Beiträge zur Atomistik Nr. 8.

Raumerfüllung und Beweglichkeit komplexer anorganischer Ionen.

Von RICHARD LORENZ und I. POSEN.

Wir haben kürzlich dargelegt¹, daß sich die Beweglichkeit der einwertigen organischen Kationen und Anionen und der zweiwertigen organischen Kationen voraus berechnen läßt, wenn man ausgeht von den Anschauungen der Molekularkinetik über den von den Molekeln wirklich eingenommenen Raum, dem Gesetz von STOKES-EINSTEIN über die Beweglichkeit kleinster Teilchen, die in einem Lösungsmittel unter dem Einfluß einer Kraft stehen (für Ionen also das Potentialgefälle), und endlich von dem Vorschlage von R. LORENZ², den Raum der Ionen zwischen zwei Grenzen einzuschließen. Diese beiden Grenzen sind gegeben durch die Zustandsgleichungen von VAN DER WAALS und D. BERTHELOT einerseits und die tetraedrische Packung der Molekeln kondensierter Systeme andererseits.³ Es war von Interesse, diese Berechnungsweise auch an anorganischen Ionen zu prüfen. Hierbei haben wir zunächst das Gebiet der Komplexionen in den Bereich der Untersuchung gezogen, worüber wir in der nachstehenden Arbeit berichten.

Wir ließen uns von dem Gesichtspunkt leiten, einerseits Ionen von größeren Molekulargewichten zum Vergleich zu wählen, andererseits eine Gruppe von Stoffen zu bearbeiten, innerhalb deren, wie bei den organischen Ionen, die chemische Konstitution bekannt ist. Diese Bedingungen sind durch die Arbeiten von A. WERNER bei den

¹ Beiträge zur Atomistik Nr. 7. RICHARD LORENZ und I. POSEN. Raumerfüllung und Beweglichkeit organischer Ionen. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **94** (1916), 265.

² Beiträge zur Atomistik Nr. 6. R. LORENZ, Über die Berechnung der Raumerfüllung der Molekeln aus dichten Packungen nebst einigen Bemerkungen über schon bekannte Methoden. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **94** (1916), 255.

³ Die bei tetraedrischer Packung von Kugeln entstehende Raumerfüllung findet sich schon öfters in der physikalischen Literatur berechnet. Herr Dr. W. D. TREADWELL machte mich freundlichst auf eine von ihm herrührende diesbezügliche Arbeit aufmerksam. *Archiv f. d. physikalische Chemie des Glases und der keramischen Massen* **1** (1912), Nr. 11. LZ.

anorganischen Komplexionen erfüllt. Hierzu kommt, daß durch die WERNERSchen Untersuchungen bestimmte Vorstellungen über den stereochemischen Bau solcher Ionen vorhanden sind. Es konnte also insbesondere erwartet werden, daß eventuelle Beziehungen zwischen dem stereochemischen Bilde und der Wanderungsgeschwindigkeit bei diesem Vergleiche hervortreten würden, wenn solche überhaupt vorhanden sind. Deshalb haben wir typische Vertreter aus zwei wesentlich voneinander verschiedenen stereochemischen Gruppen der anorganischen Komplexionen ausgewählt, nämlich solche mit der Koordinationszahl 6 und 4. Bei ersteren sind nach den Anschauungen WERNERS die Atome nach Art eines Oktaeders um ein Zentralatom im Raume angeordnet, bei letzteren wird die Anordnung auf einer Ebene (plane konfiguration) angenommen. Es war von Interesse, zu prüfen, ob dieser sehr große Unterschied in dem räumlichen Bau der Ionen bei dem Vergleich der vorausberechneten Ionenbeweglichkeiten mit den experimentell gefundenen zutage treten würde. Es mag vorweg bemerkt werden, daß sich ein solcher Einfluß nicht herausgestellt hat, vielmehr gehorchen alle von uns untersuchten anorganischen Komplexionen ziemlich gleichmäßig der Theorie der Vorausberechnung. Diese bestätigt sich also unabhängig vom stereochemischen Bilde.

Alle untersuchten Salze wurden von uns dargestellt und durch chemische Analyse auf Reinheit geprüft. Ferner wurde deren Dichte im festen Zustande, das Leitvermögen, und in vielen Fällen auch die Überföhrungszahl bestimmt, und zwar unabhängig davon, ob bereits diesbezügliche Messungen vorlagen oder nicht. Wir konnten in vielen Fällen schon vorhandene Angaben bestätigen, in anderen bemühten wir uns möglichst genaue und zuverlässige Werte aus den eigenen Messungen festzustellen. In den Fällen, in denen Überföhrungszahl und Leitvermögen gleichzeitig bestimmt wurden, fiel uns die Bestätigung der von A. WERNER angegebenen Konstitution dieser Salze, entsprechend unseren diesbezüglichen theoretischen Ausführungen über die elektrochemische Konstitutionsbestimmung solcher Komplexe, von selbst in die Hand. Da es sich im vorliegenden Falle um Betrachtungen handelt, die auf rein physikalisch-chemischen Messungen beruhen, halten wir es nicht für unwesentlich, wenn sich die Konstitution der Komplexe außer durch rein chemische Betrachtungen auch durch Messungen innerhalb desselben Gebietes bestätigt. Die für die vorliegende Untersuchung notwendigen Zahlen für das Leitvermögen entnehmen wir unseren diesbezüglichen Ver-

öffentlichungen.¹ Die zugehörigen Dichtebestimmungen werden im nachfolgenden besprochen.

Die Berechnungen selbst wurden in der früher angegebenen Weise durchgeführt.

Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Dichtebestimmungen einer Anzahl WERNERScher Salze sind schon von DANA² und JÄGER³ ausgeführt worden; vereinzelte Bestimmungen liegen auch von JÖRGENSEN vor. Die Resultate der beiden erstgenannten Forscher stimmen aber schlecht miteinander überein; JÄGER teilt überdies mit, er habe zwischen den einzelnen Versuchen einige Male unerklärliche Differenzen gefunden, auch habe das Kalium-Quecksilberjodid häufig die Salze angegriffen.

Die Dichten wurden nach der Verdrängungsmethode im Pyknometer bestimmt. Als Pyknometerflüssigkeit diente MERCKsches thiophenfreies, kristallisierbares Benzol. Die Bestimmung des Schmelzpunktes mit Hilfe des BECKMANNschen Thermometers ergab, daß der Schmelzpunkt vollkommen konstant war und bei 5.61° lag. Dieser Wert stimmt mit dem von YOUNG⁴ angegebenen, 5.58, gut überein.

Für das spezifische Gewicht des Benzols ergaben sich die folgenden, zu verschiedenen Zeiten mit verschiedenen Teilen des Benzols gefundenen Werte:

0.8775; 0.8775; 0.8778; 0.8775.

Diese Werte beziehen sich auf 20.0° und Wasser von 4°.

In der Literatur finden sich zwei anscheinend exakte Bestimmungen für die Dichte des Benzols:

LACHOWIEZ⁵ fand 0.8736 bei 20°

YOUNG⁴ „ 0.8790 „ „

Es ist nicht erklärlich, weshalb die verschiedenen Bestimmungen so stark voneinander abweichen.

¹ I. POSEN, Über die Beziehungen zwischen Raumerfüllung und Wanderungsgeschwindigkeit einiger anorganischer Komplexe, Inaug.-Diss. Frankfurt a. M. 1916. — Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen Nr. 7. RICHARD LORENZ und I. POSEN, Die elektrochemische Konstitutionsbestimmung von komplexen Salzen durch Überführung und Leitvermögen. *Z. anorg. u. allg. Chem.* 95 (1916), 340. Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen Nr. 8. RICHARD LORENZ und I. POSEN, Bestimmung der Beweglichkeit einiger anorganischer Komplexe. *Z. anorg. u. allg. Chem.* 96 (1916), 81.

² DANA, *Amer. Journ. sci.* [2] 13 (1857), 327.

³ JÄGER, *Zeitschr. f. Kristallographie* 39 (1904), 543.

⁴ YOUNG, *Dublin Proceedings* 12 (1910), 385.

⁵ LACHOWIEZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21 (1888), 2210.

Der Berechnung des Temperaturkoeffizienten der Dichte wurden die Youngschen Bestimmungen, die für diesen Zweck jedenfalls hinreichend genau sind, zugrunde gelegt. Aus den folgenden Daten ergibt sich der Temperaturkoeffizient in der Nähe von 20° zu

$$\Delta_d = 0,00105$$

t	d	
10°	0.8895	$10\Delta_d = 0.0105$
20°	0.8790	$10\Delta_d = 0.0105$
30°	0.8585	

Da das Benzol sich durch das Kapillarrohr des Stöpsels und die Poren des Schliffes schnell verflüchtigte, konnten anfangs keine konstanten Resultate erhalten werden. Um dem Überstande abzuweichen, wurde auf das Kapillarrohr eine aufgeschliffene Glaskappe aufgesetzt und das Pyknometer vor der Wägung in ein geeignetes Wägegias gestellt. Der Inhalt des Pyknometers betrug 10 cm^3 .

Die Ausführung einer Bestimmung geschah in folgender Weise. Die feingepulverte Substanz wurde im Pyknometer abgewogen. Da die Genauigkeit der Bestimmung mit der angewendeten Substanzmenge steigt, wurden, wenn möglich, ungefähr 3 g abgewogen. Sodann wurde das Pyknometer zum Teil mit Benzol gefüllt und zur Entfernung von Luftblasen im Vakuum bis zum Sieden erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Pyknometer bis zum Rande gefüllt, der Stopfen aufgesetzt und in ein Wasserbad von Zimmertemperatur gestellt. Die Temperatur mußte wegen des großen Ausdehnungskoeffizienten des Benzols auf 0.1° genau abgelesen werden. Nach Einstellung konstanter Temperatur wurde das Benzol bis zur Marke mit Hilfe eines fein ausgezogenen Glasstabes abgetupft und das Pyknometer im Wägegias gewogen. Die Einstellung und Wägung wurde einige Male wiederholt.

Bezeichnet P_1 das Gewicht des ganz mit Benzol gefüllten Pyknometers bei der Versuchstemperatur, m die Substanzmenge, P_2 das Gewicht des mit der Substanz und mit Benzol gefüllten Pyknometers (bei derselben Temperatur) und d_t das spezifische Gewicht des Benzols bei dieser Temperatur, dann ist:

$$d'_t = \frac{m d_t}{P_1 + m - P_2}$$

das spezifische Gewicht der Substanz. Will man es auf den leeren Raum beziehen, so hat man die Formel anzuwenden¹:

$$d = d' + (1 - d') l,$$

wobei $l = 0.0012$ die Dichte der Luft bei Zimmertemperatur bedeutet.

Eine Korrektur wegen der Ausdehnung des Glasgefäßes wurde nicht angebracht, da der dadurch entstandene Fehler innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmung liegt.

Es wurde darauf geachtet, bei Kontrollversuchen immer verschiedene Teile der Präparate zu verwenden, damit Unreinheiten in der Substanz (Luftblasen u. dgl.) beim Mittelwert möglichst ausgeschaltet wurden. Unsere Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Die d -Werte sind durchwegs Mittelzahlen

¹ KOHLRAUSCH, Lehrbuch der prakt. Physik, 1910, S. 75.

aus mehreren Bestimmungen und sind auf den luftleeren Raum reduziert.¹ Die Bestimmungen von JÄGER, DANA und JÖRGENSEN sind in der Tabelle unter JÄ, D und Jg lediglich der Vollständigkeit halber eingetragen. Die Übereinstimmung dieser Werte untereinander, sowie mit unseren Messungen ist aus den oben erwähnten Gründen belanglos. Wir haben bei den nachfolgenden Berechnungen lediglich unsere eigenen Bestimmungen zugrunde gelegt.

	<i>d</i>	<i>Jä</i>	<i>D</i>	<i>Jg</i>
{Co(NH ₃) ₆ } Cl ₃	1.7098	1.704	1.7016	—
{Co(NH ₃) ₅ Cl} Cl ₂	1.7696	1.836	1.802	—
{Co(NH ₃) ₅ Br} (NO ₃) ₂	1.9632	—	—	1.965
{Co(NH ₃) ₅ Br} Br ₂	2.4739	—	—	2.483
{Co(NH ₃) ₅ (NO ₂)} Cl ₂	1.7934	1.698	—	—
cis {Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂ } Cl	1.8924	—	—	—
trans {Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂ } Cl ₂	1.8675	1.875	—	—
cis {Co(en) ₂ (NH ₃) ₂ } Cl ₃ · H ₂ O	1.6426	1.659	—	—
{Co(en) ₃ } Cl ₃ · 3 H ₂ O	1.5132	1.542	—	—
{Co(Py) ₄ Cl ₂ } Cl · 6 H ₂ O	1.3990	—	—	—
{Co(NH ₃) ₅ H ₂ O} Cl ₃	1.7629	—	—	—
{Co(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂ } Cl ₃	1.8363	—	—	—
{Pt(en) ₂ } Cl ₂	2.4395	—	—	—
trans {Pt(Py) ₂ (NH ₃) ₂ } Cl ₂ · H ₂ O	2.1167	—	—	—
{Pt(Py) ₄ } Cl ₂ · 3 H ₂ O	1.7360	—	—	—

Spezifisches Gewicht der entwässerten Salze.

Da es zur Berechnung des Eigenraumes der Ionen nötig ist, das Molekularvolum der wasserfreien Salze zu kennen, wurden die wasserhaltigen Salze in einem geeigneten heiz- und evakuierbaren Exsikkator getrocknet. Es wurde ein alkalisches Trockenmittel (BaO) gewählt, um einer Abdissoziation der flüchtigen alkalischen Bestandteile (Ammoniak, Äthylendiamin und Pyridin) vorzubeugen. Das Benzol, das zur Dichtebestimmung der entwässerten Salze verwendet wurde, wurde zuvor über Phosphorpentoxyd überdestilliert; es hatte dadurch sein spezifisches Gewicht nicht geändert. Die entwässerten Salze waren alle sehr hygroskopisch; die Genauigkeit der folgenden Resultate wird dadurch natürlich sehr beeinträchtigt, es wurde daher auf Angabe der 4. Dezimale und Reduktion auf den leeren Raum verzichtet. Unsere Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in der *t* die Entwässerungstemperatur bedeutet.

¹ Wegen der experimentellen Einzelheiten muß auf die Arbeit von I. POSEN hingewiesen werden.

	d'	t^0	Wassergehalt in %	
			gef.	Theorie
$\{ \text{Co(en)}_2(\text{NH}_3)_2 \} \text{Cl}_3$	1.644	100	5.44	5.32
$\{ \text{Co(en)}_3 \} \text{Cl}_3$	1.435	100	14.54	13.52 ²
$\text{trans} \{ \text{Pt(Py)}_2(\text{NH}_3)_2 \} \text{Cl}_2$	2.139	61 ¹	3.78	3.81
$\{ \text{Pt(Py)}_4 \} \text{Cl}_2$	1.898	61	8.86	8.49 ³
$\{ \text{Pt(NH}_3)_4 \} \text{Cl}_2$	2.737	100	4.43	5.11
$\{ \text{Co(Py)}_4 \text{Cl}_2 \} \text{Cl}$	1.461	61	17.59	18.32 ⁴

Berechnung

des von den Molekeln der Komplexsalze eingenommenen Raumes.

Die von uns bestimmten Dichtewerte wurden auf den absoluten Nullpunkt in der Weise extrapoliert, daß wir die Dichteänderung für $100^0 = 1\%$ setzten.⁵ Da die Dichten durchwegs im festen Zustand bestimmt sind, ist diese Methode für die vorliegenden Zwecke völlig ausreichend, wie man sich durch Überschlagrechnung leicht überzeugen kann. Es rührt dies daher, daß bei den nachfolgenden Berechnungen lediglich die dritte Wurzel aus dem Molekularvolum in Betracht kommt. Um die Dichte d_0 beim absoluten Nullpunkt zu erhalten, addierten wir daher zu der bei der Zimmertemperatur gemessenen 3% hinzu. Die so erhaltene reziproke Dichte beim absoluten Nullpunkt ergibt mit dem Molekulargewicht des betreffenden Stoffes multipliziert, den Molraum. Hieraus ist dann die Raumerfüllung der Molekeln zu ermitteln. Dies geschieht durch Benutzung der oben erwähnten, von R. LORENZ eingeführten Grenzen. Wie in der früheren Arbeit über die organischen Ionen wählten wir als die beiden Grenzen für das Verhältnis des Molenraumes beim absoluten Nullpunkt V_0 zu dem von den Molekeln wirklich eingenommenen Raume Φ die folgenden beiden

1. untere Grenze, nach VAN DER WAALS und D. BERTHELOT 4.0
2. obere Grenze, tetraedrische Packung 1.35

Die auf solche Art berechneten Moleneigenräume sollen mit Φ_1 und Φ_2 bezeichnet werden.

Berechnung des Ioneneigenraumes und der Ionenbeweglichkeit.

Aus den beiden Grenzwerten der Moleneigenräume Φ_1 und Φ_2 sind die Ioneneigenräume zu berechnen. Hierzu konnten wir inner-

¹ Die Entwässerungstemperatur 61^0 bezieht sich auf siedendes Chloroform.

² Das ursprüngliche Salz scheint etwas mehr als 3 Mole H_2O enthalten zu haben.

³ Das ursprüngliche Salz enthält anscheinend etwas weniger als 1 Mol H_2O . Dieser Befund stimmt mit der Platinanalyse überein.

⁴ Das ursprüngliche Salz enthält etwas weniger als 6 Mole H_2O . Das Chlorgehalt ergab sich zu 18.13% anstatt 18.04% .

⁵ Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen. 1912, S. 337.

halb der Gruppe der hier behandelten Stoffe die von HEYDWEILLER aufgestellten Beziehungen benutzen, was, wie wir früher auseinander-gesetzt haben, bei den organischen Ionen nicht ohne weiteres mög-lich war.¹

In einer Reihe von Arbeiten hat A. HEYDWEILLER² das Problem behandelt, die Größe der Ionen auf optischem Wege zu bestimmen. Als ein bedeutsames Resultat dieser Arbeiten ergab sich eine ge-wisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Moleneigenraum eines Elektrolyten sich additiv aus den Räumen seiner Ionen zusammen-setzt. Für KCl läßt sich dies beispielsweise in der Form ausdrücken:

$$\Phi_{\text{KCl}} = \Phi_{\text{K}^+} + \Phi_{\text{Cl}^-}$$

kennt man daher Φ und den Raum eines Ions, so kann man den des anderen leicht berechnen. HEYDWEILLER hat den Ionenraum für die häufigsten elementaren Kationen und Anionen ermittelt. Da bei den von uns untersuchten anorganischen Komplexsalzen nur Chloride und Bromide vorliegen, war der Weg zur Berechnung der Ionenräume daher ein sehr einfacher. Von den beiden auf das Mol des Komplexsalzes bezüglichen Grenzwerten Φ_1 und Φ_2 brauchte nur der von HEYDWEILLER bestimmte Wert für Φ_{Cl^-} bzw. Φ_{Br^-} ab-gezogen werden, und wir erhalten nach den allgemeinen Gleichungen

$$\Phi_1 = \Phi_{j1} + \Phi_{\text{Cl}^-} \text{ (bzw. } \Phi_{\text{Br}^-})$$

$$\Phi_2 = \Phi_{j2} + \Phi_{\text{Cl}^-} \text{ (bzw. } \Phi_{\text{Br}^-})$$

zwei Grenzwerte für den von uns berechneten Ioneneigenraum, der mit Φ_j bezeichnet ist.

Die von uns benutzten Werte sind³

$$\Phi_{\text{Cl}^-} = 6.59 \quad \text{und} \quad \Phi_{\text{Br}^-} = 10.07.$$

Bei dieser Berechnung ist allerdings vorausgesetzt, daß die Größen Φ_j bzw. Φ_{Cl^-} und Φ_{Br^-} von der Temperatur unabhängig sind, weil die soeben erwähnten HEYDWEILLERSchen Werte bei 18° ermittelt wurden. In Ermangelung genauerer Kenntnisse muß dies jedoch vorläufig angenommen werden.⁴

¹ Siehe hierüber die betreffenden Abschnitte in unserer hier S. 217 Anm. 1 zitierten Arbeit.

² A. HEYDWEILLER, *Ann. d. Physik* [4] **41** (1913), 499ff.; **42** (1913), 1273. *Verhandl. d. deutsch. Phys. Gesellsch.* XVI. Jahrg. **14** (1914), 722.

³ HEYDWEILLER, *Verhandlungen d. deutsch. Phys. Gesellsch.* XVI. Jahrg. **14** (1914), 724.

⁴ Solcherart sind also unsere Berechnungen mit der Frage verknüpft, ob die HEYDWEILLERSchen Betrachtungen und Berechnungen einwandfrei sind. Hierzu ist jedoch zu bemerken, daß im Falle des Cl^- und Br^- die von HEYD-

Aus dem Ioneneigenraum Φ_j berechnet sich dann der Ionenradius ρ aus der Gleichung

$$\Phi_j = \frac{4}{3} \pi \rho^3 N_0$$

zu

$$\rho = \sqrt[3]{\frac{3}{4 \pi N_0}} \Phi_j,$$

worin N_0 die AVOGADRO-LOSCHMIDTSche Zahl der Molekeln im Mol ist, und wobei die Kugelform derselben vorausgesetzt ist.

Dieser Radius ist in die Gleichung von STOKES-EINSTEIN

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

einzusetzen.

U = Geschwindigkeit eines Teilchens unter dem Einfluß der Kraft K/N_0 ; η = Koeffizient der inneren Reibung.

Die Ionenbeweglichkeit ist, wie wir früher auseinandergesetzt haben¹, unabhängig von der Wertigkeit definiert zu

$$u = UF,$$

worin F die Konstante des FARADAYSchen Gesetzes ist und somit erhält man die Gleichung

$$u = \frac{K \cdot F}{6 \pi \rho \eta N_0}.$$

Wir verwendeten zur Berechnung folgende Werte $K = 9645 \cdot 10^{-8}$ Dynen; $F = 96540$ Coulombs; $N_0 = 6.2 \cdot 10^{23}$; $\eta = 0.00891$ Dynen pro Zentimeter, nach THORPE und RODGER als Wert für die innere

WEILLER angegebenen und von uns benutzten Werte innerhalb der molekular-kinetischen Vorstellungen über die Raumerfüllung liegen, da man nach diesen zu ähnlichen Werten der Raumerfüllung von Cl^- und Br^- gelangt, wenn man sie auf Ionen anwendet. Bildet man aus dem Atomvolum von Chlor und Brom beim absoluten Nullpunkt (V_0) und dem von HEYDWEILLER angegebenen Werte für Φ das Verhältnis, so ergibt sich für

$$\begin{aligned} \text{Chlor} \quad \frac{18.66}{6.59} \frac{V_0}{\Phi} &= 2.83, \\ \text{Brom} \quad \frac{23.45}{10.07} &= 2.33 \end{aligned}$$

und man sieht, daß diese Werte innerhalb unserer Grenzen für die Raumerfüllung nämlich zwischen 4 und 1.35 liegen. Übrigens hat schon HEYDWEILLER auf den Zusammenhang bei Chlor mit dem Radius, der sich aus der inneren Reibung des Gases berechnet, hingewiesen. (Vgl. den Schlußpassus dieser Arbeit auf S. 229.)

¹ Siehe hierüber in der hier S. 219, Anm. 1 zitierten Arbeit.

Reibung des Wassers bei der Temperatur von 25°. Mithin erhält man die Formel

$$u_{25} = \frac{1}{\rho} 8.954 \cdot 10^{-7}$$

oder nach Einsetzen der Werte für ρ

$$u_{25} = \frac{123.1}{\sqrt[3]{\Phi_j}}.$$

Da wir, wie gezeigt, zwei Grenzwerte für Φ_j berechnet haben, so erhält man hieraus zwei Grenzwerte u_1 und u_2 für die Ionenbeweglichkeit bei 25°, und diese müssen mit den experimentell bestimmten Ionenbeweglichkeiten u verglichen werden.

Vergleich der vorausberechneten Ionenbeweglichkeit mit der experimentell gefundenen.

Der Vergleich der elektrochemisch gemessenen Beweglichkeiten mit den aus der Dichte berechneten ist in der folgenden Tabelle durchgeführt. Es finden sich dort in den Vertikalspalten nacheinander angegeben: Die Formel des Ions; das Ionengewicht, worunter das der Formel des Ions entsprechende Formelgewicht verstanden wird; die Zahl der Atome, aus denen sich das Ion zusammensetzt; der Molenraum der zugehörigen Verbindung beim absoluten Nullpunkt V_0 ; die obere Grenze für die berechnete Beweglichkeit u_1 ; die elektrochemisch gemessene Beweglichkeit u ; die untere Grenze für die berechnete Beweglichkeit u_2 alles bei 25°. Die Ionenbeweglichkeit der Komplexionen u ist aus dem Grenzwert des Äquivalentleitvermögens nach

$$\lambda_{\infty} = u + v$$

ermittelt, wobei wir die kürzlich von uns gemessenen Werte von λ_{∞} und die Zahlen der Beweglichkeit von Cl^- und NO_3^- nach KOHLRAUSCH benutzten. Wir haben gesetzt

$$V_{\text{Cl}^-} = 74.5 \text{ bei } 25^\circ \text{ und } V_{\text{NO}_3^-} = 61.7 \text{ bei } 18^\circ.$$

In den Fällen, wo λ_{∞} nur bei 18° bekannt war, wurde der Wert u_{25} mit Hilfe des nach der Formel von KOHLRAUSCH

$$\alpha = 0.0136 + \frac{0.67}{18.5 + u_{18}}$$

berechneten Temperaturkoeffizienten α ermittelt. Auf die Werte der letzten Spalte soll erst später eingegangen werden.

Über die Berechnung der Beweglichkeitswerte für die mehrwertigen Ionen ist noch folgendes hinzuzufügen. Die Beweglich-

keit ist, wie schon oben S. 224 hervorgehoben, unabhängig von der Wertigkeit definiert als

$$u = U F;$$

u ist demnach proportional der absoluten Wanderungsgeschwindigkeit des Ions in einem Potentialgefälle von 1 Volt pro Zentimeter. Auf Ionen von verschieden großer Ladung wirkt aber ein solches Potentialgefälle mit verschiedener Kraft ein, und zwar werden die ν -wertigen Ionen unter der ν -fachen Kraft wandern als die einwertigen.

Bei dem anzustellenden Vergleich sollen aber wegen der Anwendung der STOKES-EINSTEINSchen Formel die Beweglichkeitswerte ein direktes Maß darstellen für die Reibung, die das Ion bei seiner Wanderung erfährt und mithin auch für den Ionenraum. Es ist also nötig, die Beweglichkeitswerte auf Wanderungsgeschwindigkeiten unter der Einwirkung der gleichen Kraft zu beziehen. Als Einheit der Kraft wählten wir diejenige, die auf ein einwertiges Ion unter dem Potentialgefälle 1 Volt pro Zentimeter einwirkt; die Beweglichkeiten der mehrwertigen Ionen sind dann durch die Wertigkeit zu dividieren. Die so berechneten u -Werte finden sich in Spalte 6 der Tabelle.

Ion	Ionen- gewicht	Zahl d. Atome	Vo	u_1	u	u_2	Vo/Φ
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++}$	161	25	Chlorid: 152.0	46.8	31.4	27.1	1.90
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}^{++}$. . .	168	22	„ 142.7	43.6	34.0	27.2	2.36
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Br}^{++}$. . .	224	22	Bromid: 150.5	47.4	31.6	27.3	1.90
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5 (\text{NO}_2)^{++}$.	190	24	Chlorid: 141.0	43.9	31.7	27.4	1.97
$\text{trans Co}(\text{NH}_3)_4 (\text{NO}_2)_2^+$	218	23	„ 132.4	41.4	34.6	27.3	2.54
$\text{cis Co}(\text{NH}_3)_4 (\text{NO}_2)_2^+$	219	23	„ 131.0	41.5	34.1	27.4	2.45
$\text{CoPy}_4 \text{Cl}_2^+$	446	47	„ 295.8	29.3	(25)	20.0	(2.35)
Co en_3^{+++}	239	37	„ 233.8	36.4	22.5	23.0	1.28
$\text{cis Co en}_2 (\text{NH}_3)_2^{+++}$	215	33	„ 190.0	40.6	24.8	24.8	1.34
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{++}$	262	17	„ 115.9	49.1	37.8	29.5	2.43
Pt en_2^{++}	315	25	„ 153.7	42.0	32.0	26.7	2.19
$\text{trans PtPy}_2 (\text{NH}_3)_2^{++}$	387	31	„ 208.1	36.3	25.8	23.7	1.71
PtPy_4^{++}	511	45	„ 297.7	31.1	21.0	20.8	1.38

Mittel: 1.98

Aus der Tabelle geht hervor, daß für alle untersuchten Salze die elektrochemisch gemessenen Beweglichkeiten innerhalb der vorausberechneten Grenzbeweglichkeiten liegen. Die kleine Abweichung des $\{\text{Co en}_3\}^{---}$ liegt innerhalb der Fehlergrenze der Messungen und Berechnungsweise, weil in diesem Fall dem Werte für u wegen der Ungenauigkeit von λ_∞ ein Fehler innerhalb einiger Prozente anhaftet. Es ist also aus der Tabelle die Folgerung zu ziehen, daß für diese Komplexionen die STOKES-

EINSTEINSche Formel im großen und ganzen Gültigkeit besitzt. Auf die Anwendbarkeit der STOKES-EINSTEINSchen Formel scheint bei derartigen Ionen weder das Ionenvolum, noch die räumliche Struktur, noch die Wertigkeit einen ausschlaggebenden Einfluß zu haben, denn es gehorchen ihr in gleicher Weise z. B. die Ionen $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{++}$ und $\text{Pt}(\text{Py})_4^{++}$, deren Ionenraum sich fast um das Vierfache unterscheidet. Auch zeigt sich kein Unterschied zwischen der relativen Lage der Beweglichkeitswerte der verschiedenwertigen Ionen. Schließlich hätte man erwarten können, daß die Platinsalze, denen WERNER eine Anordnung der Atomgruppen in der Ebene zuschreibt, der STOKES-EINSTEINSchen Formel gegenüber ein anderes Verhalten zeigen würde als die oktaedrisch gebauten Kobaltiake. Diese Erwartung findet sich aber, wie ersichtlich, nicht bestätigt. Es scheint daher, daß für die hier behandelten Gesetzmäßigkeiten der räumliche Bau der Ionen keine wesentliche Rolle spielt.

Um einen schnellen Überblick zu ermöglichen, welcher Annahme über V_o/Φ die gemessenen Beweglichkeiten entsprechen, sind die Werte der letzten Spalte berechnet. Setzt man nämlich in die Gleichung

$$u = \frac{123.1}{\sqrt[3]{\Phi_j}}$$

die gemessenen Werte von u ein, so erhält man die zugehörigen Ioneneigenräume Φ_j . Addiert man dazu die Φ_j -Werte für das zugehörige Anion (Cl^- bzw. Br^-), so erhält man den Moleneigenraum Φ . Die Werte der letzten Spalte stellen den Quotienten aus dem Molenvolum V_o und dem so berechneten Moleneigenraum dar.

Daß die Werte für V_o/Φ zwischen den Grenzen 4 und 1.35 liegen, ist nur ein anderer Ausdruck dafür, daß die Beweglichkeiten zwischen den beiden Grenzen liegen. Die Bedeutung der V_o/Φ -Werte liegt aber in etwas anderem. Wie nämlich ersichtlich, liegen alle V_o/Φ -Werte nicht sehr weit voneinander entfernt;¹ zieht man aus allen V_o/Φ -Werten das Mittel, so erhält man den Wert $V_o/\Phi = 1.98$.

Es scheint sich demnach bei den anorganischen Komplexionen dasselbe Resultat wie bei den organischen Ionen zu ergeben, denn der Wert 1.98 liegt in dem Bereich, der in der Zusammenstellung von LORENZ durch die Zustandsgleichung von REINGANUM gekennzeichnet wird.

¹ Man bedenke, daß u zur Berechnung von Φ_j in die dritte Potenz erhoben werden muß.

Vergleicht man die Werte, die sich aus den verschiedenen Untersuchungen ergeben, miteinander, so erhält man folgende kleine Tabelle:

	V_o/Φ
Organische Ionen ¹	2.10
WERNERSche Salze	1.98
REINGANUM empirisch	1.89

So wird man zur Anschauung geführt, daß in diesen Resultaten doch eine gegenseitige Stütze liegt für die beiden verschiedenen Annahmen: Anwendbarkeit der STOKES-EINSTEINSchen Formel und Gültigkeit derjenigen Zustandsgleichungen, von denen die REINGANUMSche als typisches Beispiel herausgenommen ist.

Eine andere Regelmäßigkeit, die auch schon bei einer Reihe organischer Ionen aufgefallen war, findet sich hier ebenfalls bestätigt. Ordnet man die Kobalt- und Platinsalze beide nach ihrem Molraum beim absoluten Nullpunkt, so findet man, daß mit steigendem Molekularvolum der Wert von V_o/Φ fällt. Nur $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}\}\text{Cl}_2$ fällt heraus. $\{\text{CoPy}_4\text{Cl}_2\}\text{Cl}$ wurde wegen der Unsicherheit der Daten in der Tabelle gar nicht aufgenommen.

		V_o	V_o/Φ	Φ_i
cis	$\{\text{Co en}_3\}\text{Cl}_3$	233.8	1.28	38.6
	$\{\text{Co en}_2(\text{NH}_3)_2\}\text{Cl}_3$	190.0	1.34	27.7
	$\{\text{Co}(\text{NH}_3)_6\}\text{Cl}_3$	152.0	1.90	18.2
	$\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}\}\text{Br}_2$	150.5	1.90	17.5
	$\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}\}\text{Cl}_2$	142.7	2.36	22.5
	$\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)\}\text{Cl}_2$	141.0	1.97	22.0
trans	$\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2\}\text{Cl}$	132.4	2.54	26.5
cis	$\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2\}\text{Cl}$	131.0	2.45	26.2
trans	$\{\text{PtPy}_4\}\text{Cl}_2$	297.7	1.38	61.2
	$\{\text{PtPy}_2(\text{NH}_3)_2\}\text{Cl}_2$	208.1	1.71	38.8
	$\{\text{Pt en}_2\}\text{Cl}_2$	153.7	2.19	25.2
	$\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\}\text{Cl}_2$	115.9	2.43	15.8

Unter Φ_i sind die Ionenräume (berechnet nach VAN DER WAALS) für die verschiedenen Kationen zusammengestellt; wie man sieht, gilt die gleiche Regelmäßigkeit, die man bei den Molräumen findet, nicht für die Ionenräume. Es ist demnach wahrscheinlich, daß die Verschiedenheit der V_o/Φ -Werte vielleicht gar nicht mit der Anwendbarkeit der STOKES-EINSTEINSchen Formel zusammenhängt, sondern durch die in Wirklichkeit nicht konstante Raumerfüllung bedingt wird. Man könnte dann für die untersuchten Salze den Satz

¹ Allerdings sind für die organischen Ionen nur die J_o/Φ -Werte berechnet, was aber, wie in der zitierten Arbeit auseinandergesetzt, von nicht allzu großem Einfluß sein wird.

aussprechen: Die Raumerfüllung der Stoffe sinkt mit steigendem scheinbarem Volum.

Die Beweglichkeit der beiden Aquosalze fällt vollkommen aus den Grenzen heraus, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

	u_1	u	u_2
$\{\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})\}^{---}$	24.5	7.2	14.0
$\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_2\text{O})_2\}^{---}$	25.1	10.9	14.3

Die Tabelle bezieht sich auf 0.6° . In die STOKES-EINSTEINSche Formel muß man dann den entsprechenden Wert für die innere Reibung $\eta = 1747 \cdot 10^{-5}$ einsetzen. v_{Cl^-} ist $= 41.0$ gesetzt.

Während des Abschlusses unserer Arbeit teilte Herr HEIDWEILLER dem einen von uns in freundlicher Weise mit, daß ihn seine neuesten Untersuchungen dazu geführt haben, die Zahlen über die optischen Ionenvolumen etwas abzuändern. Hiernach sind die beiden Werte für die hier in Betracht kommenden Ionen Cl^- und Br^- folgende:

$$\text{Cl}^- = 7.916 \quad \text{Br}^- = 11.274$$

Wir haben daraufhin unsere hier wiedergegebenen Berechnungen überschlagsweise umgerechnet, fanden aber, daß die neue HEIDWEILLERSche Veränderung keinen nennenswerten Einfluß auf das Gesamtergebnis unserer Arbeit ausübt. Wir veröffentlichen daher unser Zahlenmaterial in unveränderter Form. Das Gesamtergebnis besteht ja darin, daß gezeigt wird, daß die experimentell gefundene Ionenbeweglichkeit der Komplexsalze innerhalb der vorausberechneten Grenzen liegt. An diesem Ergebnis tritt durch die Veränderung der HEIDWEILLERSchen Konstanten keine Veränderung ein, wenn auch die Zahlenwerte in ihrer absoluten Größe ein klein wenig anders werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurden unter Zugrundelegung der Formel von STOKES-EINSTEIN, des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände und der von HEIDWEILLER angegebenen Ionenvolumen von Cl^- und Br^- die Ionenbeweglichkeiten von 15 anorganischen Komplexionen (Kobaltiaien und Platinsalzen) vorausberechnet und mit den experimentell gefundenen Beweglichkeiten verglichen.

2. Als obere Grenze bei der Vorausberechnung der Ionenbeweglichkeit (untere Grenze für die Raumerfüllung der Ionen) diente die Zustandsgleichung von VAN DER WAALS, nach der das Volum beim absoluten Nullpunkt das Vierfache des von den Molekeln eingenommenen Raumes sein soll.

Als untere Grenze der Ionenbeweglichkeit (obere Grenze für die Raumerfüllung) diente die Raumerfüllung der tetraedrischen Packung.

3. Die Vergleichung zwischen den tatsächlich gefundenen Beweglichkeiten der komplexen anorganischen Ionen mit den im Voraus berechneten Werten ergab, daß sie mit Ausnahme der Aquosalze zwischen den berechneten Grenzwerten liegen. Diese Ionen wandern also im allgemeinen, wie auch bei den organischen Ionen früher gezeigt ist, mit einer Geschwindigkeit, wie sie sich aus der Anwendung der Formel von STOKES-EINSTEIN ergibt, wobei der darin vorkommende Radius dem der molekularkinetischen Anschauungen entsprechend ist.

4. Es wird gezeigt, daß die experimentell gemessenen Beweglichkeiten der untersuchten komplexen anorganischen Ionen im Mittel einer Raumerfüllung entsprechen, die mit der Zustandsgleichung von REINGANUM in Übereinstimmung steht.

5. Bezüglich der Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit ergab sich, daß stereochemische Konstitution keinen merkbaren Einfluß auf die Anwendbarkeit der STOKES-EINSTEINschen Formel hat. Es tritt kein Unterschied zwischen dem Verhalten der untersuchten Ionen mit der Koordinationszahl 6 und 4 hervor.

6. Es ergibt sich in vielen Fällen die Regelmäßigkeit, daß die Raumerfüllung der Stoffe mit steigendem scheinbarem Volum sinkt.

Frankfurt a. M., *Institut für physikalische Chemie der Universität. Physikalischer Verein.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Mai 1916.