Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen Nr. 7.

Konstitutionsbestimmung von komplexen Salzen durch Überführung und Leitvermögen.

Von RICHARD LORENZ und I. POSEN.

Gelegentlich einer anderweitigen Untersuchung mußten wir die Beweglichkeiten komplexer anorganischer Ionen experimentell bestimmen, und wir führten gleichzeitig auch Überführungsversuche aus. Aus Überführungszahl und Leitvermögen ist nun aber die chemische Konstitution (d. h. die Art der Ionenabspaltung) auch bei mehrwertigen Salzen eindeutig und quantitativ bestimmt. Dies zeigt die folgende Überlegung, die wir bei dieser Gelegenheit entwickelten.

Im Hinblick auf die Arbeiten A. WERNERS über die Konstitution der anorganischen Komplexsalze könnte eine nachträgliche Bestimmung der Konstitution solcher Salze aus Überführung und Leitvermögen unnötig erscheinen, um so mehr, als ja WERNER selbst die Art der Spaltung der Komplexsalze aus Leitfähigkeitsmessungen abgeleitet hat. WERNER ersetzte das zweite Kriterium, das zu diesem Zwecke zur Leitfähigkeit hinzukommen muß, durch den Nachweis der Komplexe mittels chemischer Reaktionen. Beispielsweise läßt sich zeigen, daß aus einer Lösung von Chloropentamminkobaltchlorid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ in der Kälte durch AgNO_3 nur ungefähr zwei Drittel des vorhandenen Gesamtchlors gefällt wird, was dann mit dem gefundenen Leitvermögen als dem eines ternären Salzes in Übereinstimmung steht.

An Stelle der chemischen Kriterien kann aber auch die Bestimmung der Überführungszahl treten. Sie wird mit Vorteil dort angewendet werden, wo es vielleicht aus irgendwelchen Gründen doch wünschenswert ist, die chemischen Ergebnisse zu bestätigen, oder wenn neu dargestellte Komplexsalze untersucht werden sollen. Wir glauben deshalb, daß die Theorie der Überführungszahl für die mehrwertigen Salze von Nutzen ist.

Schon HITTORF hat ja darauf hingewiesen, daß die Bestimmung der Überführungszahl häufig „auch über die chemische Konstitution der Körper Licht verbreiten würde“. Aber er untersuchte nur jene Fälle, bei denen die Konstitutionsbestimmung aus der Überführungszahl eindeutig ist. Z. B. wandert im $[\text{Ag}(\text{CN})_2]\text{K}$ alles vorhandene Cyan mit dem Silberion zur Anode, womit das Komplexanion $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ bewiesen ist.

Konstitutionsbestimmungen mit Hilfe von Überführungsversuchen wurden dann weiter u. a. von KISTIAKOWSKY¹, ROSENHEIM², PFANNHAUSER³, RIEGER⁴ und KREMANN⁵ ausgeführt. Letzterer hat zur Konstitutionsbestimmung einiger Kobaltiake mehr qualitative Überführungsversuche angestellt, in denen er z. B. zeigte, daß im $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3$ das Kobalt Bestandteil des Anions ist. Eine quantitative Bestimmung von Überführungszahlen der „WERNERSchen Salze“ scheint bis jetzt nicht veröffentlicht worden zu sein.

Bei mehrwertigen Salzen ist die Konstitution weder aus der Überführungszahl allein, noch aus dem Leitvermögen allein eindeutig bestimmt, wohl aber aus beiden Größen zusammen. Dieser komplizierte Fall tritt jedesmal dann ein, wenn ein Teil eines „ionenbildenden“ Radikales anionbildend, ein anderer kationbildend auftritt. Beispielsweise wandert im Chloropentamminkobaltchlorid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ein Teil des Chlors zur Anode, ein anderer Teil mit dem Kation zur Kathode. Hier ist weder das Leitvermögen noch die Überführungszahl für sich allein entscheidend, wohl aber beide zusammen. Bevor wir die Theorie des Kriteriums für die Konstitutionsbestimmung darlegen, ist es nützlich, die Grundlagen der Überführungszahl und Leitfähigkeiten noch einmal auszuführen.⁶

Theorie der Überführungszahl mehrwertiger Ionen.

Bei komplexen Salzen (z. B. den Kobaltiaken) handelt es sich häufig um ternäre und quaternäre Elektrolyte. Für solche gelten die folgenden Grundlagen bezüglich der Überführungszahl.

Bezeichnet

$$[\text{K}_1] [\text{K}_2] [\text{K}_3] \dots\dots [\text{A}_1] [\text{A}_2] [\text{A}_3] \dots\dots$$

die Molenmenge irgendwelcher verschiedener Kationen bzw. An-

¹ KISTIAKOWSKY, *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 100.

² ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* **11** (1895), 225.

³ PFANNHAUSE, *Zeitsch. f. Elektrochem.* **7** (1900), 701.

⁴ RIEGER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **7** (1900), 863 und 871.

⁵ KREMANN, *Z. anorg. Chem.* **33** (1902), 87.

⁶ Bereits bei R. WEGSCHEIDER, *Sitzungsber. d. Kais. Akademie d. Wissensch. zu Wien*, Abt. II **6** (1902), S. 441, findet man derartige Ausführungen, wenn auch auf anderem Wege, als die hier wiedergegebenen. Insbesondere weist WEGSCHEIDER bereits auf die Verwirrung hin, welche der Begriff der äquivalenten Leitfähigkeit bei den zwei- und mehrwertigen Ionen so oft hervorgerufen hat. Vgl. über diesen Gegenstand auch JELINEK, *Zeitschr. phys. Chem.* **76** (1911) 257.

ionen (in der üblichen Weise in Normalitäten gerechnet) und ferner

$$U_1 \ U_2 \ U_3 \dots\dots V_1 \ V_2 \ V_3 \dots\dots$$

die zugehörigen Geschwindigkeiten in cm/sec bei einem Potentialgefälle von 1 Volt/cm, ferner

$$v_1 \ v_2 \ v_3 \dots\dots \xi_1 \ \xi_2 \ \xi_3 \dots\dots$$

die Wertigkeit dieser verschiedenen Kationen und Anionen, und nennen wir ferner q den Querschnitt des elektrolytischen Troges in cm^2 , $F = 96540 \text{ Cb}$, die Elektrizitätsmenge, welche ein einwertiges Ionenmol mitschleppt und e den Spannungsabfall in Volt/cm, der in dem Troge herrscht, dann ist der hindurchgehende Strom in Amp.

$$J = q \cdot e \cdot F \cdot 10^{-3} \{ [K_1] v_1 U_1 + [K_2] v_2 U_2 + \dots\dots \dots + [A_1] \xi_1 V_1 + [A_2] \xi_2 V_2 + \dots\dots \} \quad (1)$$

Und außerdem muß nach dem Gesetz der Elektroneutralität überall sein

$$\sum [K] v = \sum [A] \xi \quad (2)$$

Die Überföhrungszahl ist das Verhältniß der während der Elektrolyse in der einen Richtung übergeföhrten Elektrizitätsmenge zu der durch den Querschnitt nach beiden Seiten fließenden. Mithin ist die Überföhrungszahl n des Anions

$$n = \frac{[A_1] \xi_1 V_1 + [A_2] \xi_2 V_2 + \dots\dots}{[K_1] v_1 U_1 + [K_2] v_2 U_2 + \dots\dots + [A_1] \xi_1 V_1 + [A_2] \xi_2 V_2 + \dots\dots} \quad (3)$$

Betrachten wir nun ein Salz z. B. von der Zusammensetzung RX_3 , in welchem R ein kationisches Radikal, X ein anionisches ist, so ergeben sich folgende Möglichkeiten bezüglich seiner Ionenspaltung

Wird X einwertig angenommen (z. B. $X = \text{Cl}$), so gelten dann für

die drei Fälle folgende Beziehungen in Rücksicht auf die Wertigkeit und die Elektroneutralität

	Kation	Anion	Elektroneutralität
(I)	$\nu = 1$	$\xi = 1$	$[K] = [A]$
(II)	$\nu = 2$	$\xi = 1$	$2 [K] = [A]$
(III)	$\nu = 3$	$\xi = 1$	$3 [K] = [A]$

Da es sich innerhalb von jedem der drei Fälle stets nur um eine einzige Art von Anionen und Kationen handelt, so vereinfacht sich die allgemeine Gleichung (2) zu

$$n = \frac{[A] \xi V}{[K] \nu U + [A] \xi V} \quad (4)$$

Man kann sich nun leicht davon überzeugen, daß man drei verschiedene Überführungszahlen erhalten muß, je nachdem das in Frage kommende Salz konstituiert ist. Man erhält nämlich für die drei Fälle aus der eben erwähnten Gleichung (4)

$$(I) \quad n_1 = \frac{[A] V}{[K] U_1 + [A] V} = \frac{[K] V}{[K] U_1 + [K] V} = \frac{V}{U_1 + V}$$

$$(II) \quad n_2 = \frac{[A] V}{[K] 2 U_2 + [A] V} = \frac{2 [K] V}{[K] 2 U_2 + 2 [K] U} = \frac{V}{U_2 + V}$$

$$(III) \quad n_3 = \frac{[A] V}{[K] 3 U_3 + [A] U} = \frac{3 [K] V}{[K] 3 U_3 + 3 [K] V} = \frac{V}{U_3 + V}$$

Die Zeichen U_1 , U_2 , U_3 kommen daher, daß die drei Kationen $[RX_2]^+$, $[RX]^{++}$ und $[R]^{+++}$ verschieden sind und daher auch im allgemeinen eine verschiedene Beweglichkeit besitzen werden. Es wird später gezeigt, daß dies immer der Fall sein muß.

Es ist nun aber möglich, diese drei Überführungszahlen aus den Versuchen zu berechnen. Dies kann man sich leicht an dem Beispiel des Chlorpéntaminkobaltchlorids $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ veranschaulichen, das in Wahrheit nach Schema (II) dissoziiert ist. Elektrolysiert man mit löslicher Anode, so wird während des Überführungsversuches eine Anreicherung an Chlor stattfinden. Da nichts aus der Lösung abgeschieden ist, so würde man bei Anwendung der üblichen Berechnungsweise die Zunahme an Chlor

gleich der eingewanderten Menge setzen. Diese Schlußweise versagt aber in dem Augenblick, wo angenommen werden muß, daß ein Teil des Chlors mit dem Kation auswandert. Dann ist nämlich die hinzugekommene Menge an Gesamtchlor eine Differenz zwischen der eingewanderten und der ausgewanderten Menge. Je nach der Anzahl der Chloratome, die zum Kation gehören, wird aber die ausgewanderte Menge und daher die Überführungszahl verschieden sein.

Machen wir die Annahme, daß das Salz RX_3 als Anionen $3 X$ abspaltet, so ist, wenn m_1 die Anzahl Äquivalente X vor dem Versuch, m_2 nach dem Versuch bedeutet, $m_2 - m_1$ die eingewanderte Menge von X , wenn man mit löslichen Elektroden arbeitet. Es sei Q die Anzahl Äquivalente, die primär abgeschieden wurden, es ist dann im Falle (III)

$$n_3 = \frac{m_2 - m_1}{Q}. \quad (\text{III})$$

Sind aber pro Mol nur $2 X$ als Anionen bildende Bestandteile vorhanden, so beträgt die ursprüngliche Menge an X -Anionen $\frac{2}{3} m_1$. Der Zuwachs an X -Ionen gibt ein Maß für die eingewanderte Menge, da ja nur X als Anion eingewandert sein kann. Nach der Elektrolyse finden wir m_2 als Gesamtmenge des Stoffes X . Von diesen m_2 Äquivalenten sind sicher Q als Ionen vorhanden, da ja nur Anionen bildendes X an der Anode primär abgeschieden werden kann und dieses sich mit dem Anodenmaterial zu einem neuen löslichen Salz (z. B. $CdCl_2$) verbunden hat. Die Menge $m_2 - Q$ bedeutet jene Menge des Stoffes X , welche vorhanden sein würde, wenn wir die Ionenmenge Q wirklich durch Abscheidung aus dem Anodenraum fortgeschafft hätten. Diese Menge ist notwendigerweise wegen der Elektroneutralität in Gestalt des Salzes $[RX]X_2$ vorhanden. Davon sind daher $\frac{2}{3} (m_2 - Q)$ als X -Ionen vorhanden. Die X -Ionenmenge beträgt daher, da wir Q nicht abgeschieden haben

$$\frac{2}{3} (m_2 - Q) + Q = \frac{2}{3} m_2 + \frac{1}{3} Q.$$

Die eingewanderte Menge ist, wie oben auseinandergesetzt, bei löslicher Anode gleich der nach der Elektrolyse vorhandenen Menge vermindert um die vor derselben vorhandene.

Sie ist also

$$\frac{2}{3} m_2 + \frac{1}{3} Q - \frac{2}{3} m_1 = \frac{2}{3} (m_2 - m_1) + \frac{1}{3} Q$$

und die Überföhrungszahl ist die eingewanderte Menge, dividiert durch die ausgeschiedene, also

$$n_2 = \frac{2}{3} \frac{m_2 - m_1}{Q} + \frac{1}{3} = \frac{2}{3} n_3 + \frac{1}{3}. \quad (\text{II})$$

Für die Annahme, daß das Salz ein binärer Elektrolyt ist, also nach dem Schema $[RX_2]X$ dissoziiert, kann man die entsprechenden Betrachtungen anstellen. Es ist dann die ursprüngliche Menge anionbildendes $X = \frac{1}{3} m_1$. Die Ionenmenge nach der Elektrolyse

$$\frac{1}{3} (m_2 - Q) + Q = \frac{1}{3} m_2 + \frac{2}{3} Q$$

und die Überföhrungsformel beträgt dann

$$n_1 = \frac{1}{3} \frac{m_2 - m_1}{Q} + \frac{2}{3} = \frac{1}{3} n_3 + \frac{2}{3}. \quad (\text{I})$$

Bei einer Zusammenstellung der drei Werte für die Überföhrungszahlen sieht man, daß man aus n_3 die anderen Überföhrungszahlen leicht berechnen kann:

$$(\text{I}) \quad n_1 = \frac{1}{3} n_3 + \frac{2}{3}$$

$$(\text{II}) \quad n_2 = \frac{2}{3} n_3 + \frac{1}{3}$$

$$(\text{III}) \quad n_3.$$

Man erkennt auch, daß, da n_3 kleiner als 1 sein muß

$$\text{ist.} \quad n_1 > n_2 > n_3$$

Ganz allgemein läßt sich für die verschiedenen Überföhrungszahlen auf anderem Wege folgende Formel aufstellen:

Für ein Salz von der chemischen Formel RX_p bedeute Δ den analytisch festgestellten Zuwachs an X , ferner Q die primär abgeschiedene Menge (alles in Äquivalenten von X ausgedrückt), und es sei vorausgesetzt, daß X einwertig sei. Δ setzt sich zusammen aus der eingewanderten Menge e vermindert um die ausgewanderte a , also

$$e = \Delta + a.$$

Sind pro Mol p Atome X vorhanden und von diesen ν anionenbildende, so enthält jedes Äquivalent des Kations $\frac{p-\nu}{\nu}$ Atome X . Da a Atome X ausgewandert sind, sind dementsprechend auch $a \frac{\nu}{p-\nu}$

Äquivalente des Kations ausgewandert. Für die Überföhrungszahl des Kations ergibt sich daher

$$1 - n_v = \frac{a}{Q} \cdot \frac{v}{p - v}$$

demnach

$$a = (1 - n_v) Q \frac{p - v}{v}.$$

Aus der Gleichung

$$e = \Delta + a$$

folgt daher

$$\frac{e}{Q} = \frac{\Delta}{Q} + (1 - n_v) \frac{p - v}{v} = n_v$$

wobei n_v die gesuchte Überföhrungszahl bedeutet unter der Annahme, daß v Atome des Stoffes X Bestandteile des Anions sind. Demnach folgt

$$n_v = \frac{v}{p} \cdot \frac{\Delta}{Q} + \frac{p - v}{v}. \quad (5)$$

Dies ist die allgemeine Formel der Überföhrungszahlen mehrwertiger Salze unter der Voraussetzung eines einwertigen „ionenbildenden“ Radikals, wie es z. B. das Chlor im Chloropentamminkobaltchlorid ist. Die oben auf Seite 345 befindlichen Formeln (I), (II), (III) sind lediglich besondere Fälle dieser allgemeinen Formel.

Um zu zeigen, wie diese Gleichungen anzuwenden sind, soll ein Beispiel hierher gesetzt sein.

Es wurde die Überföhrungszahl des Chloropentamminkobaltchlorids $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ unter Anwendung einer löslichen Kadmiumelektrode im Anodenraum bestimmt. In 100 g der ursprünglichen Lösung waren vorhanden 0.1319 g Gesamtchlor (in der Hitze mit Silbernitrat gefällt) und 99.69 g Wasser. Der von der Mittelschicht (die sich nachweislich während des Versuchs nicht verändert hatte) nach der Elektrolyse abgetrennte Anodenraum wog 215.57 g und enthielt 0.3134 g Chlor und 214.95 g Wasser. Dieser Wassermenge entsprachen, wie aus obigen Angaben hervorgeht, vor der Analyse 0.2845 g Chlor. Die abgeschiedene Menge, berechnet aus dem Coulombmeter, betrug 0.0899 g Chlor.

Bezüglich der Dissoziation des $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ können in Übereinstimmung mit dem Schema auf Seite 342 drei Annahmen gemacht werden:

- (I) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2]\text{Cl}$
- (II) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
- (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$

Diesen entsprechen drei Überföhrungszahlen aus obigen Beobachtungen. Man geht aus von (III) und berechnet

$$n_3 = 0.321.$$

Hieraus berechnet sich weiter n_2 und n_1 , nach den Formeln (II) und (I) Seite 345 oder aus der S. 346 befindlichen allgemeinen Formel (5)

$$\begin{aligned} n_2 &= \frac{2}{3} n_3 + \frac{1}{3} = 0,547 \\ \text{und} \\ n_1 &= \frac{1}{3} n_3 + \frac{2}{3} = 0,774. \end{aligned}$$

Diese drei Überführungszahlen müssen jetzt mit den entsprechenden Werten des Äquivalentleitvermögens verglichen werden, und hieraus wird sich dann eindeutig die Konstitution des Salzes ergeben.

Vergleich der Überführungszahlen mit den Leitfähigkeitswerten.

Um einen Einblick in die Art der Ionenabspaltung zu gewinnen und um festzustellen, welche der verschiedenen Überführungszahlen eines Salzes der wahren Konstitution entspricht, hat man diese mit den Leitfähigkeitswerten zu vergleichen. Hierzu soll die Beziehung von Überführungszahl zum Leitvermögen für mehrwertige Elektrolyte kurz entwickelt werden.¹ Nach dem OHMSchen Gesetz ist das spezifische Leitvermögen eines Stoffes

$$\kappa = \frac{J}{q} \cdot \frac{E}{l}$$

worin E die Spannung am Trog und l seine Länge bedeutet, oder da $\frac{E}{l}$ gleich e ist, so ist nach Gleichung (1) S. 342

$$\kappa = F \cdot 10^{-3} \left\{ [K_1] v_1 U_1 + [K_2] v_2 U_2 + \dots \dots + [A_1] \xi_1 V_1 + [A_2] \xi_2 V_2 + \dots \right\} \quad (6)$$

wozu das Gesetz der Elektroneutralität [Gleichung (2) S. 342] tritt.

Handelt es sich um ein Salz, das in jedem einzelnen Falle (I), (II), (III) stets nur aus zwei Arten von Ionen besteht (wie dies z.B. beim Chloropentamminkobaltchlorid der Fall ist), so vereinfacht sich Gleichung (6) zu

$$\kappa = F \cdot 10^{-3} \{ [K] v U + [A] \xi V \}. \quad (7)$$

Diese Gleichung gilt unabhängig davon, ob es sich um drei oder mehr Fälle handelt immer, wenn jeweils nur zwei Ionen entstehen können.²

Wegen der Elektroneutralität ist stets

$$[K] v = [A] \xi.$$

¹ Vgl. auch JELLINEK, *Zeitschr. phys. Chem.* **76** (1911), 287.

² Gleichzeitig vorhandene Stufendissoziationen sind bei diesen Ausführungen nicht berücksichtigt; sie gelten daher nur für so verdünnte Lösungen, in denen sie nicht vorhanden sind.

Folglich

$$\alpha = [K] \nu F \cdot 10^{-3} \{U + V\}. \quad (8)$$

Der Dissoziationsgrad α eines Stoffes von der chemischen Zusammensetzung $K_{\xi} A_{\nu}$ ist definiert als

$$\alpha = \frac{[S]_0 - [S]}{[S]_0} \quad (9)$$

worin $[S]_0$ die ursprüngliche chemische Konzentration des Salzes in Normalitäten bedeutet und $[S]$ diejenige des undissoziierten Anteils nach der Dissoziation, wie sie in der Dissoziationsgleichung

zum Ausdruck kommt. Der Zähler in Gleichung (9) bedeutet daher die Anzahl der durch Dissoziation verschwundenen Salzmole, und es ist demnach

$$[S]_0 - [S] = \frac{[K]}{\xi} = \frac{[A]}{\nu}. \quad (10)$$

Folglich ist

$$\alpha = \frac{[K]}{\xi [S]_0} \quad \text{oder} \quad [K] = \alpha \cdot \xi \cdot [S]_0. \quad (11)$$

Es ist demnach

$$\alpha = \alpha \cdot \xi \cdot [S]_0 \nu F \cdot 10^{-3} \{U + V\}.^1 \quad (12)$$

Das molekulare Leitvermögen eines Stoffes ist definiert als

$$\mu = \frac{\alpha \cdot 10^3}{[S]_0} \quad (13)$$

und ist mithin

$$\mu = \alpha \cdot \xi \cdot \nu F \cdot \{U + V\}. \quad (14)$$

Für unendliche Verdünnung wird $\alpha = 1$ und daher

$$\mu_{\infty} = \xi \cdot \nu \cdot F \cdot \{U + V\}. \quad (15)$$

Dies ist die Formel für den Grenzwert des molekularen Leitvermögens für einen mehrwertigen Elektrolyten von der allgemeinen chemischen Formel

Das Äquivalentleitvermögen eines solchen Stoffes wird erhalten,

¹ Legt man das Dissoziationsschema von S. 342 zugrunde, so erhält man, da $\xi = 1$ für alle drei Fälle gilt, für die drei Werte von ν drei verschiedene Werte von U , da die übrigen Größen von der Voraussetzung über die Ionenabsaltungen unabhängig sind.

indem man das molekulare Leitvermögen durch das Produkt aus den Valenzen der Kationen und Anionen dividiert, also

$$\lambda_{\infty} = \frac{\mu_{\infty}}{v \cdot \xi} \quad (16)$$

bildet, und folglich ist der Grenzwert des Äquivalentleitvermögens eines mehrwertigen Elektrolyten, der stets nur zwei Arten von Ionen bildet, gegeben durch

$$\lambda_{\infty} = F \cdot \{U + V\} \quad (17)$$

und unterscheidet sich daher in nichts von demjenigen eines gewöhnlichen einwertigen binären Elektrolyten (z. B. KCl). Es mag an dieser Stelle erlaubt sein darauf hinzuweisen, daß hierbei U und V unabhängig von jeglicher Valenz der Ionen definiert sind, und wie ersichtlich, ist diese von KOHLRAUSCH aufgestellte Fundamentalgleichung der Dissoziationslehre unabhängig von der Wertigkeit und gilt für jede beliebige Wertigkeit.

Für die Überföhrungszahl des Anions findet man jetzt aus der Gleichung (4) und (5):

$$n = \frac{V}{U + V} = \frac{F \cdot U}{F(U + V)}$$

also nach (17)

$$n = \frac{F \cdot V}{\lambda_{\infty}} \quad \text{oder} \quad \lambda_{\infty} = \frac{F \cdot V}{n}. \quad (18)$$

Die Überföhrungszahl des Kations ist:

$$1 - n = \frac{F \cdot U}{\lambda_{\infty}}. \quad (19)$$

Kennt man demnach λ_{∞} oder die Wanderungsgeschwindigkeit eines Ions, so kann man die des anderen aus der Gleichung (18) bzw. (19) oder aus der Beziehung

$$\frac{1 - n}{n} = \frac{U}{V} \quad (20)$$

berechnen.¹

¹ In der Literatur findet man die Größen UF und VF gewöhnlich als „Beweglichkeiten“ mit l_K bzw. l_A oder mit u bzw. v bezeichnet. Man erhält dann die Gleichungen

$$\lambda_{\infty} = u + v \quad \text{und} \quad n = \frac{v}{\lambda_{\infty}}.$$

Dabei ist zu beachten, daß diese Größen Leitfähigkeitswerte darstellen, in ihnen

Um nun den Vergleich der Überföhrungszahlen mit dem Leitvermögen durchzuführen, ist zu berücksichtigen, daß nach Gleichung (16), Seite 349, sich mehrere Werte für λ_∞ ergeben, je nach der Annahme über das Dissoziationsschema. In unserem Fall erhält man die drei Werte für λ_∞ , zu

$$(I) \quad \lambda_{\infty 1} = \mu_\infty$$

$$(II) \quad \lambda_{\infty 2} = \frac{\mu_\infty}{2}$$

$$(III) \quad \lambda_{\infty 3} = \frac{\mu_\infty}{3}$$

Berechnen wir die Werte von λ_∞ aus den Überföhrungszahlen nach Gleichung (17), S. 349, so erhalten wir ebenfalls verschiedene Werte von λ_∞ entsprechend den verschiedenen Überföhrungszahlen, in unserem Falle die drei Werte

$$(I) \quad \lambda'_{\infty 1} = \frac{F V}{n_1}$$

$$(II) \quad \lambda'_{\infty 2} = \frac{F V}{n_2}$$

$$(III) \quad \lambda'_{\infty 3} = \frac{F V}{n_3}$$

Für den Wert, der der wirklichen Konstitution entspricht, muß

$$\lambda_\infty = \lambda'_\infty \quad (21)$$

sein. Da

$$n_1 > n_2 > n_3$$

ist auch

$$\lambda'_{\infty 1} < \lambda'_{\infty 2} < \lambda'_{\infty 3}$$

andererseits ist

$$\lambda_{\infty 1} > \lambda_{\infty 2} > \lambda_{\infty 3}.$$

Es können demnach die sechs λ_∞ -Werte immer nur für **eine einzige** Annahme miteinander übereinstimmen.

aber unabhängig von der Wertigkeit der Ionen nur die Ladung 1 F enthalten ist, sie also die „Beweglichkeit“ des Äquivalents bezeichnen. Die Größen u und v , U und V sind theoretisch von der Verdünnung unabhängig. Wenn einige Forscher (siehe z. B. LE BLANC: Lehrbuch der Elektrochemie, 4. Aufl. S. 106) die Beweglichkeiten eine Funktion der Verdünnung nennen, so rührt das daher, daß sie unter „Beweglichkeit“ das Produkt $u u$ verstehen, wobei u wie oben den Dissoziationsgrad bedeutet.

Inwiefern dieser Vergleich ein entscheidendes Kriterium bildet, soll wiederum an dem Beispiele des Chloropentamminkobaltchlorids gezeigt werden.

Unter der Voraussetzung, daß das Molekulargewicht des Chloropentamminkobaltchlorids $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ beträgt, berechnet sich das molare Leitvermögen unabhängig von irgendwelcher Anschauung über die Art der Ionenspaltung dieses Salzes aus dem gemessenen spezifischen Leitvermögen zu:

Anzahl Liter pro Mol Salz	$t = 18^\circ$
v	μ_v
16	197
32	212
64	226

und der Grenzwert μ_∞ für $v = \infty$ ergibt sich zu

$$\mu_\infty = 245$$

Besitzt das Salz die Konstitution (I)

so ist für diesen Fall $\lambda_{\infty 1} = \mu_\infty = 245$. Für die beiden anderen Konstitutionen erhält man

$$(II) [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \quad \lambda_{\infty 2} = \frac{\mu_\infty}{2} = 122$$

$$(III) [\text{Co}(\text{NH}_3)_5] \text{Cl}_3 \quad \lambda_{\infty 3} = \frac{\mu_\infty}{3} = 82$$

Für die drei Überföhrungszahlen fanden wir S. 346 und 347 die Werte

$$n_1 = 0.774$$

$$n_2 = 0.547$$

$$n_3 = 0.321$$

Hieraus berechnen sich die drei Werte für λ'_∞ unter der Annahme einer Chlorionenbeweglichkeit

$$FV = v = 65.4$$

zu

$$(I) [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2] \text{Cl} \quad \lambda'_{\infty 1} = \frac{65.4}{0.774} = 84.4$$

$$(II) [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2 \quad \lambda'_{\infty 2} = \frac{65.4}{0.547} = 119.5$$

$$(III) [\text{Co}(\text{NH}_3)_5] \text{Cl}_3 \quad \lambda'_{\infty 3} = \frac{65.4}{0.321} = 203.7$$

Die Zusammenstellung der sechs λ_∞ -Werte ergibt

	Leitvermögen	Überföhrung
(I)	245	84.4
(II)	122	119.5
(III)	82	203.7

Im Falle (II) stimmen das gemessene Leitvermögen mit dem aus der Überföhrungszahl berechneten innerhalb der Fehlergrenzen überein, demnach ist das untersuchte Salz als

also als Chloropentamminkobaltchlorid anzusprechen, wodurch die physikochemische Konstitutionsbestimmung ausgeföhrt ist.

Zusammenfassung.

Es wurde in der vorliegenden Arbeit die Theorie der Konstitutionsbestimmung von komplexen anorganischen Salzen mit Hilfe von Überföhrungszahlen und Leitfähigkeitsmessungen ausinandergesetzt. Es ergab sich, daß man durch Überföhrungsbestimmungen allein vielfach keinen Aufschluß über die Konstitution erhalten kann, daß aber der Vergleich von Überföhrungszahlen mit Leitfähigkeiten ein eindeutiges Kriterion dafür liefert, in welche Ionen das Komplexsalz gespalten ist.

Frankfurt a/M., *Institut für physikalische Chemie der Universität.*
Physikalischer Verein, Ende Februar 1916.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. März 1916.