

Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen Nr. 15.

Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit der einwertigen organischen Anionen.

Von RICHARD LORENZ.

Mit 1 Figur im Text.

Die einwertigen organischen Anionen verhalten sich anders als die einwertigen organischen Kationen, deren Regelmäßigkeiten bezüglich Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit früher behandelt worden sind.¹⁾ Es zeigt sich hier zwar auch ein durchaus regelmäßiger Verlauf dieser Zusammenhänge durch die ganze Gruppe dieser Ionen, wenn man letztere in steigender Atomzahl anordnet, aber zum Unterschiede zu der Gruppe der einwertigen Kationen verlaufen die Radien dieser Ionen mit der Atomzahl nicht linear. Infolgedessen war es nicht möglich, diese durch eine einfache Interpolationsformel wiederzugeben, und demgemäß ließen sich auch die übrigen Beziehungen nicht in der früher einge schlagenen Weise rechnerisch erfassen.²⁾ Nur das Volum der Ionenkörper ist demjenigen der einwertigen organischen Kationen analog. Es gehorcht wie dieses (außer dem KOPPSCHEN Gesetz) dem SCHRÖDERSCHEN Sterengesetz. Die Stere ergibt sich zu

$$\sigma = 5.75.$$

Die Sterenformel lautet wie früher

$$V_0 = \sigma z,$$

worin V_0 das Volum auf den absoluten Nullpunkt bezogen, σ die Stere und die Zahl der den Ionenkörper zusammensetzenden Atome bedeutet. Die Beweglichkeiten und ihre reziproken Werte wurden graphisch aufgetragen und von Hand durch Hindurchlegen einer passenden Kurve interpoliert. Aus den hierbei abgelesenen Werten wurden dann rückwärts die Ionenbeweglichkeiten berechnet, und

¹⁾ R. LORENZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **105** (1919), 175.

²⁾ Das Beobachtungsmaterial über die hier behandelten Ionen findet sich zusammengestellt in der Arbeit von R. LORENZ u. I. POSEN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **94** (1916), 265.

hieraus ergaben sich die Molvolume Φ der Ionen, die zusammen mit den Volumen V_0 nach der Gleichung

$$\frac{\Phi}{V_0} = \psi,$$

die Raumerfüllungszahlen ψ liefern.

Alle diese Rechnungsergebnisse sind in Tab. 1 enthalten. In dieser sind in Kolonne 1 und z die Atomzahlen angegeben. Kolonne 2 enthält, mit n bezeichnet, die Zahl der beobachteten Fälle. In den Kolonnen 3 und 4 sind unter V_0' die beobachteten Volume der Ionenkörper und unter V_0 dieselben nach der Sterenformel berechnet, beides auf den absoluten Nullpunkt bezogen, angegeben. Die Kolonnen 5 und 6 enthalten unter u_{25}' die beobachteten mittleren Beweglichkeiten und unter u_{25} dieselben aber graphisch ausgeglichen und interpoliert. Kolonne 7 enthält die Werte von Φ aus u_{25} berechnet und endlich sind in Kolonne 8 die Raumerfüllungszahlen ψ eingetragen.

Tabelle 1.

1 z	2 n	3 V_0'	4 V_0	5 u_{25}'	6 u_{25}	7 Φ	8 ψ
3	1	—	18	64.2	53.2	12.0	0.666
4	1	25.3	23	54.3	48.8	16.0	0.695
7	7	58.9	42	40.6	40.8	27.5	0.654
8	2	51.8	48	38.6	38.9	32.0	0.666
9	3	—	54	41.8	37.3	36.0	0.666
10	3	68.9	60	36.6	35.9	40.0	0.666
11	11	84.8	67	34.2	35.2	43.0	0.641
12	1	—	73	44.3	33.9	48.0	0.657
13	4	72.5	80	33.8	32.9	52.5	0.656
14	7	94.8	86	33.1	32.1	56.5	0.656
15	5	89.0	92	36.2	31.3	61.0	0.663
16	8	87.9	98.5	32.1	30.7	65.0	0.659
17	6	103.55	104	32.1	29.9	69.0	0.663
18	8	109.9	110	30.5	29.5	73.0	0.663
19	2	115	116	31.1	28.8	78.0	0.672
20	1	—	122	28.8	28.3	82.5	0.676
21	1	—	128	32.1	27.8	87.0	0.679
22	1	—	134	26.1	27.3	91.5	0.687
24	1	—	145.5	28.9	26.7	99.5	0.683
28	1	—	170	25.8	25.3	116.0	0.682
37	1	—	223.5	25.4	23.8	138.5	0.700
40	2	—	242	24.3	23.6	143.0	0.590

Zum Vergleich sind die in dieser Tabelle aufgeführten mittleren Beweglichkeiten mit den graphisch ausgeglichenen in Fig. 1 verzeichnet.

Außerordentlich bemerkenswert ist, daß, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, die Raumerfüllungszahlen in dieser Gruppe von Ionen

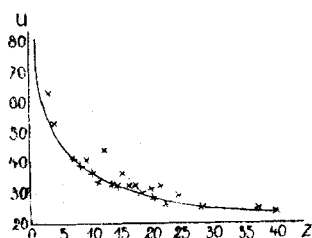


Fig. 1. Ionenbeweglichkeit.

konstant sind. Man kann von hier aus und unter Zugrundelegung des Sterengesetzes alle Verhältnisse dieser Gruppe und also auch die Ionenbeweglichkeiten im Mittel vorausberechnen.

Frankfurt a. M., *Institut für physikalische Chemie der Universität und des physikalischen Vereins.*

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1920.