nun die obige Ableitung, daß den dritten Potenzen dieser Verhältnisse eine ganz bestimmte physikalische Bedeutung zukommt. Das Verhältnis der dritten Potenz eines Radius zu R_A^3 ist die Raumerfüllungszahl. Welche von den Radien R_W , R_B , R_G und R_R sind nun so beschaffen, daß die Raumerfüllungszahlen zwischen die kinetischen Grenzen fallen? Antwort: Nur die in der Spalte R_W angeführten. Die diesen Radien zugehörige Raumerfüllungszahl beträgt im Mittel

$$\Psi_W = 0,49.$$

Die den übrigen (R_B , R_G , R_R) zugehörigen Raumerfüllungszahlen fallen unterhalb $\Psi = 0,25$, welches die unterste durch die Formel von van der Waals gegebene Grenze darstellt, nach welcher die Volumkorrektur b als das Vierfache des von den Molekeln beim absoluten Nullpunkt eingenommenen Raumes angesehen wird.

Nun gelten ja freilich derartige Beziehungen in erster Linie nur für die Molekeln der Stoffe, während hier Ionen vorliegen. Außerdem ist es noch ziemlich unbekannt, ob und inwieweit die Zustandsgleichungen für solche Stoffe wie die Alkalimetalle gelten. Diese letztere Frage wollen wir zuerst beantworten. Zunächst ist hervorzuheben, daß die Regelmäßigkeiten der übereinstimmenden Zustände, soweit sie an den Alkalimetallen geprüft sind, sich als einigermaßen gültig erwiesen haben¹⁾. Die Gültigkeit der Gesetze der Raumerfüllungszahlen bei den Alkalimetallen läßt sich direkt beweisen. Zu diesem Zweck habe ich die Radien der Alkalimetalle aus der Diffusion in verdünnten Amalgamen berechnet. Die Ergebnisse sind in die achte Spalte der Tabelle eingetragen.

Achte Spalte. R_D -Radien, berechnet aus der Diffusion der Alkalimetalle in Quecksilber ($D = \text{Diffusion}$). Die zugehörigen

¹⁾ Beispielsweise das konstante Verhältnis zwischen Siedetemperatur und Schmelztemperatur in absoluter Zählung u. a. Vgl. hierüber W. Herz, ZS. f. anorg. Chem. **94**, 1, 1916.

Diffusionskoeffizienten sind der Arbeit von G. Meyer und Wogau¹⁾ entnommen. Die Berechnung ist nach der Formel von Stokes-Einstein²⁾

$$K = \frac{RT}{6\pi\eta\rho N_0}$$

ausgeführt. (ρ = Radius, R = Gaskonstante, K = Diffusionskoeffizient in cm^2/sec , η = Koeffizient der inneren Reibung.) Diese Radien R_D fügen sich den Regeln der Raumerfüllung. Die zu R_D gehörigen Raumerfüllungszahlen sind im Mittel

$$\bar{\Psi}_D = 0,58.$$

Diese Zahl liegt innerhalb der oben angeführten molekularkinetischen Grenzen, es kann hiernach nicht bezweifelt werden, daß die Alkalimetalle sich normal verhalten. Ob sich die Gültigkeit der Raumerfüllungsbeziehungen auch auf die Alkaliionen bezieht, ist damit natürlich nicht erwiesen. Ein Blick auf die Tabelle lehrt, daß die Radien R_W fast genau identisch mit den Radien R_D sind. Erstere beziehen sich auf Ionen, letztere auf Atome. Es sind mithin folgende Fälle möglich:

Entweder: Ionen und Atome der Alkalimetalle haben das gleiche Volumen. In diesem Falle würde die Raumerfüllungsbeziehung auch für die Ionen gelten, aber die Gleichheit der Volume müßte mit den Atommodellen in Zusammenhang gebracht werden können. Sie ist von diesem Standpunkte aus unwahrscheinlich, denn die Atome haben beim Übergang in den Ionenzustand ein Elektron verloren, sie sollten also kleiner werden.

Der zweite Fall ist, daß die Alkaliionen kleiner sind als die Molekeln der Metalle. Hierfür spricht auch die Kritik der Methode der Berechnung der R_W , wie dieselbe bereits von Born gegeben wurde. Die R_W sind vermutlich zu groß.

Stellen wir uns daher auf diesen Standpunkt, so würden wir angesichts der sehr exakt bestimmten Reihe R_D zu dem Schluß kommen, die Radien der Alkalimetallionen müssen kleiner als die R_D (und die R_W) sein. Machen wir sie so klein wie R_G und R_R , so fallen sie aus den Raumerfüllungsregeln heraus. Um die Frage zu beantworten: um wieviel dürfen wir die Radien R_D bzw. R_W verkleinern, ohne aus den Raumerfüllungsregeln herauszufallen, habe ich die neunte Spalte der Tabelle berechnet.

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

²⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) 19, 302, 1906.

Neunte Spalte: $R_{\Psi(0,25)}$ -Radien, welche der kleinsten Raumerfüllungszahl $\Psi = 0,25$ entsprechen. Mit anderen Worten, stellt man sich auf den Standpunkt, daß die Gesetze der Raumerfüllungszahlen auch für die Alkaliionen noch gültig sein sollen, so müßten wir die Radien R_G und R_R mindestens bis auf $R_{\Psi(0,25)}$ vergrößern, R_W entsprechend verkleinern. Es fragt sich, ob man hierfür einige weitere Gesichtspunkte beibringen kann. Born macht mich freundlichst darauf aufmerksam, daß die R_W -Radien in erster Annäherung an den Radius einer Wassermolekel verkleinert werden müßten, um richtiger zu werden. Der Durchmesser der Wassermolekel¹⁾ ist $9,9 \cdot 10^{-8}$, mithin ist der Radius $0,45 \cdot 10^{-8}$. Diese Größe ist von den R_W abgezogen und die so erhaltenen Radien sind in die

Zehnte Spalte unter R'_W eingetragen. Diese so erhaltenen R'_W -Werte stimmen in ganz überraschender Weise mit den $R_{\Psi(0,25)}$ überein. Vielleicht sind die wahren Radien der Alkalimetallionen ungefähr in dieser Lage zu suchen.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine übersichtliche Zusammenstellung der verschiedenen bisher gefundenen Zahlen für die Radien der Alkaliionen gegeben (Born, Landé, Born und Lorenz, Heydweiller).

2. Dieselben werden ergänzt durch die Radien, welche sich aus den Diffusionsversuchen von Wogau berechnen lassen. Diese beziehen sich auf die Alkalimetalle (nicht auf die Alkaliionen).

3. Das Problem dieser Radien wird vom Standpunkt der Raumerfüllung behandelt. Hierbei zeigt es sich, daß von den verschiedenen Radien nur diejenigen der Metalle (aus der Diffusion) innerhalb der Raumerfüllungsgrenzen fallen und mit ihnen die damit übereinstimmenden (jedenfalls zu großen) Radien aus der Hydratationswärme. Alle übrigen Radien fallen außerhalb der Grenzen.

4. Demgemäß ist es wahrscheinlich, daß die Ionenradien etwas größer sein müssen. Es wurden unter diesem Gesichtspunkt die kleinsten Radien, die noch in die Raumerfüllungsgrenzen fallen, berechnet. Es wird als auffallend hervorgehoben, daß die so berechneten Radien in überraschender Weise mit denjenigen übereinstimmen, welche man erhält, wenn man nach einer Angabe von Born die Radien aus den Hydratationswärmern um den Radius einer Wassermolekel verkleinert.

¹⁾ Landolt-Börnstein, 4. Aufl., S. 140.

Nachschrift bei der Korrektur. In der soeben erschienenen Arbeit „Bemerkungen über Atomkräfte“, ZS. f. Phys. **1**, 395, 1920, kommt W. Kossel auf ganz anderem Wege zu einem bemerkenswerten Ergebnis, das der Vollständigkeit halber mit den obigen Betrachtungen verknüpft zu werden verdient. Kossel findet (S. 412), „daß die K^+ -Ionen des K -Metalles weniger als die Hälfte des gesamten Metallvolums einnehmen“. Dies würde also den hier aus der Diffusion berechneten Radien ungefähr entsprechen, und da diese ungefähr mit R_w übereinstimmen, auch diesen. In der Tat ist, wie oben gezeigt, die Raumerfüllungszahl für diese beiden $\Psi = 0,49$ und $0,58$, was im Mittel ungefähr $\frac{1}{2}$ ist. Ferner kommt Kossel zu dem Ergebnis, daß die Elektronen im elementaren Kalium zwischen den K^+ -Resten mehr Platz zur Verfügung haben als die OH^- -Ionen im Gitter von KOH . Dies würde also dafür sprechen, daß die (elektrolytischen) K^+ -Ionen kleiner sein müssen als die metallischen und steht mit obigen Schlußfolgerungen ebenfalls in Übereinstimmung.
