

# Die Überföhrungszahl des Ferriions in Ferrichloridlösungen

Von

K. Hopfgartner

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität Innsbruck

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1915)

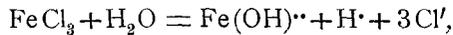
In einer gleichzeitig vorgelegten Abhandlung hat Frau A. Marinković auf meine Veranlassung die Überföhrungszahl des Ferroions in Ferrochloridlösungen für drei Konzentrationsstufen bestimmt. Dadurch wird es nahegelegt, die Überföhrungszahl des Ferriions zum Vergleich heranzuziehen und an diesem Beispiel den Einfluß des Wertigkeitswechsels von zwei auf drei zunächst auf die Überföhrungszahl, dann aber auch auf die Beweglichkeit im elektrischen Feld zu untersuchen, ein Problem, das in der letzten Zeit öfters erörtert wurde.

Von früheren Versuchen, die Überföhrungszahl des Ferriions zu ermitteln, sind mir nur die von Hittorf<sup>1</sup> bekannt. Hittorf benutzte zwei Eisenchloridlösungen, eine sehr konzentrierte mit 2·072 Teilen Wasser auf 1 Teil Salz, d. h. mit 6·02 Äquivalenten auf 1000 g Lösung, und eine verdünntere mit 25·25 Teilen Wasser auf 1 Teil Salz, d. h. mit 0·705 Äquivalenten auf 1000 g Lösung. Für die erste fand er eine Überföhrungszahl des Kations von 0·254, für die zweite von 0·400, also eine bemerkenswerte Veränderlichkeit mit der Verdünnung.

<sup>1</sup> Pogg. Ann., 106, 337 und Ostwald's Klassiker, Bd. 23, 48.

Zur Durchführung des Vergleiches mit den Überführungszahlen des Ferroions mußten also namentlich für geringere Konzentrationen neue Zahlen beschafft werden. Dies geschah nach dem Hittorf'schen Verfahren und mit der auch von Frau Marinković benutzten Versuchsanordnung.

Da Eisenchloridlösungen hydrolytische Spaltung erleiden, so konnte diese bei der Bestimmung der Überführungszahl Verwicklungen bedingen. Nach Goodwin<sup>1</sup> ist allerdings in konzentrierteren Lösungen die Hydrolyse, die hauptsächlich nach der Gleichung verläuft:



noch ziemlich gering; sie beträgt bei einer Verdünnung von 6·67 l erst 2%, wächst aber mit steigender Verdünnung dann sehr rasch. In den verdünntesten Lösungen wäre nach Goodwin unhydrolysiertes Eisenchlorid kaum mehr vorhanden. Mit Rücksicht auf die sehr große Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions, die sicher das Sechsbis Siebenfache von der des Ferriions beträgt, könnte aber doch auch wenigstens die Überführungszahl der verdünnteren der beiden von Hittorf untersuchten Lösungen durch die Hydrolyse beeinflußt, d. h. verkleinert sein. In steigendem Maße mußte dies bei weniger konzentrierten Lösungen erwartet werden. Daher wurde die Überführung des Ferriions von vornherein in Gegenwart eines bekannten Überschusses von Chlorwasserstoff bestimmt, um die Hydrolyse zu beseitigen.

Ich habe früher<sup>2</sup> in weiterer Ausführung eines Versuches von Hittorf<sup>3</sup> und einer Versuchsreihe von Schrader<sup>4</sup> an verschiedenen Mischungen von Natriumchloridlösungen mit Salzsäure und von Baryumchloridlösungen mit Salzsäure gezeigt, daß die Überführungszahlen der Kationen Na<sup>+</sup> und Ba<sup>2+</sup> einerseits und der Wasserstoffionen andererseits in der Mischung höchst wahrscheinlich dieselben sind, wie in gleich starken reinen Lösungen der einzelnen Stoffe. Das kann ja schon nach dem Kohlrausch'schen Gesetz von

<sup>1</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 21, 15.

<sup>2</sup> Ebenda, 25, 115, und Zeitschr. für Elektrochemie, 4, 445.

<sup>3</sup> A. a. O.

<sup>4</sup> Zeitschr. für Elektrochemie, 3, 498.

der unabhängigen Wanderung der Ionen erwartet werden. Denn, wenn schon Kationen und Anionen sich in ihrer Wanderung im Potentialgefälle gegenseitig nicht beeinflussen, so ist dies von verschiedenen Kationen untereinander auch nicht vorauszusetzen.

Bezeichnet man also mit  $M_1$  die analytisch bestimmbare Anzahl der während der Versuchsdauer von der Anode wegewarderten Äquivalente des Wasserstoffes, mit  $M_2$  die des Eisens und mit  $A_1$  und  $A_2$  die Anzahl der Äquivalente beider Stoffe, die an der Kathode primär entladen worden wären, so ist

$$\frac{M_1}{A_1} = 1 - n_1 \quad (1)$$

die Hittorfsche Überführungszahl des Wasserstoffes und

$$\frac{M_2}{A_2} = 1 - n_2 \quad (2)$$

die des Eisens.  $A_1$  und  $A_2$  sind zunächst einzeln nicht bekannt, geben aber zusammen die Anzahl  $A$  von Äquivalenten, die in einem eingeschalteten Coulometer abgeschieden werden, also

$$A_1 + A_2 = A. \quad (3)$$

Da nun die Überführungszahlen des Wasserstoffes für verschiedene Verdünnungen ziemlich genau bestimmt sind, so kann

$$A_1 = \frac{M_1}{1 - n_1}$$

nach Gleichung (1) aus der weggeführten Menge des Wasserstoffes und seiner für die betreffende Konzentration gültigen Überführungszahl berechnet werden. Das  $1 - n_1$  für jede benutzte Salzsäurekonzentration wurde durch graphische Interpolation aus den in den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth, IV. Aufl. 1122, enthaltenen Werten abgeleitet. Dann kann man aber

$$A_2 = A - A_1$$

nach (3) ebenfalls angeben und damit nach (2) die unbekannte Überführungszahl des Eisens.

Es war also der Gehalt der sauren Eisenchloridlösung am Wasserstoffion und Eisen vor und nach der Elektrolyse zu bestimmen. Dies geschah durch Titration des Chlorions nach Volhard und des Eisens nach dem Abdampfen mit Kaliumchlorat und Salzsäure auf jodometrischem Weg. Der Unterschied zwischen der Anzahl der Chlor- und der Eisenäquivalente gab dann die Wasserstoffmenge. Nach der Elektrolyse wurde die Flüssigkeit in der Umgebung der Anode analysiert. Diese bestand aus gut amalgamiertem Cadmium, so daß die Lösung nachher auch Cadmiumionen enthielt. Diese gelangen in die Lösung einmal durch den anodischen Angriff des Stromes in einer Menge, die aus den Coulometerangaben vorausberechnet werden kann, aber auch in kleinerer Menge durch den rein chemischen Angriff der Eisenchloridlösung auf das amalgamierte Cadmium, wobei eine entsprechende Menge Ferrochlorid gebildet wird, das natürlich für die jodometrische Bestimmung zuerst wieder oxydiert werden mußte. Für die Berechnung des Gehaltes der Anodenflüssigkeit an Wasserstoffäquivalenten ist nur die anodisch in Lösung gegangene Cadmiummenge von Belang, da ja durch den rein chemischen Angriff nur eine Reduktion von Eisen aus der Ferri- in die Ferrostufe stattfindet. Zieht man also von der Zahl der Chloräquivalente in der Anodenflüssigkeit die der Eisen- und der anodisch gelösten Cadmiumäquivalente ab, so erhält man wieder die Wasserstoffäquivalente.

Berechnet man so die Mengen Eisen und Wasserstoff, die auf die Wassermenge der Anodenflüssigkeit vor und nach der Elektrolyse kommen, so erhält man die Größen  $M_1$  und  $M_2$ , ziemlich kleine Zahlen, als Unterschiede je zweier bedeutend größerer. Wie immer bei dem Hittorfschen Verfahren zur Bestimmung der Überführungszahlen, müssen also ziemlich große Anforderungen an die Genauigkeit der Analysen gestellt werden. Daher wurden mit einer Ausnahme alle Lösungen mindestens zweimal analysiert und das Mittel aus den Bestimmungen genommen. Trotzdem können, wenn alle möglichen an sich kleinen analytischen Fehler zufällig nach derselben Richtung wirken, Unterschiede der Überführungszahlen von mehreren Hundertteilen herauskommen. Das Auskunftsmittel, den Versuch recht lange im Gange zu halten, um den Unterschied im Gehalt der Lösung vor und nach der Elektrolyse möglichst groß werden zu lassen, konnte wegen der Anwesenheit der rasch wandernden Wasserstoffionen nur in ziemlich engen Grenzen angewendet werden, weil sonst die Mittelschicht verändert worden wäre. Aber diese analytischen Fehler haben in bezug auf die Überführungszahl doch im allgemeinen die Eigenschaft zufälliger Fehler, sie können sie vergrößern oder verkleinern. Man kann also hoffen, durch Ausführung zahlreicher Versuche wenigstens zu guten Mittelwerten der Überführungszahlen zu gelangen.

Die Lösungen wurden immer mehrere Tage vor dem Gebrauch hergestellt, um allenfalls Zeit beanspruchende Vorgänge, die sich im Gefolge des Verdünnens und Ansäuerns

einstellen konnten, ablaufen zu lassen.<sup>1</sup> Der Gehalt an Eisen betrug bei den verdünntesten Proben immer nahezu 0·14 Gramm-äquivalente in 1000 g Lösung, der an Salzsäure wechselte dagegen zwischen 0·06 und 0·19 Äquivalenten, ohne daß, wie später noch auszuführen sein wird, ein erkennbarer Zusammenhang zwischen dieser Konzentration und den gefundenen Werten der Überführungszahl des Eisens bestünde, wie dies ja auch die Theorie fordert. Ein wesentlich weiteres Herabgehen im Eisengehalt hätte, da die Salzsäure ja wegen ihrer Aufgabe, die Hydrolyse zu verhindern, nicht beliebig vermindert werden konnte, den auf die Ferriionen entfallenden Anteil der Elektrizitätsbeförderung so weit herabgedrückt, daß die Ergebnisse der Versuche zu ungenau geworden wären. Der Gehalt an Eisen in den Lösungen von mittlerer Konzentration lag zwischen 0·48 und 0·425 Grammäquivalenten in 1000 g Lösung. Nur eine einzige Bestimmung wurde bei 0·39 Äquivalenten ausgeführt. Die Stärke der Säure wechselte zwischen 0·06 und 0·31. Endlich wurden noch kleinere Gruppen von Versuchen bei den Konzentrationen 1·17, 1·32 und 1·62 Äquivalenten Eisen in 1000 g und bei Säurestärken von ungefähr 0·6 und 0·23 ausgeführt.

Anfänglich wurde die während des Versuches durch den Apparat geflossene Elektrizitätsmenge durch ein Silbervoltmeter bestimmt. Es zeigte sich aber bald, daß der Gewichtsverlust der Cadmiumanode, der festgestellt werden mußte, um das Gewicht der Anodenflüssigkeit zu ermitteln, in einem bemerkenswert festen Verhältnis zur Menge des nach Angabe des Coulometers anodisch gelösten Cadmiums und somit zur Silbermenge stand. So war in sechs Versuchen bei den verdünntesten Lösungen die gesamte, anodisch und rein chemisch, gelöste Cadmiummenge größer als die anodisch gelöste allein um 8·03, 8·05, 7·34, 6·38, 7·69, 8·81 Hundertteile der Gesamtmenge, im Mittel also um 7·7. Die Abweichungen vom Mittelwert sind jedenfalls kleiner als die durch die unvermeidlichen analytischen Fehler möglicherweise in die Überführungszahlen hineingebrachten. Man konnte also im weiteren Verlauf aus dem Anodenverlust durch Abziehen von 7·7% mit genügender Genauigkeit die rein anodisch in Lösung gegangene Cadmiummenge und damit die Größe *A* ermitteln. Bei der Gruppe der Versuche mit der mittleren Eisenkonzentration ergab sich der Unterschied zwischen Anodenverlust und anodisch gelöster Cadmiummenge zu 15·06, 14·01, 18·4, 15·71,

<sup>1</sup> Vgl. Goodwin. a. a. O. und C. L. Wagner, Monatshefte für Chemie, 34, 95.

15·57, 15·29, 19·19, im Mittel 16·2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Bei den stärksten Eisenlösungen, wo eine noch vermehrte rein chemische Löslichkeit zu erwarten war, wurde dieses vereinfachte Verfahren nicht mehr angewendet, sondern jedesmal das Coulometer eingeschaltet.

Bei allen Versuchen wurde auch die zwischen Anoden- und Kathodenraum befindliche Mittelschicht analysiert und nur die zur Berechnung der Überföhrungszahl verwendet, bei denen sich diese Schicht innerhalb der analytischen Fehlergrenzen als unverändert erwies.

Die Temperatur wurde bei jedem Versuch durch Einstellen des ganzen Apparates in ein großes Wasserbad während seiner Dauer innerhalb weniger Zehntelgrade festgehalten, um Wärmeströmungen im Innern nach Möglichkeit zu verhindern. Dagegen wechselte sie etwas von einem Versuch zum anderen. Weitaus die meisten wurden zwischen 18 und 21° angestellt, doch finden sich auch einige, die bei etwas tieferen Temperaturen, bis 14° oder etwas höheren, bis 23° verliefen. Bei der geringen Temperaturempfindlichkeit der Überföhrungszahlen schien dies ohne Bedenken.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tabellen 1, 2 und 3 niedergelegt, deren einzelne Spalten aus ihren Überschriften ohne weiteres verständlich sind.

Aus den 30 Versuchen der Tabelle 1 ergibt sich der Mittelwert für die Überföhrungszahl des Eisens in saurer Ferrichloridlösung

$$1 - n_2 = 0.384 \pm 0.003$$

bei einer mittleren Konzentration von 0·137 Äquivalenten in 1000 g Lösung. Der mittlere Fehler des Einzelwertes berechnet sich natürlich erheblich größer, nämlich 0·0175.

Der Säuregehalt der Lösungen hat auf die Überföhrungszahl keinen merklichen Einfluß, wie man sieht, wenn man die Versuche mit ähnlichem Säuregehalt in Gruppen zusammenfaßt und in diesen die Mittelwerte bildet. So geben die ersten fünf Versuche mit dem Säuregehalt 0·184 in 1000 g den Mittelwert 0·390, die Versuche 6 bis 10 mit dem etwas höheren Säuregehalt 0·194 den Wert 0·392. Die Gruppe 11 bis 16 mit dem niedrigen Säuregehalt von 0·063 und 0·064 gibt den Mittelwert 0·398, also höher als die ersten Gruppen. Die folgenden Gruppen mit dazwischenliegenden Säuregehalten geben aber nicht etwa dazwischenliegende Mittelwerte, sondern unregelmäßig kleinere: 0·371 in der Gruppe 17 bis 23 mit 0·159 und 0·155 Äquivalenten Säure und 0·376 in der

etwas schwächer sauern Gruppe 24 bis 30. Man sieht daraus, daß diese Mittelwerte kleiner Gruppen zwar noch ziemlich durch die zufälligen Fehler der Einzelbestimmungen beeinflusst sind, aber keinen Gang mit der Säurekonzentration zeigen.

Aus den 22 Versuchen der Tabelle 2 folgt der Mittelwert

$$1-n_2 = 0.359 \pm 0.003$$

für eine mittlere Konzentration des Eisens von 0.444 Äquivalenten in 1000 g Lösung. Der mittlere Fehler des Einzelwertes berechnet sich zu  $\pm 0.014$ . Auch hier zeigt eine nähere Prüfung den Säuregehalt ohne Einfluß auf die Überführungszahl des Eisens.

Von den Versuchen der Tabelle 3 lassen sich die Nummern 1 bis 6, die bei den Konzentrationen 1.165, 1.168, 1.318 und 1.316 angestellt wurden, wohl noch zu dem Mittelwert der Überführungszahl

$$1-n_2 = 0.292 \pm 0.004$$

bei der mittleren Konzentration von 1.242 Äquivalenten Eisen in 1000 g Lösung vereinigen. Die zwei Werte für die Stärken 1.614 und 1.616 bleiben bei der Mittelbildung besser unberücksichtigt, weil die Konzentration doch schon beträchtlich höher ist, als bei den Versuchen 1 bis 6. Es muß auch unentschieden bleiben, ob der etwas höhere Wert bei den Versuchen 7 und 8 der Tabelle 3 nur zufällig ist oder das Anzeichen einer Zunahme der Überführungszahl bei hohen Konzentrationen.

Trägt man die Mittelwerte der Überführungszahlen in ein Koordinatensystem als Funktion der Eisenkonzentration ein, so zeigt sich ein fast vollkommen geradliniger Verlauf der Kurve (vgl. Fig. 1), ganz im Gegensatz zur Abhängigkeit der Überführungszahl des Ferrochlorids von der Stärke der Lösung, wie sie Frau Marinković fand, die in die Figur nochmals zum Vergleich eingetragen ist. Der von Hittorf für die Konzentration 0.705 gefundene Wert ist beträchtlich höher, als sich aus der Kurve ergeben würde.

Tabelle 1.  
 Überführungszahl des Ferrions in  $\text{FeCl}_3$ -Lösung.  
 Konzentration ungefähr 0.14 norm. Fe und wechselnde Mengen  $\text{HCl}$ .

Nummer	Dauer des Versuches in Minuten	Temperatur	Die Lösung enthält vor der Elektrolyse in 100 Teilen Äquivalente			Im Coulometer abgeschlossene Äquivalente	Die Lösung in der Umgebung der Anode nach der Elektrolyse				Die Mittelschicht enthält Cl-Äqui- valente	Überführungszahl des $\frac{\text{Fe} \dots}{3}$
			Cl	Fe	H		wog Gramm	enthält Äquivalente				
							Cl	Fe	H			
1	134	14.0	0.03173	0.01329	0.01844	0.00479	0.01745	0.00664	0.00602	0.295	0.03178	0.414
2	140	17.4	0.03173	0.01329	0.01844	0.00513	0.01721	0.00649	0.00559	0.312	0.03184	0.364
3	152	18.3	0.03173	0.01329	0.01844	0.00539	0.01748	0.00653	0.00556	0.327	0.03168	0.397
4	130	18.5	0.03173	0.01329	0.01844	0.00488	0.01785	0.00678	0.00619	0.298	0.03177	0.375
5	120	19.2	0.03173	0.01329	0.01844	0.00448	0.01705	0.00649	0.00608	0.274	0.03165	0.400
6	203	15.0	0.03309	0.01366	0.01943	0.00601	0.01897	0.00705	0.00591	0.366	0.03302	0.400
7	185	16.2	0.03309	0.01366	0.01943	0.00564	0.01902	0.00713	0.00625	0.343	0.03304	0.383
8	160	15.5	0.03309	0.01366	0.01943	0.00488	0.01757	0.00664	0.00605	0.297	0.03300	0.373
9	175	17.2	0.03309	0.01366	0.01943	0.00559	0.01787	0.00666	0.00562	0.340	0.03306	0.414
10	187	16.5	0.03309	0.01366	0.01943	0.00582	0.01840	0.00682	0.00576	0.354	0.03299	0.388

11	263	20·0	0·01994	0·01362	0·00632	0·00399	52·277	0·01150	0·00664	0·00087	0·243	0·01995	0·404
12	265	20·8	0·01994	0·01362	0·00632	0·00386	51·412	0·01135	0·00647	0·00102	0·235	0·01992	0·413
13	252	21·6	0·02020	0·01375	0·00645	0·00379	50·131	0·01118	0·00640	0·00099	0·231	0·02019	0·414
14	253	21·2	0·02020	0·01375	0·00645	0·00399	51·233	0·01143	0·00663	0·00081	0·243	0·02018	0·376
15	241	20·5	0·02020	0·01375	0·00645	0·00374	51·468	0·01143	0·00661	0·00108	0·228	0·02016	0·398
16	246	20·5	0·02020	0·01375	0·00645	0·00374	50·896	0·01129	0·00659	0·00096	0·227	0·02019	0·381
17	230	19·5	0·02960	0·01374	0·01586	0·00619	53·857	0·01729	0·00697	0·00413	0·377	0·02954	0·370
18	220	17·6	0·02960	0·01374	0·01586	0·00569	53·664	0·01715	0·00699	0·00447	0·347	0·02960	0·366
19	233	18·5	0·02960	0·01374	0·01586	0·00618	53·137	0·01708	0·00688	0·00402	0·376	0·02953	0·364
20	227	18·8	0·02960	0·01374	0·01586	0·00593	54·901	0·01756	0·00715	0·00448	0·361	0·02959	0·358
21	235	17·0	0·02917	0·01365	0·01552	0·00550	56·020	0·01758	0·00725	0·00483	0·335	0·02915	0·372
22	249	16·2	0·02917	0·01365	0·01552	0·00596	56·374	0·01776	0·00725	0·00455	0·363	0·02908	0·386
23	225	16·2	0·02917	0·01365	0·01552	0·00537	52·527	0·01652	0·00680	0·00435	0·313	0·02914	0·381
24	287	20·7	0·02659	0·01369	0·01290	0·00644	54·839	0·01611	0·00701	0·00266	0·392	0·02654	0·361
25	242	22·5	0·02700	0·01392	0·01308	0·00594	52·321	0·01547	0·00683	0·00270	0·362	0·02692	0·381
26	240	23·3	0·02700	0·01392	0·01308	0·00607	51·743	0·01540	0·00669	0·00264	0·369	0·02692	0·375
27	—	23·3	0·02684	0·01393	0·01291	0·00525	51·430	0·01498	0·00675	0·00298	0·320	0·02689	0·398
28	223	22·4	0·02684	0·01393	0·01291	0·00555	52·148	0·01529	0·00683	0·00291	0·338	0·02681	0·366
29	243	20·8	0·02684	0·01393	0·01291	0·00566	51·048	0·01504	0·00667	0·00271	0·345	0·02677	0·361
30	236	20·3	0·02684	0·01393	0·01291	0·00559	50·612	0·01490	0·00657	0·00274	0·340	0·02676	0·387

Tabelle 2.  
Überführungszahl des Ferrions in  $\text{FeCl}_3$ -Lösung.

Konzentration ungefähr 0·44 norm. Fe und wechselnde Mengen HCl.

Nummer	Dauer des Versuches in Minuten	Temperatur	Die Lösung enthält vor der Elektrolyse in 100 Teilen Äquivalente			Im Coulometer abgeschickene Äquivalente	Die Lösung in der Umgebung der Anode nach der Elektrolyse					Die Mittelschicht enthält Cl-Äqui- valente	Überführungszahl des Fe...
			Cl	Fe	H		wog Gramm	enthält Äquivalente		enthält gelöstes Cd in Gramm			
							Cl	Fe	H				
1	191	17·2	0·07915	0·04809	0·03106	0·01174	54·587	0·04556	0·02488	0·00894	0·777	0·07911	0·384
2	208	17·5	0·07915	0·04809	0·03106	0·01287	58·504	0·04911	0·02665	0·00979	0·828	0·07908	0·343
3	199	19·3	0·07915	0·04809	0·03106	0·01175	56·263	0·04717	0·02565	0·00977	0·783	0·07922	0·342
4	183	20·7	0·07915	0·04809	0·03106	0·01203	54·121	0·04548	0·02451	0·00894	0·789	0·07896	0·366
5	155	20·5	0·07915	0·04809	0·03106	0·00841	55·278	0·04560	0·02559	0·01160	0·585	0·07909	0·339
6	316	21·3	0·04913	0·03921	0·00992	0·00833	51·387	0·02801	0·01865	0·00103	0·558	0·04896	0·353
7	—	21·3	0·05201	0·04240	0·00961	0·00893	52·007	0·02998	0·02031	0·00074	0·599	0·05188	0·371

8	382	20·7	0·05201	0·04240	0·00961	0·00847	53·100	0·03043	0·02088	0·00108	0·568	0·05200	0·371
9	330	20·6	0·05201	0·04240	0·00961	0·00854	55·075	0·03145	0·02168	0·00123	0·573	0·05184	0·371
10	244	20·0	0·05942	0·04470	0·01472	0·00751	51·737	0·03291	0·02189	0·00351	0·504	0·05936	0·363
11	250	21·0	0·05942	0·04470	0·01472	0·00788	51·752	0·03315	0·02177	0·00350	0·529	0·05930	0·356
12	273	20·5	0·05942	0·04470	0·01472	0·00881	54·787	0·03527	0·02299	0·00347	0·590	0·05936	0·350
13	290	20·6	0·05942	0·04470	0·01472	0·00915	51·298	0·03330	0·02138	0·00277	0·613	0·05932	0·349
14	292	20·0	0·05942	0·04470	0·01472	0·00921	52·286	0·03386	0·02182	0·00283	0·622	0·05926	0·352
15	264	19·2	0·05942	0·04470	0·01472	0·00802	52·209	0·03344	0·02204	0·00338	0·532	0·05938	0·347
16	274	19·2	0·04819	0·04236	0·00583	0·00655	51·606	0·02720	0·02045	0·00020	0·439	0·04822	0·374
17	300	16·3	0·04813	0·04243	0·00570	0·00667	52·960	0·02787	0·02099	0·00021	0·447	0·04817	0·379
18	344	17·0	0·04813	0·04243	0·00570	0·00733	52·901	0·02820	0·02084	0·00003	0·492	0·04809	0·359
19	202	21·3	0·06442	0·04372	0·02070	0·00824	51·056	0·03497	0·02109	0·00564	0·552	0·06442	0·382
20	250	16·8	0·06442	0·04372	0·02070	0·00883	51·705	0·03567	0·02132	0·00552	0·592	0·06426	0·352
21	240	15·0	0·06442	0·04372	0·02070	0·00859	51·492	0·03548	0·02130	0·00559	0·576	0·06420	0·345
22	220	19·6	0·06442	0·04352	0·02090	0·00824	51·574	0·03548	0·02123	0·00601	0·553	0·06436	0·348

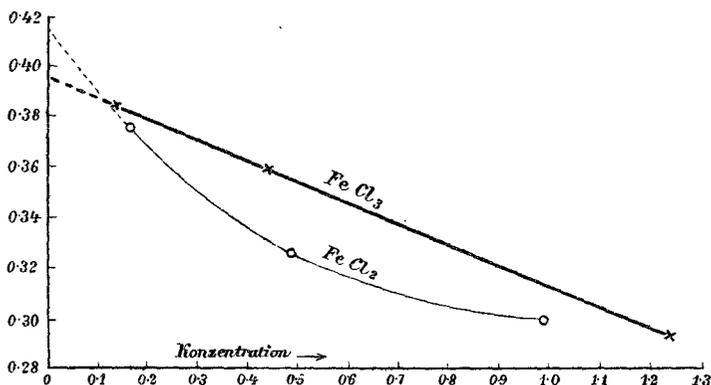
Tabelle 3.  
**Überführungszahl des Ferritons in FeCl<sub>3</sub>-Lösung.**

Höhere Konzentration an Fe, wechselnde Mengen HCl.

Nummer	Dauer des Versuches in Minuten	Temperatur	Die Lösung enthält vor der Elektrolyse in 100 Teilen Äquivalente			km Coulometer abgeschickene Äquivalente	Die Lösung in der Umgebung der Anode nach der Elektrolyse				Die Mittelschicht enthält Cl-Äquit- valente	Überführungszahl des Fe... des 3	
			Cl	Fe	H		wog Gramm	enthält Äquivalente					enthält gelöstes Cd in Gramm
							Cl	Fe	H				
1	103	21·6	0·17501	0·11650	0·05851	0·01062	34·899	0·06287	0·03882	0·01343	0·748	0·17493	0·298
2	116	15·0	0·17537	0·11683	0·05854	0·01039	33·909	0·06118	0·03782	0·01297	0·767	0·17495	0·282
3	100	15·0	0·17537	0·11683	0·05854	0·01029	33·514	0·06044	0·03742	0·01273	0·739	0·17540	0·288
4	101	17·0	0·18187	0·13184	0·05003	0·01030	33·070	0·06210	0·04152	0·01028	0·755	0·18180	0·284
5	210	19·5	0·19193	0·13156	0·06037	0·01566	47·019	0·09247	0·02863	0·01818	1·272	0·19210	0·302
6	277	17·0	0·19188	0·13160	0·06028	0·01965	48·292	0·09566	0·05976	0·01625	1·452	0·19150	0·299
7	237	16·7	0·18392	0·16141	0·02251	0·01127	46·880	0·08928	0·07188	0·00613	1·025	0·18363	0·301
8	272	21·7	0·18397	0·16164	0·02233	0·01242	45·177	0·06845	0·06871	0·00532	1·143	0·18390	0·313

Extrapoliert man die Linie auf die Konzentration Null, auf unendliche Verdünnung, so ergibt sich angenähert der Wert 0,396 als Überführungszahl.

Daß eine solche Extrapolation statthaft sei, ist keineswegs selbstverständlich, wenn man bedenkt, daß das Eisenchlorid jedenfalls stufenweise Dissoziation zeigt und die höheren Stufen erst bei größeren Verdünnungen ausschlaggebend auftreten werden. Auch Komplexbildung kann sich, wenigstens bei stärkeren Lösungen, noch störend geltend machen, bei verdünnteren allmählich verschwinden, so daß dadurch der Verlauf der Überführungszahlkonzentrationskurve beeinflusst würde. Jedoch bieten die wenigen zwei- und einwertigen Elektrolyte — drei- und einwertige sind noch nicht untersucht —, deren Überführungszahl bis zu höheren Verdünnungen hinauf bestimmt wurde, obwohl auch bei ihnen stufenweise Dissoziation anzunehmen ist und manchmal auch Komplexbildung in Betracht kommt, doch im Gebiet der höheren



Verdünnungen im allgemeinen keine Überraschungen im Verlauf der Überführungskonzentrationskurve. Es sei an den Verlauf der Überführungszahl des  $\text{CdJ}_2$ , des  $\text{CdCl}_2$ , des  $\text{CaCl}_2$  mit der Verdünnung erinnert, die herab zu  $\frac{1}{100}$  normalen und teilweise noch schwächeren Lösungen untersucht sind. Eine wirkliche Unregelmäßigkeit im Verlauf der Überführungszahlkonzentrationskurve, auf die auch Kohlrausch<sup>1</sup> hinwies, fand sich früher bei Schwefelsäure nach den Messungen von Huybrecht.<sup>2</sup> Sie dürfte aber durch die Arbeit von Knothe<sup>3</sup> beseitigt sein. Auch bei  $\text{BaCl}_2$  ist der Verlauf bei höherer Verdünnung etwas anders, als man aus den Messungen bei mittlerer Konzentration etwa extrapolieren würde. Doch fragt es sich, ob hier schon genügend genaue Bestimmungen vorliegen. Beim Versuch, die Werte in ein Koordinatensystem einzutragen, fällt auf, daß von verschiedenen Forschern

<sup>1</sup> Zeitschr. für Elektrochemie, 13, 341 (1907).

<sup>2</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 58, 641.

<sup>3</sup> Diss. Greifswald, (1910).

für ziemlich naheliegende Konzentrationen stark abweichende Überführungszahlen gefunden wurden.

Man wird also auch in unserem Fall die graphische Extrapolation auf die Konzentration Null als erste Annäherung bis auf weiteres gelten lassen können. Dann kann aber aus der Überführungszahl  $1-n_2$  bei unendlicher Verdünnung nach der Formel

$$1-n_2 = \frac{u}{u+v}$$

die Beweglichkeit  $u$  des Kations berechnet werden, wenn man für  $v$  die Beweglichkeit des Chlorions bei unendlicher Verdünnung und  $18^\circ = 65.5$  nach Kohlrausch einsetzt. Es ergibt sich so, ebenfalls für  $18^\circ$  gültig,  $u = 43$ . (Unterläßt man die Extrapolation und verwendet den Wert der Überführungszahl  $0.384$  bei der verdünntesten untersuchten Lösung unter der unwahrscheinlichen Annahme, daß damit der Grenzwert schon erreicht sei, so würde  $u = 39$  herauskommen.)

Über die Beweglichkeit anderer dreiwertiger anorganischer Kationen gibt Bredig in seiner großen Arbeit<sup>1</sup> die aus Leitfähigkeitsmessungen Walden's sowie Werner's und Miolati's berechneten, aber für  $25^\circ$  gültigen Zahlen  $Al = 42.2$ ,  $Cr = 61$ , Luteokobalt =  $77$ , Roseokobalt =  $73$ , Tetraminroseokobalt =  $70$ . Von diesen ist der Wert für Aluminium deutlich kleiner als der für Ferriion gefundene, wenn man bedenkt, daß der Temperaturkoeffizient der Beweglichkeiten kaum wesentlich kleiner als  $2.5\%$  sein dürfte, so daß also ungefähr ein Sechstel des Wertes noch abzuziehen wäre, um ihn auf  $18^\circ$  umzurechnen. Die Werte für Chrom und die komplexen Kobaltkationen sind dagegen auch nach Berücksichtigung des Temperaturunterschiedes auffallend höher. Es bestehen aber hier mehrere Möglichkeiten, Hydrolyse, teilweiser Zerfall der Komplexe, welche eine höhere Beweglichkeit vortäuschen können, so daß die Vergleichbarkeit der Zahlen nicht sicher feststeht.

Vergleicht man die Beweglichkeit des Ferriions mit der von Frau Marinković gefundenen der Ferrostufe =  $46$  bei unendlicher Verdünnung (und  $39$  bei  $0.17$  Äquivalenten in  $1000\text{ g}$  Lösung), so zeigt sich, daß sie trotz der im Verhältnis  $3:2$  größeren Ladung zum mindesten nicht größer, nach dem Ergebnis der Rechnung mit den extrapolierten

<sup>1</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, *13*, 237 (1894).

Werten sogar kleiner als diese ist. Dieses Zahlenverhältnis zwischen den Beweglichkeitswerten der beiden »isomeren« Ionen Ferri- und Ferroisen scheint zu dem Satz zu leiten, daß die Beweglichkeit eines höherwertigen Kations nicht größer (sondern eher kleiner) ist als die eines ähnlichen (oder isomeren) von geringerer Wertigkeit.

Im Gegensatz dazu fand W. Pauli<sup>1</sup> für mehrwertige Proteinkationen ein Anwachsen der Beweglichkeit mit zunehmender Wertigkeit und aus Bredig's<sup>2</sup> Zusammenstellung ergibt sich für Anionen ebenfalls mehrfach eine Zunahme der Beweglichkeit beim Übergang von drei- zu ähnlichen vierwertigen, z. B.  $\text{Fe}(\text{CN})_6''' = 89\cdot6$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6'''' = 90\cdot3$ , Pyridintricarbonsäure (1 : 2 : 3) = 70·4, Pyridintetracarbonsäure = 80·5.

Vor kurzem hat v. Hevesy<sup>3</sup> ganz allgemein die Theorie aufgestellt, daß — von den Ausnahmen Wasserstoffion (und vielleicht Hydroxylion) abgesehen — alle elektrisch geladenen Teilchen, also insbesondere alle elektrolytischen Ionen annähernd gleich beweglich sind, weil »das Verhältnis  $\frac{E}{R}$ , Ladung zu Teilchenradius, annähernd konstant ist«. »Ein zweiwertiges Ion hat einen zweimal so großen Durchmesser als ein einwertiges usw.« Dieser Volumausgleich wird nach von Hevesy durch die Mitwirkung des Lösungsmittels hervorgerufen, also bei Wasser durch die Hydratation der Ionen. Die infolge der Ladungsvermehrung theoretisch zu erwartende Erhöhung der Beweglichkeit im Potentialgefälle beim Übergang in eine höhere Valenz — also Ladungsstufe — wird demnach durch die gleichzeitig eintretende Vergrößerung des Ions infolge stärkerer Hydratation verhindert.

Wenn man dabei nicht an eine genaue, sondern nur angenäherte Ausgleichung denkt, so würde das Ergebnis der Überführungsversuche von Frau Marinković und mir dieser Theorie wohl als Stütze dienen können. Denn in den größeren Verdünnungen — und bei diesen kann doch erst die Beweglichkeit annähernd rein zum Ausdruck kommen — ist die Beweglichkeit des Ferriions nicht größer, sondern etwas

<sup>1</sup> Österr. Chemikerzeitung (1914), 12 (Referat).

<sup>2</sup> A. a. O.

<sup>3</sup> Jahrb. für Rad. u. Elektron., 11, 419 (1914).

kleiner als die des Ferroions. Auch die Zahlen Bredig's sind nicht in vollem Widerspruch mit der Theorie v. Hevesy's, da die Beweglichkeitserhöhung, die sie andeuten, der Ladungsvergrößerung auch nicht annähernd proportional ist, sondern sehr viel kleiner.

Somit erhebt sich die Frage nach der Größe der Hydratation der Ionen. Buchböck<sup>1</sup> und Washburn<sup>2</sup> haben durch Überführungsversuche in Gegenwart eines indifferenten Stoffes gezeigt, daß eine solche Hydratation tatsächlich besteht und daß die beiden Ionen, in die ein Salz zerfällt, eine sehr verschiedene Anzahl von Wassermolekülen binden können und mit sich führen, deren absolute Bestimmung aber zunächst nicht eindeutig möglich war. Der Einfluß dieser Hydratation auf die nach Hittorf bestimmte Überföhrungszahl ist aber nur bei höheren Konzentrationen erheblich, tritt jedoch in verdünnteren Lösungen mehr und mehr zurück, so daß endlich die Hittorf'sche Überföhrungszahl sich von der wahren nicht mehr merklich unterscheidet. Nur wenig später als Washburn haben Riesenfeld und Reinhold<sup>3</sup> eine Formel angegeben, die es zunächst ermöglicht, aus der Änderung der Hittorf'schen Überföhrungszahl mit der Konzentration die bei der Elektrolyse eines Salzes infolge der verschieden starken Hydratation der beiden Ionenarten übergeföhrte Anzahl von Wassermolen zu berechnen, die von ihnen so genannte Überföhrungszahl des Wassers mit dem Salz. Bezeichnet man mit  $n_a$  die Hittorf'sche Überföhrungszahl des Anions des untersuchten Salzes bei einer bestimmten Konzentration, mit  $w_a$  dagegen dessen wahre, von der Hydratation unbeeinflusste Überföhrungszahl, die als übereinstimmend mit der bei unendlicher Verdünnung angenommen wird, und mit  $a$  die Anzahl Mole Wasser, die ein Äquivalent des Salzes gelöst enthalten, so ist nach Riesenfeld

$$x = (w_a - n_a) \cdot a. \quad (4)$$

<sup>1</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 55, 564.

<sup>2</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 66, 513 (1909).

<sup>3</sup> Zeitschr. für phys. Chemie., 66, 672 (1909) und Zeitschr. für Elektrochemie, 15, 654 (1909).

Für die verdünnteste der oben untersuchten Eisenlösungen ist  $a = 402.5$ . Die Überführungszahl des Anions ist für diese Lösung  $n_a = 1 - 0.384 = 0.616$ ,  $w_a$  durch Extrapolation gefunden  $= 0.604$ . Daher ist

$$x = (0.604 - 0.616) \cdot 402.5 = -4.83.$$

Für die mit einem Äquivalent des Anions, beziehungsweise Kations verbundene Anzahl von Wassermolen  $A$  und  $K$  leitet Riesenfeld die Formeln ab:

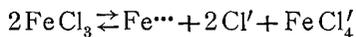
$$A = \frac{u^2}{v(u-v)} \cdot x \quad \text{und} \quad K = \frac{v^2}{u(u-v)} \cdot x, \quad (5)$$

worin  $x$  die Überführungszahl des Wassers im oben angegebenen Sinn ist und  $u = 43$  die Beweglichkeit des Kations,  $v = 65.5$  die des Anions bei unendlicher Verdünnung. Die Ausführung der Rechnung gibt  $A = 6$  und  $K = 21.4$ . Ein Äquivalent des Chloranions führt bei der Konzentration des Elektrolyten von  $0.137$  Äquivalenten in  $1000\text{ g}$  Lösung  $6$  Mole Wasser mit sich, ein Äquivalent des Ferrikations  $21.4$ , abgerundet  $21$  Mole.

Nun sollte man erwarten, daß die Hydratation eines bestimmten Ions zwar von der Konzentration der Lösung, der Temperatur und anderen Umständen abhängt, nicht aber von der Natur des anderen Ions, daß also z. B. das Chlorion in allen Chloriden bei hinreichender Verdünnung dieselbe Hydratation zeigt. In der Tat finden Riesenfeld und Reinhold für  $\text{Cl}'$  Hydratationswerte, die um  $21$  schwanken. Verglichen mit dieser Zahl ist der Wert  $6$ , der sich aus den Überführungszahlen des Eisenchlorids berechnet, auffallend klein. Auch die Hydratation des Ferrions ist klein gegenüber den Werten, die Riesenfeld und Reinhold für einige zweiwertige Kationen (natürlich gültig für starke Verdünnungen) angeben, z. B. für  $\frac{1}{2}\text{Cu}''$   $55$ , für  $\frac{1}{2}\text{Cd}$   $57$  Mole, und auch klein gegenüber der von Frau Marinković nach der Formel von Riesenfeld zu  $60$  Molen berechneten des Ferroions. Nach v. Hevesy's Theorie müßte man aber für das Ferrion eine größere Hydratation erwarten, als das Ferroion besitzt.

Diese Zwiespältigkeiten lassen sich einstweilen nicht befriedigend aufklären. Ein Grund für die geringer gefundene Hydratation könnte darin liegen, daß die Bestimmung der Überführungszahlen in Gegenwart von Salzsäure erfolgte, deren Chlorion und deren undissoziierte Moleküle ebenfalls Wasser zur Hydratation beanspruchen (das Wasserstoffion ist nach Riesenfeld nicht hydratisiert) und so nach dem Massenwirkungsgesetz die für die Ionen des Eisenchlorids verfügbare Menge schmälern.

In der gleichen Richtung würde es wirken, wenn die Dissoziation etwa nach:



teilweise zu komplexen Anionen führte, was nach Drucker<sup>1</sup> z. B. bei  $\text{BaCl}_2$  noch in ziemlichen Verdünnungen in merklichem Umfang der Fall ist.

### Zusammenfassung.

1. Die Hittorf'sche Überführungszahl des Eisens in Ferrichloridlösung wurde bei drei Konzentrationen, und zwar immer in Gegenwart von Salzsäure bestimmt, um die Hydrolyse zurückzudrängen. Die gefundenen Mittelwerte sind:

Konzentration	$1-n_2$	$n_2$	Zahl der Versuche
1·242	$0\cdot292 \pm 0\cdot004$	0·708	6
0·444	$0\cdot359 \pm 0\cdot003$	0·641	22
0·137	$0\cdot384 \pm 0\cdot003$	0·616	30
Extrapoliert 0	0·396	0·604	

2. Aus diesen Versuchsergebnissen werden dann noch einige theoretische Folgerungen gezogen:

Unter Benutzung des extrapolierten Wertes der Überführungszahl läßt sich die Beweglichkeit des Ferriions bei 18° zu 43 schätzen, etwas kleiner als die von Frau Marinković zu ungefähr 46 gefundene des Ferroions. Dieses Verhältnis der Beweglichkeiten ordnet sich der Theorie von Hevesy's unter.

<sup>1</sup> Zeitschr. für Elektrochemie, 19, 608 (1913).

Die nach den Formeln von Riesenfeld berechnete Hydratation des  $\text{Fe}^{+++}$  wird aber nicht größer, sondern kleiner gefunden als die des  $\text{Fe}^{++}$ . Es muß also entweder die Hydratation nicht allein ausschlaggebend für die Beweglichkeit sein oder die experimentellen Grundlagen reichen in diesem Falle wegen des Vorhandenseins der Salzsäure oder wegen verwickelterer Dissoziationsverhältnisse für ihre einwandfreie Berechnung nicht aus.

**Anmerkung bei der Korrektur zu p. 765:** Wegscheider hat, worauf er mich freundlichst aufmerksam machte, in seiner Abhandlung »Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren« (Mon., 23, 607 [1902]) aus den Bredig'schen Zahlen für organische Anionen gleicher Atomzahl die Regel abgeleitet, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten beim Übergang von ein- zu zwei- usw. -wertigen Ionen im Mittel im Verhältnis 1 : 1·78 : 2·42 : 2·86 : 3·43 wachsen statt im Verhältnis 1 : 2 : 3 : 4 : 5, wie es die Proportionalität mit der Ladungszahl erforderte. »Die Abweichung von der Proportionalität ist umso größer, je größer die Wertigkeit des Ions ist. Das steht in gutem Einklang mit der Vermutung, daß bei Vermehrung der Ladung das Volum der Ionen wächst.«

---