

Theorie der Ionenlehre.

183. Dissoziation von Salzen, Säuren und Basen in wässriger Lösung. Bestimmt man das Molekulargewicht gelöster Salze, Basen oder Säuren mit Wasser als Lösungsmittel, so findet man einen niedrigeren Wert als das aus der chemischen Formel abgeleitete kleinste Molekulargewicht. Das Molekulargewicht dieser in Wasser gelösten Körper verringert sich entsprechend der zunehmenden Verdünnung der benutzten Lösungen, um mehr oder weniger rasch einen Grenzwert $\frac{m}{n}$

zu erreichen. Bezeichnet man mit m das theoretische Molekulargewicht, so beträgt der Grenzwert für $n = 2$ für die einbasischen Säuren, die Basen des Typus MOH , Salze der Form M^rR^r , 3 für die zweibasischen Säuren H_2R^{II} , Basen des Typus $\text{M}^{II}(\text{OH})_2$, Salze der Formel $\text{M}^{2r}\text{R}_2^r$ und $\text{M}_2^r\text{R}^{2r}$ (r ist die Zahl, die die Valenz der Gruppe M oder R angibt).

Dieser Grenzwert wird bei verhältnismäßig schwacher Verdünnung für die meisten Salze, starken Säuren und Basen erreicht; hingegen weicht der osmotische Druck wenig von seinem theoretischen Wert für schwache Säuren und Basen ab, selbst bei starker Verdünnung.

Wird das Molekulargewicht n mal kleiner, so muß natürlich die Zahl der Moleküle n mal größer werden. Die Erscheinung ist also ein Fall der Dissoziation der Moleküle in einfachere Teile. Man kommt so zu der Annahme, daß beispielsweise das Molekül HCl sich dissoziiert, was nur dann möglich ist, wenn es in ein Atom Wasserstoff und ein Atom Chlor zerfällt. Diese Hypothese wurde 1887 von Arrhenius ausgesprochen, der sie auf Überlegungen stützte, die dem Studium der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen entstammten.

184. Man weiß, daß reines Wasser den Strom nicht leitet. Damit dies eintritt, muß man darin ein Salz, eine Säure oder eine Basis auflösen, also gerade einen solchen Körper, der in wässriger Lösung ein zu kleines Molekulargewicht gibt. Diese elektrische Leitfähigkeit hängt mit der Zerlegung gelöster Körper zusammen, deren Bestandteile an den Elektroden erscheinen. Die Metalle am negativen Pole, die negativen Radikale, mit denen sie vereinigt sind, am positiven Pol.

Als Ionen bezeichnet man die Produkte der Zerlegung eines Elektrolyten; das positive Ion, das zur Kathode wandert, ist das Kation, das negative, das zur Anode wandert, das Anion.

Da kein Stromdurchgang stattfindet, ohne daß Metall an der Kathode, negatives Radikal an der Anode frei wird, muß man daraus schließen, daß die Ionen die Träger der durch den Durchgang des Stromes in Bewegung gesetzten Elektrizität sind, wobei das Kation mit positiver, das Anion mit einer gleichen Menge negativer Elektrizität beladen wird. Die Ladungen beider Ionen müssen notgedrungenweise gleich sein, denn wenn man die Elektroden aus dem Voltameter entfernt, findet man die Elektrolyte in neutralem Zustande.

Läßt man Ströme gleicher Stärke durch Lösungen verschiedener Salze hindurchgehen, so findet man, daß die zersetzten Mengen der verschiedenen Verbindungen äquivalent sind (Gesetz von Faraday). So zersetzt ein Strom von 95,77 Ampere 0,00894 g Wasser in der Sekunde, wobei 0,001 g Wasserstoff am negativen, 0,00794 g Sauerstoff am positiven Pole frei werden. Derselbe Strom zersetzt in der gleichen Zeit 0,03618 g Chlorwasserstoff, 0,08034 g Bromwasserstoff, 0,127 g Jodwasserstoff, d. h. Mengen, die ebenso viele Gewichtsteile Wasserstoff enthalten (0,001 g). Daraus schließt man, daß 0,03518 g Chlor, 0,07934 g Brom, 0,126 g Jod, 0,00794 g Sauerstoff usw. die gleichen Mengen negativer Elektrizität befördern. Diese Mengen verhalten sich zueinander wie die chemischen Äquivalente dieser Elemente.

Ebenso bringt der Strom, der 1 g Wasserstoff am negativen Pol frei macht, auch 23 g Natrium, 32 g Kupfer, 31 g Zink, 9 g Aluminium dorthin, also wieder äquivalente Mengen.

Ein Grammatom Wasserstoff befördert 95 770 Coulombs positiver Elektrizität; dasselbe gilt also für ein Grammatom Natrium, ein halbes Grammatom Kupfer oder Zink, $\frac{1}{3}$ Grammatom Aluminium. Ein Grammatom Chlor, Brom, Jod, $\frac{1}{2}$ Grammatom Sauerstoff usw. befördern 95 770 negative Coulombs. Handelt es sich um einen zusammengesetzten salzbildenden Rest, so beobachtet man, daß die durch ein Grammäquivalent beförderte Elektrizitätsmenge auch 95 770 Coulombs beträgt. Diese negative Elektrizitätsmenge wird beispielsweise durch 83 g ClO_3 , 62 g NO_3 , $\frac{9,6}{2}$ g SO_4 , $\frac{9,5}{3}$ g PO_4 befördert.

Die elektrische Ladung eines Atoms oder eines Gramm-Radikals ist also gleich $n \times 95770$ Coulombs, wenn n seine Valenz angibt. Kann ein Atom mit verschiedener Wertigkeit in Erscheinung treten, so nimmt es auch verschiedene elektrische Ladungen an. So kann das Eisen zwei- (Ferro) oder dreiwertig (Ferri) sein. Ein Atom Ferro ladet sich mit 95770×2 , ein Atom Ferri mit 95770×3 Coulombs. Diese konstante durch ein Grammäquivalent gebundene Elektrizitätsmenge bezeichnet man mit dem Namen Farad.

Unter elektrochemischem Äquivalent versteht man die Gewichtsmenge eines Elementes oder Radikals, die dieselbe Ladung enthält wie die Gewichtseinheit des Wasserstoffs (ohne Berücksichtigung des Vorzeichens). Es fällt mit dem chemischen Äquivalent zusammen.

185. Hypothese von Grotthus. Grotthus erklärte die Erscheinung der Elektrolyse so, daß er annahm, die Moleküle eines Elektrolyten seien vor dem Durchgang des Stroms elektrisch neutral, wobei das Metall elektropositiv, der salzbildende Rest elektronegativ sei. Die

elektrischen Ladungen beider Bestandteile seien gleich. Das Eintauchen der Elektrode richtet zuerst die Moleküle derart, daß die positiven Atome sich nach der Kathode, die negativen nach der Anode wenden. So entstehen molekulare Reihen, deren äußerstes negatives Ende nach der Anode zu, das äußerste positive Ende nach der Kathode gerichtet ist (Fig. 34). Die positive Ladung der Anode zieht darauf das negative Atom des ersten Moleküls an. Am positiven Ende der Reihen wird das positive Atom durch die negative Elektrode angezogen, die seine Ladung neutralisiert und es so frei werden läßt. So entsteht eine neue Kette, die auf der Kathodenseite mit einem

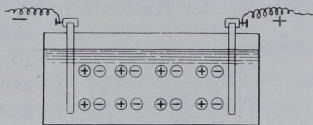


Fig. 34.

negativen Atom oder Radical, an der Anodenseite mit einem positiven Atom endigt (II).

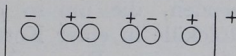


Fig. 34 a, II.

Diese Kette erleidet nun eine Umformung; das positive freie Atom verbindet sich mit dem negativen Radical des benachbarten Moleküls, und so fort, so daß eine neue Molekülreihe (III) entsteht, die ein Molekül weniger als die ursprüngliche enthält. In dieser neuen Molekülreihe geht nun weiter eine Richtung der Atome

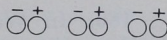


Fig. 34 a, III.

eines jeden Moleküls nach den Elektroden entgegengesetzten Vorzeichens vor sich (IV), und die Elektrolyse geht in der eben beschriebenen Weise weiter.

Fließt ein Strom durch einen Elektrolyten hindurch und setzt dabei an den Elektroden die Zerlegungsprodukte in Freiheit, so wird natürlich eine Menge elektrische Energie verbraucht, die gleich ist der chemischen Energie, die den Zerlegungsprodukten zurückerstattet wird. Diese Arbeit geht an den Elektroden vor sich; sie wird gemessen durch die Differenz des Potentials zwischen den Elektrolyten und der mit den Zersetzungsprodukten bedeckten Elektrode (siehe später).

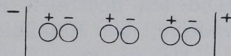


Fig. 34 a, IV.

Eine zweite Ursache von Arbeitsaufwand wird durch den Widerstand der Elektrolyte verursacht; sie zeigt sich als Joulesche Wärme (Effekt), als Temperaturerhöhung der leitenden Flüssigkeit. Man kann sie unter eine gegebene Grenze verringern, indem man die Dicke der leitenden Flüssigkeitssäule verringert und die Oberfläche der Elektrode geeignet vergrößert.

Nimmt man die Elektrolyse so vor, daß man Elektroden benutzt, die aus demselben Metall bestehen wie das positive Ion der Elektrolyten, so ist keine chemische Energie zu ersetzen, da der Elektrolyt sich ständig an der Anode wiederbildet. Unter diesen Umständen kann man einen Strom durch den Elektrolyten hindurchgehen lassen mit Hilfe eines beliebig kleinen Potentialgefälles; dadurch wird die Hypothese von Grotthus wiederlegt. Sie erklärt sehr wohl die Beförderung der elektrischen Ladungen von der Anode zur Kathode durch die Ionen, aber sie fordert, daß der Durchgang des Stromes außer der Arbeitsmenge, die der Jouleschen Wärme entspricht, auch noch eine

bestimmte Energiemenge verbraucht, damit die Ionen zweier benachbarter Moleküle in den Stand gelangen, sich zu vereinigen.

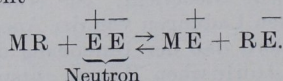
Betrachtet man beispielsweise zwei Moleküle M_1R_1 , M_2R_2 (Fig. 35), wobei M_1 der Kathode nahe ist, so müßte, damit R_1 sich mit M_2 vereinigen kann, die Anziehungskraft von M_2 zu R_2 überwunden werden. Diese ist stärker als die von M_1 auf R_2 ausgeübte, da die Entfernung M_2R_1 größer ist als M_2R_2 . Die Bildung des Moleküls M_2R_1 kann also nur vermittels einer unterstützenden Kraft vor sich gehen. Man muß folglich eine elektromotorische Kraft bestimmter Größe verwenden,

die um so größer sein muß, je größer die die einzelnen Moleküle in einer Kette trennende Entfernung, also je verdünnter die Lösung ist. Dem widerspricht aber die Erfahrung. Die zur gegenseitigen Trennung der Ionen nötige Arbeit ist also gleich Null; also müssen sie unabhängig sein, bevor die Elektrolyse beginnt. Dieses Prinzip bildet die Grundlage der Hypothese von Arrhenius.

186. In Wasser gelöste Elektrolyte dissoziieren sich mehr oder weniger vollständig in Metall und salzbildenden Rest (wobei OH als solcher betrachtet wird); zu gleicher Zeit verbinden sich die beiden Dissoziationsprodukte mit gleich großen elektrischen Ladungen, aber entgegengesetzten Zeichen, die von der Zerlegung der im Innern vorhandenen neutralen Elektrizität herrühren. Das Metall bindet die positive, das Metalloid die negative Elektrizität.

Das Studium der Erscheinungen, die mit Elektrizität geladene Gase darbieten, ein Studium, das über den Rahmen dieses Buches hinausführt, hat zu der Annahme geführt, daß die Elektrizität eine Größe ist, welche keiner stetigen Variationen fähig ist, und daß ihre Zusammensetzung der der Materie gleich ist. Ebenso wie nach der Atomtheorie diese aus einem Aggregat von Molekülen begrenzter Dimension besteht, die durch Vereinigung einander anziehender Atome entstanden sind, ebenso nimmt die zurzeit als wahrscheinlichste geschätzte Hypothese über die Natur der Elektrizität an, daß sie aus elektrischen Partikelchen besteht, negativen oder positiven, von unveränderlicher Dimension, den Elektronen. Diese Elektronen besitzen ebenso wie die materiellen Atome eine gewisse Anziehungsfähigkeit, durch gegenseitige Verbindung bilden ein positives und negatives Elektron ein neutrales Elektrizitätsmolekül, ein Neutron.

Die Elektronen verbinden sich aber nicht bloß mit Elektronen entgegengesetzten Vorzeichens; sie können sich auch mit materiellen Atomen vereinigen, und ihre Valenz einem Atome gegenüber ist gleich der Einheit. Die elektrolytische Dissoziation ist eine ganz besondere Reaktion, die man in der folgenden Weise formulieren kann, wobei E ein Elektron darstellt



Die elektrische Ladung beträgt für das Grammäquivalent 95770 Coulombs ($H = 1$). Nimmt man $O = 16$ als Grundlage der Atomgewichte, so beträgt die Ladung eines Grammäquivalenten ($O = 8$) 96540 Coulombs. Also kann ein Gramm Wasserstoff sich mit einer elektrischen Masse von 95770 Coulombs verbinden. Da das Wasserstoffatom ungefähr $1,5 \times 10^{-24}$ g wiegt und ein positives Elektron binden kann, so ist ein Elektron annähernd eine elektrische Masse von 14×10^{-20} Coulombs. Aus ganz anderweitigen Berechnungen (Radioaktivität) hat man für die elektrische Masse des Elektrons einen entsprechenden Wert gefunden.

Man bezeichnet als Elektroaffinität die Anziehungskraft, die die Vereinigung eines Atoms mit einem Elektron hervorruft; sie ist um so ausgesprochener, je reaktionsfähiger das Element ist.

Die Verbindung eines Atoms mit einem Elektron stellt ein Ion dar. Also ist ein Ion kein freies Atom; seine Eigenschaften sind auch nicht die eines selbständigen Atoms, wie wir sie etwa bei Elementen in statu nascendi antreffen. Ein Wasserstoff-Ion ist von einem Wasserstoffatom ebenso verschieden, wie dieses von Jodwasserstoff. Um diesen in Wasserstoff zu verwandeln, muß man das Jod wegnehmen; ebenso muß man, will man ein Ion in ein Atom überführen, es von seiner elektrischen Ladung befreien. Das geht bei der Elektrolyse in Berührung mit dem Elektroden vor sich. Die Ionen, die von den Elektroden entgegengesetzten Zeichens angezogen werden, verlieren dabei ihr Elektron, das sich mit einem Elektron entgegengesetzten Vorzeichens, das von der Elektrode stammt, verbindet und so in den Zustand neutraler Elektrizität übergeht. Die Ionen verwandeln sich also in neutrale Atome, befinden sich demnach im Entstehungszustande und weisen nun alle Eigenschaften und kräftige Reaktionsfähigkeit des freien Atoms auf. Sie können sich entweder miteinander verbinden oder auf das Wasser oder die Elektroden einwirken.

Man hat gegen die Hypothese Arrhenius eingewendet, daß, wenn beispielsweise Chlornatrium in wässriger Lösung in Chlor und Natrium gespalten wäre, dieses das Wasser zersetzen und Wasserstoff entwickeln müßte. Diese Folgerung ist nichtig, denn das Natriumion ist kein freies Natrium; um das Wasser zersetzen zu können, müßte es zuvor seiner elektrischen Ladung beraubt sein.

Die starken elektrischen Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens halten die Ionen in der gegenseitigen Nachbarschaft fest und verhindern sie dann, die Lösung zu verlassen. Ein Ion kann der Lösung auf keinerlei Weise entzogen werden.

187. Durch die folgenden Überlegungen kann man sich eine Idee von der Gewalt der Kräfte machen, die die Ionen einander benachbart festhalten. In einer Normallösung eines Elektrolyten, etwa NaCl , soll eine Kugel vom Volumen gleich einem Liter isoliert sein. Ihr Radius sei 6,2 cm. Könnte man $\frac{1}{10000000}$ des Natriums als Ion aus der Lösung herausbringen und in die äußere Umgebung der Kugel schaffen, so würde diese naturgemäß einen Überschuß von Chlorionen enthalten, die gleich $\frac{1}{10000000}$ Grammatom wäre. Die Kugel

würde also eine negativelektrische Ladung von $95770 \cdot 10^{-7}$ Coulombs besitzen, das sind $95770 \times 10^{-7} \times 3 \times 10^9 = 2875 \times 10^4$ elektrostatische Einheiten (1 Coulombs = 3×10^9 elektrostatische Einheiten). Ihr Potential würde betragen

$$\frac{2875 \times 10^4 \times 300}{6,2} = 1397 \times 10^6 \text{ Volts}$$

Stellt man sich vor, daß die Natriumionen gleichmäßig auf der Oberfläche der Kugel verteilt sind, die Chlorionen dagegen im Zentrum so würde die Kraft, die notwendig wäre, sie so festzuhalten, betragen

$$\frac{2875^2 \times 10^8}{6,2^2} = 215 \times 10^{11} \text{ Dynen oder } 210 \times 10^8 \text{ kg.}$$

Die elektrische Energie, die die Kugel infolge der Anwesenheit der Chlorionen besitzt, beträgt

$$\frac{95570}{10^7} \times 1397 \times 10^6 = \text{cr. } 133,8 \times 10^4 \text{ Joules}$$

oder 1365×10^3 Kilogrammometer oder 3200 Kalorien (große Kalorien).

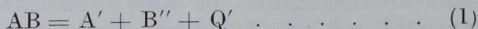
Ihre Umwandlung in thermische Energie, z. B. durch Entladung, würde zum Verdampfen von fünf Liter Wasser ausreichen.

188. Die Ionen stellt man durch dieselben Symbole dar wie die Atome oder Radikale, die sie bilden, nur versieht man diese Symbole mit Punkten oder Apostrophen, je nachdem es sich um ein positives oder negatives Ion handelt. Die Zahl der Punkte oder Apostrophe gibt die Valenz des Ions an. So ist Na' ein einwertiges positives Natrium-Ion, Fe'' und Fe''' sind die positiven Ferro- und Ferri-Ionen; Cl' , NO_3' , SO_4'' sind ein- und zweiwertige negative Ionen.

189. Die Dissoziation eines Elektrolyten in Ionen ist eine Erscheinung, die von der durch Einwirkung der Wärme hervorgerufenen thermischen Dissoziation unterschieden ist. Diese verlangt einen Energieaufwand, der gleich der Energie ist, die das Molekül abgegeben hat, als es aus seinen Elementen entstand. Die elektrolytische Dissoziation verursacht einen davon ganz verschiedenen Energiewechsel; denn wenn sich die Bestandteile des Moleküls getrennt haben, was denselben Energieaufwand erfordert wie die thermische Dissoziation, tritt andererseits eine Verbindung jedes Atoms mit seiner elektrischen Ladung ein, wodurch Energie frei wird.

Um die thermische von der elektrolytischen Dissoziation zu unterscheiden, hat man dieser den Namen der Ionisation gegeben.

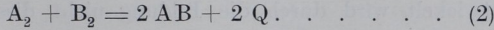
Der Energiewechsel, der diese Umänderung verursacht, ist im Kalorimeter meßbar; tatsächlich ist es nichts anderes als die Lösungswärme Q' des Elektrolyten.



Wenn AB fest oder gasförmig ist, ist Q' die Summe der latenten Lösungswärme und der Wärme, die frei wird bei der Umwandlung des flüssigen Moleküls in Ionen. Ein Ion besitzt eine Energiemenge, die von der des Atoms, dem es entstammt, verschieden ist; die Dif-

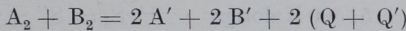
ferenz ist unbekannt, da die Elemente ja meist nicht als Atome vorkommen; man kann aber bestimmen, wie groß die Differenz der Energiemenge zweier Systeme ist, wenn einmal die Bestandteile sich als Moleküle, das andere Mal als Ionen vereinigen.

Vereinigt man die trockenen Elemente, so wird eine gewisse Menge Energie $2 Q$ frei, die im Kalorimeter meßbar ist.



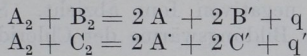
Löst man darauf die beiden Moleküle AB in einer sehr großen Wassermenge auf, derart, daß die elektrolytische Dissoziation vollständig ist, so wird dabei die Menge Energie $2Q'$ frei. Vom System $A_2 + B_2$ ausgehend, ist man jetzt zu dem System $2 A' + 2 B'$ gekommen, wobei im ganzen $2Q + 2Q'$ Energie frei geworden sind. Die Thermodynamik lehrt, daß die Differenz an innerer Energie zwischen dem Anfangs- und Endzustand nicht von dem eingeschlagenen Weg abhängig ist; hätte man also direkt die Moleküle A_2 und B_2 in zwei Ionen A' und zwei Ionen B' verwandeln können, so würde man dieselbe Änderung der inneren Energie $2Q + 2Q'$ beobachtet haben.

Man kann also schreiben:

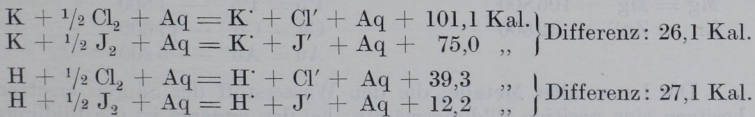


Der Wert $Q + Q' = q$ ist die Bildungswärme des Moleküles AB im Wasser.

Betrachtet man zwei Elektrolyte AB und AC , die das Ion A gemeinsam haben, so sieht man, daß die Differenz ihrer Bildungswärme in Wasser die Differenz der Bildungswärme des Ions B und C ist. Denn



Diese Differenz muß also unabhängig von der Natur des gemeinsamen Ions sein, was beispielsweise der Vergleich der Bildungswärme der Chloride und Jodide zeigt.



Wenn also ein Chloratom ein Jodatome aus einem gelösten Jodid verdrängt, so findet immer eine Wärmeentwicklung von 26 großen Kalorien statt, was die Differenz der Energiemengen darstellt, die entwickelt werden, wenn $\frac{1}{2} J_2$ oder $\frac{1}{2} Cl_2$ in den Ionenzustand übergehen. Die Verdrängung eines Elements durch ein anderes in wässriger Lösung entwickelt eine gleichmäßige Energiemenge. Diese Tatsache war seit langem bekannt; erst die Theorie der Ionisation lieferte die Erklärung hierfür.

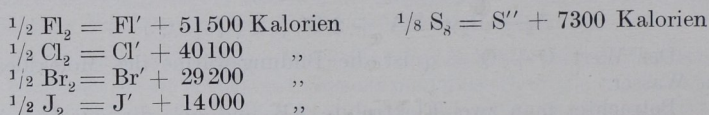
190. Scheinbare Ausnahmen treten auf. Sie sind dadurch verschuldet, daß das gebildete Produkt sich nicht im selben Ionisationsgrad befindet wie das, dem es entstammt. Das trifft man beispielsweise bei den Fluoriden. Diese sind ionisiert; Fluorwasserstoff ist es sehr wenig.

Läßt man Fluor auf Chlorwasserstoff in Lösung einwirken, der dabei vollständig ionisiert ist, so entsteht eine gewisse Anzahl nicht dissoziierter HFl-Moleküle. Wirkt dagegen Fluor auf Chlornatrium ein, $\text{Na} + \text{Cl}'$, so wird Chlor frei, und das Fluornatrium bleibt vollständig ionisiert.

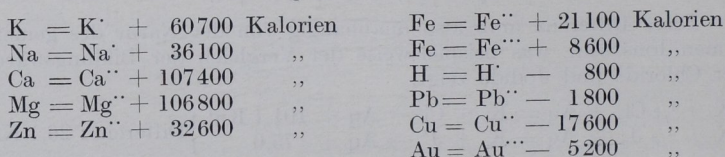
Die Wärmemengen, die verbraucht oder entwickelt werden, müssen also in beiden Fällen verschieden sein, wenn Energie verbraucht oder entwickelt wird durch die Bildung nicht dissoziierter HFl-Moleküle.

191. Kennt man die Bildungswärme eines Ions, so kann man daraus die aller anderen ableiten.

Man konnte feststellen, daß die Bildungswärme des Ions Wasserstoff ziemlich gleich Null ist; die Umwandlung $\text{H}_2 = 2\text{H}$ verbraucht nur 1600 Kalorien, also 800 Kalorien für das Gramm Ion. Die in einem Molekül Wasserstoff enthaltene Energie ist also beinahe die gleiche wie die, die zwei Wasserstoffionen besitzen. Daraus folgt, daß die bei der Bildung einer Säure in Wasser frei werdende Wärmemenge etwa 800 Kalorien, die seines negativen Ions, beträgt. Die nachstehende Tabelle bringt die Bildungswärme einiger wichtiger negativer Ionen.



Die bei der Bildung der positiven Ionen entwickelte Wärme erhält man, indem man von der Bildungswärme gelöster Metallsalze die Bildungswärme des negativen Ions abzieht. Sie folgt nachstehend, wie man sie aus der Bildungswärme der Chloride ableitet:



Die Ionen aller Metalle, die den Wasserstoff der Säuren ersetzen, besitzen eine positive Bildungswärme; bei den anderen ist die Bildungswärme negativ.

192. Die elektrolytische Dissoziation hängt ebenso mit den Gleichgewichtsbedingungen zusammen wie die anderen chemischen Erscheinungen. Es soll der einfachste Fall eines Elektrolyten, der in seine zwei Ionen zerfällt, betrachtet werden. Ist die Konzentration der beiden Ionen gleich, so kann man die Formel (vgl. 182) anwenden:

$$\frac{\alpha^2 N}{(1 - \alpha) V} = K \dots \dots \dots (1)$$

Darin bedeutet α den Koeffizienten der elektrolytischen Dissoziation. Andererseits gestattet die Messung der elektrischen Leitfähigkeit die Bestimmung von α . Denn, kennt man die Grenzleitfähigkeit μ_∞ , die in

einer sehr verdünnten Lösung gemessen wird, so kann man den Dissoziationsgrad α bei einer Konzentration $\frac{N}{V}$ ableiten, indem man die elektrische Leitfähigkeit μ_v bei dieser Konzentration bestimmt, da die elektrische Leitfähigkeit dem Dissoziationskoeffizienten proportional ist. Also

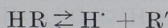
$$\frac{1}{\alpha} = \frac{\mu_{\infty}}{\mu_v} \qquad \alpha = \frac{\mu_v}{\mu_{\infty}}$$

Die Übereinstimmung zwischen den Werten von α , wie sie durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit und auf kryoskopischem Wege festgestellt worden, ist im allgemeinen höchst befriedigend und liefert eine der besten Stützen für die Theorie von Arrhenius. Man sieht, daß α Null zu werden bestrebt ist, wenn V abnimmt, und gleich 1 wird für $V = \infty$. Also sind alle Elektrolyten vollständig dissoziiert, wenn die Verdünnung unendlich ist; sie sind es gar nicht mehr in Abwesenheit von Wasser. Da die elektrische Leitfähigkeit dem Grade der Ionisation proportional ist, muß sie in Abwesenheit von Wasser Null werden. Das beobachtet man für die flüssigen wasserfreien Elektrolyten. So leitet verflüssigter Chlorwasserstoff den Strom nicht mehr.

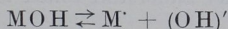
Der Wert der Gleichgewichtskonstante schwankt sehr von einer Verbindung zur anderen. Ist K groß, so wird die Ionisation selbst bei schwacher Verdünnung groß sein; das trifft vor allem für die Metallsalze der starken Säuren zu, besonders für die Salze der Alkalien. In $\frac{1}{10}$ Normallösung kann man sie als praktisch vollständig dissoziiert ansehen.

193. Bei den Säuren beobachtet man, daß, je deutlicher ihre saure Eigenschaft ausgesprochen ist, sie desto mehr bei gleicher Konzentration dissoziiert sind. Dasselbe Verhältnis ergibt sich zwischen der basischen Funktion und dem Ionisationsgrad der Metallhydroxyde. Starke Basen und Säuren sind also die, deren Dissoziationskonstante K hoch ist. Bei schwachen Basen und Säuren ist diese Konstante im Gegenteil klein.

Säuren dissoziieren nach dem Schema



Basen wie folgt



Dem basischen Wasserstoff kommt bekanntlich die spezielle Funktion der Säure zu, dem Hydroxyl die basische Funktion der Metallhydroxyde.

Da nun der saure Charakter um so deutlicher zum Vorschein kommt, je mehr Wasserstoffionen eine Lösung enthält, so muß also dieses Ion den sauren Charakter verleihen; nicht ionisierbarer Wasserstoff verleiht dem Molekül keine saure Eigenschaft. So gibt Essigsäure $C_2H_4O_2$ bei der Elektrolyse ein Atom Wasserstoff am negativen Pol ab, während der Rest $C_2H_3O_2$ sich zum positiven Pol begibt. Also nur eines der vier Wasserstoffatome geht in den Ionenzustand über; nur dies übt die Funktion des basischen Wasserstoffs aus.

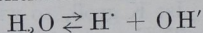
Bei den Basen sind es die in Lösung vorhandenen Hydroxydionen OH' , die die basischen Eigenschaften bedingen. Je zahlreicher sie sind, desto deutlicher prägt sich diese Eigentümlichkeit aus.

Sind Base oder Säure wasserfrei, dann ist keine Dissoziation mehr möglich, dann gibt es also auch keine Ionen. So üben wasserfreie Basen und Säuren auch keine Wirkung auf Lackmuspapier aus, sie färben es nur in Gegenwart von Wasser.

Da die Ionisation um so stärker ist, je größer die Verdünnung, so müssen bei unendlicher Verdünnung alle Elektrolyten vollständig dissoziiert sein; alle Säuren sind dann also gleich stark. Spricht man von der relativen Stärke der Säuren, so muß man immer die Konzentration berücksichtigen (vgl. 142).

Die Zunahme der Dissoziation mit der Verdünnung erklärt auch, warum Freiwerden oder Verbrauch von Wärme stattfindet, wenn man eine konzentrierte Lösung eines Elektrolyten verdünnt. Da konzentrierte Lösungen unvollkommen ionisiert sind, ist ihre Verdünnung von einer Änderung der Energie begleitet, die durch die fortschreitende Ionisation verursacht wird.

194. Wasser ist sein eigenes Lösungsmittel, ist aber kaum ionisiert, daher seine elektrische Leitfähigkeit so gut wie Null. Die Ionisation des Wassers geht im wesentlichen nach der Gleichung vor sich:



Daher kann das Wasser je nachdem die Rolle einer sehr schwachen Base oder Säure spielen.

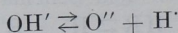
Auf verschiedenen voneinander unabhängigen Wegen hat man gefunden, daß die Konzentration der Wasserstoffionen im Wasser $1,1 \times 10^{-7}$ ist. Da die der OH' -Ionen die gleiche ist, so ist der Wert der beiden Glieder der Gleichgewichtsgleichung

$$C_{\text{H}'} \times C_{\text{OH}'} = k C_{\text{H}_2\text{O}}$$

gleich

$$1,21 \times 10^{-14}$$

Das Ion OH' erleidet, allerdings nur in ganz geringem Maße, eine neue Dissoziation:



Die Konzentration der Sauerstoff-Ionen ist also ganz unbedeutend (vgl. Elektrolyse).

195. Eine verdünnte Lösung eines Metallsalzes enthält nur noch Ionen, wird also zugleich die Eigenschaften von positiven und negativen Ionen aufweisen. Deshalb (vgl. 131) sind die Eigenschaften der Salzlösungen additiv. Alle Salze desselben Metalls geben dasselbe Ion in Lösung, ebenso alle Salze derselben Säuren das gleiche negative Ion. Das, was man als Eigentümlichkeit eines Metalls in seinen Salzlösungen bezeichnet, sind in Wirklichkeit die Eigenschaften des Metallions; die Eigenschaften der Salze einer bestimmten Säure sind die des Ions, das aus dem salzbildenden Rest besteht.

So ist beispielsweise das Kupferion blau; alle Kupfersalze, deren Anion farblos ist, sind in verdünnter Lösung blau, obgleich sie trocken

anders gefärbt sein können; so das CuCl_2 , das braun ist. Eisen bildet ein zweiwertiges grünes Ion Fe^{++} , ein dreiwertiges gelbes Fe^{+++} . Unter den gefärbten Anionen sei das gelbe $(\text{CrO}_4)''$ und das purpurrote $(\text{MnO}_4)'$ erwähnt.

196. Gegenseitige Einwirkung zweier Elektrolyten, die ein Ion gemeinsam haben. Betrachtet man zwei binäre Elektrolyte a b und a d, so ist ihre Dissoziation an die Bedingungen geknüpft:

$$C_a \times C_b = K C_{ab} \dots \dots \dots (1)$$

$$C_a \times C_d = K' C_{ad} \dots \dots \dots (2)$$

C_a, C_b, C_d bedeuten die Konzentration der Ionen, C_{ab}, C_{ad} die der nicht-dissoziierten Moleküle. Fügt man der den Elektrolyt a b enthaltenden Lösung a d zu, so wird sich dieser seinerseits ionisieren, und die Konzentration der a-Ionen nimmt zu. Das Produkt $C_a \times C_b$ nimmt einen Wert an, der der Bedingung (1) nicht entsprechen würde, wenn die Werte von C_b und C_{ab} die gleichen blieben. C_b muß also abnehmen, C_{ab} anwachsen. Die Einführung von a d verursacht also, daß die Dissoziation von a b zurückgeht.

Ist K klein, d. h. a b ein wenig dissozierbarer Elektrolyt, während K' groß ist, so wird die Einführung von a d die Zahl der a-Ionen wesentlich vermehren, und die Dissoziation von a b wird auf ein Minimum reduziert werden, das man praktisch vernachlässigen kann. Es wird also eine große Zahl von Molekülen a b entstehen.

Folglich kann man die Dissoziation eines Elektrolyten hemmen durch Zusatz einer genügenden Menge eines anderen Elektrolyten, der mit ihm ein Ion gemeinsam hat.

197. Die Löslichkeit eines Körpers ist im allgemeinen nicht unbegrenzt, sie kann für eine gegebene Temperatur einen bestimmten Wert nicht überschreiten. Verleiht man durch allmählichen Zusatz von a d C_a einen Wert, derart, daß die entsprechende Konzentration von a b

$$C_{ab} = \frac{C_a \times C_b}{K}$$

die Grenze der Löslichkeit von a b überschreitet, so wird der Bestandteil a b nicht in Lösung bleiben können, er wird sich fest ausscheiden. Von da an wird die Konzentration von a b gleichmäßig bleiben, welche Menge des Ions a man auch zufügen mag (vgl. 125). Der Zusatz neuer Mengen von a d ruft allerdings einen neuen Rückschritt in der Ionisation von a b hervor, aber die Moleküle von a b, die sich bilden, nehmen an der Erhaltung des Gleichgewichts nicht teil, da sie ausfallen. Das Produkt $C_a \times C_b$ kann also für eine gegebene Temperatur einen gewissen Wert, der gleich Ks ist, nicht überschreiten, wobei s die Konzentration der gesättigten Lösung bedeutet. Das Produkt Ks heißt das Löslichkeitsprodukt. Man kann also das Ion b mehr oder weniger aus seiner Umgebung verschwinden lassen; dazu braucht C_a nur einen genügend großen Wert zu erreichen.

1. Wenn man beispielsweise einer Chlornatriumlösung konzentrierte Salzsäure zusetzt, so vermehrt man die Konzentration des Cl' -

Ions bis zum Überschreiten des Grenzwertes des Produktes $C_{Na} \cdot C_{Cl}$ und Chlornatrium fällt aus.

2. Fügt man Chlorkalium einer gesättigten Lösung von Kaliumchlorat zu, so vermehrt man die Konzentration des K' -Ions und man erhält einen Niederschlag von chlorsaurem Kali.

Je kleiner das Löslichkeitsprodukt K_s ist, desto leichter kann man das eine oder andere Ion a oder b aus einer Lösung zum Verschwinden bringen.

198. Gegenseitige Einwirkung von zwei Elektrolyten mit verschiedenen Ionen. Mischt man Lösungen der Elektrolyten a b und a d, so sind die Gleichgewichtsbedingungen:

$$C_a \times C_b = K \cdot C_{ab} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$C_c \times C_d = K' \cdot C_{cd} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

$$C_a \times C_d = K'' \cdot C_{ad} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

$$C_b \times C_c = K''' \cdot C_{bc} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Ist die Verdünnung genügend, K und K' groß, so waren beide Elektrolyten vor der Mischung vollständig dissoziiert. Sind K'' und K''' ebenfalls groß, so werden die Körper a d und b c ebenfalls vollständig dissoziiert sein und die Mischung selbst nichts am System ändern. Ursprünglich waren nur die Ionen a, b, c, d vorhanden; nach der Mischung findet man dieselben Ionen vor. Die Mischung zweier ähnlicher Systeme verursacht also keine Änderung der Energie. Die Tatsache war schon lange bekannt; die Ionisationstheorie hat die Erklärung geliefert.

Mischt man beispielsweise verdünnte Lösungen von NaCl und KNO_3 , so beobachtet man kein Freiwerden von Wärme. Man muß sich nur immer vor Augen halten, daß eine solche Lösung kein Chlorid und Nitrat des Natriums und Kaliums enthält, sondern nur die Ionen K' , Na' , NO_3' , Cl' .

Anders verhält es sich aber, wenn die Konzentrationen stärker werden oder der Wert einer der Gleichgewichtskonstanten gering ist. Dann sind die Bestandteile des Systems teilweise nicht dissoziiert, und dieser Anteil wird für jede von ihnen um so größer sein, je kleiner seine Dissoziationskonstante ist.

Angenommen, daß K'' klein ist; die Konzentration von a d wird dann beträchtlich werden, und die Ionen a und d werden größtenteils aus der Lösung verschwinden. Die Bildung von a d wird eine Änderung der Menge elektrischer Energie des Systems mit sich bringen und demzufolge auch eine thermische Änderung. Das zeigt sich beispielsweise, wenn man eine starke Säure auf das Salz einer schwachen Säure einwirken läßt, etwa Chlorwasserstoff, eine starke Säure, auf eine Fluornatriumlösung (HFl ist eine schwache Säure). Die Konzentration der H' -Ionen ist derart, daß das Produkt $C_{H'} \times C_{Fl'}$ größer ist als der Maximalwert, den es erreichen kann; es werden also HFl-Moleküle entstehen, bis der Bedingung

$$K = \frac{C_{H'} \times C_{Fl'}}{C_{HFl}}$$

Genüge geleistet ist, und die Fl' -Ionen werden zum größten Teil ver-

schwinden. Diese Bildung von HFl wird von einer Energie-Änderung begleitet sein, die sich im Kalorimeter bestimmen läßt.

199. Einer der interessantesten Fälle von gegenseitiger Einwirkung zweier Elektrolyten ist der, der die Einwirkung einer starken Säure auf eine starke Base behandelt. Die Gleichgewichtsbedingungen sind:

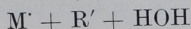
$$C_H \times C_{R'} = K C_{HR} \quad \dots \quad (1)$$

$$C_M \times C_{OH'} = K' C_{MOH} \quad \dots \quad (2)$$

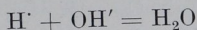
$$C_M \times C_{R'} = K'' C_{MR} \quad \dots \quad (3)$$

$$C_H \times C_{OH'} = K''' C_{HOH} \quad \dots \quad (4)$$

Wasser ist nicht wesentlich dissoziiert (vgl. 194), K''' also außerordentlich klein. Fast alle H' - und OH' -Ionen werden verschwinden, und es bleibt ein System zurück, das besteht aus:



Die Reaktion besteht, welche Säure und Basis es auch sein mag, aus der Vereinigung der H' - und OH' -Ionen zur Bildung eines Wassermoleküls



Daher ist auch die Neutralisationswärme eines Äquivalentes einer starken Säure durch eine starke Base konstant und gleich 13600 Kalorien, d. h. die Vereinigung eines Grammmions H' mit einem Grammmion OH' liefert 13600 Kalorien. Ist die Säure unvollkommen ionisiert, so bilden in dem Maße, wie die H' -Ionen als Wasser verschwinden, die zurückbleibenden Moleküle HR neue H' - und R' -Ionen, denn die Gleichgewichtsbedingung (1) muß erhalten bleiben. Aber in dem Maße, wie die neuen H' -Ionen entstehen, verschwinden sie wiederum, und so wird schließlich die Säure vollständig umgewandelt. Da diese fortschreitende Ionisation der Säure Energie-Verbrauch oder -Entwicklung mit sich bringt, so wird die Neutralisationswärme größer oder kleiner als 13600 Kalorien sein. Gewöhnlich ist sie kleiner, denn die Ionisationswärme der Säure ist meistens negativ. Sie ist positiv für Phosphorsäure und vor allem für Fluorwasserstoff, der von allen bekannten Säuren die höchste Neutralisationswärme besitzt (16110 Kalorien an Stelle von 13600 in $\frac{1}{4}$ Normallösung).

Die Differenz 16110 — 13600, also 2510 Kalorien, zwischen der Neutralisationswärme der starken Säuren und der des Fluorwasserstoffs stellt die Ionisationswärme der nicht ionisierten Moleküle dieses letzteren dar. In $\frac{1}{4}$ Normallösung ist Fluorwasserstoff zu 7% ionisiert, die nicht ionisierten Moleküle stellen also 93% der Säure dar. Die Ionisationswärme eines Grammoleküls der Säure beträgt daher $\frac{2540}{0,93} = 2699$ Kalorien. Dieselbe Überlegung würde für eine schwache Basis und eine starke Säure gelten.

200. Aus diesem Beispiel ersieht man, wie man die Ionisationswärme einer Verbindung bestimmen kann. Aus der Lösungswärme (vgl. 193) kann man sie nicht direkt ableiten, selbst wenn der Bestandteil, den man auflöst, flüssig ist. An dem eben aufgeführten Beispiel kann

Cl' -Ionen werden also fast vollständig aus der Lösung als unlösliches Chlorsilber verschwinden.

Die Gegenwart eines Ions a in einer Lösung kann man dadurch erkennen, daß man ihr ein Ion d zusetzt, so gewählt, daß das Produkt der Konzentration $C_a \times C_d$ auf einen sehr kleinen Wert beschränkt wird. Dann wird ein Niederschlag $a d$ entstehen, sobald $C_a \times C_d$ den Grenzwert k_s überschritten hat. Je größer C_d wird, desto kleiner wird C_a . Daher ist es von Vorteil, wie die Erfahrung schon längst gelehrt hat, einen Überschuß der das Ion d enthaltenden Verbindung zu verwenden, da sie ein Nachweismittel des Ions a darstellt.

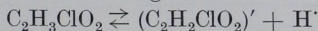
Man erkennt aus dem Vorhergehenden leicht, daß ein Elektrolyt $a b$ nicht allein durch die in seiner Lösung schon präexistierenden Ionen wirken kann, sondern durch die ganze Menge der Ionen, die er liefern würde, wenn seine Ionisation vollständig wäre. Es genügt ja tatsächlich, daß a oder b in der Form einer unlöslichen oder wenig ionisierten Verbindung verschwindet; dann kann das Gleichgewicht der Ionisation $a' + b' \rightleftharpoons ab$ nicht erreicht werden, und das wird fortschreitend die vollständige Ionisation der Moleküle $a b$ herbeiführen.

So wirkt eine Säure auf eine Base ein, nicht allein durch die in der Lösung enthaltenen Wasserstoffionen, sondern sie ionisiert sich fortschreitend, bis sie praktisch vollständig verschwunden ist; in einer Bromidlösung fällt das Silberion nicht allein die im Augenblick des Zusatzes des Reagens vorhandenen Bromionen, sondern auch alle Bromionen, die das Bromid durch vollständige Ionisation bilden kann. Die nicht ionisierten Moleküle stellen uns also Ionen in Reserve vor, in potentielltem Zustand, wie der glückliche Ausdruck von Ostwald lautet.

203. Befindet sich ein Element in nicht ionisierbarer Form in einer Verbindung, so kann man es auch nicht in Lösung durch Fällung nachweisen.

Beispiele:

1. Man kennt eine chlorhaltige Verbindung, Chloressigsäure $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$, die sich nach der Gleichung ionisiert:



In einer Lösung von Chloressigsäure ist das Chlor also nicht als Ion vorhanden, daher erhält man auf Zusatz von Silbernitrat zu dieser Lösung auch keine Fällung.

2. Fügt man eine Lösung von Kaliumcyanid CNK zu einer Lösung von Silbernitrat, so vereinigt sich das Silberion mit 2 $(\text{CN})'$ -Ionen, um ein komplexes negatives Ion $\text{Ag}(\text{CN})_2'$ zu bilden, es verschwindet also aus der Lösung, die nun auch nicht mehr auf Zusatz eines Chlorids eine Fällung gibt. Befindet sich ein Element nicht in ionisierbarer Form in Lösung, dann ist nicht bloß die ihm eigentümliche Fällung nicht nachweisbar, sondern auch nicht die anderen Eigenschaften seiner Ionen. So ist das Kupferion blau; fügt man Cyankalium zu einer Lösung eines Kupfersalzes zu, so bildet sich ein komplexes Ion $\text{Cu}(\text{CN})_2'$, die Lösung wird farblos.

204. Außer dem Wasser gibt es noch andere Lösungsmittel, die die Eigenschaft besitzen, die Ionisation der Elektrolyte zu veranlassen, so die Salpetersäure, Ameisensäure, Blausäure und in erheblich geringem Grade die Alkohole. Diese Fähigkeit scheint mit einem höheren Wert der Dielektrizitätskonstante verknüpft zu sein; der Wert dieser Konstante beträgt 26 für Alkohol, 62 für Ameisensäure, 80 für Wasser und 95 für Blausäure. Je größer die Dielektrizitätskonstante eines Lösungsmittels ist, desto mehr hemmt es die elektrostatische Anziehungskraft der Ionen und folglich die Bildung neutraler Moleküle.

Eine Flüssigkeit kann für ihre eigenen Moleküle ein ionisierendes Lösungsmittel sein; das trifft für das Wasser zu, das ja sehr schwach ionisiert ist. Dasselbe wird bei geschmolzenen Elektrolyten beobachtet; ihre elektrische Leitfähigkeit ist an eine mehr oder weniger starke Ionisation gebunden. Das trifft auch für festleitende Verbindungen zu, und man konnte nachweisen, daß die elektrische Leitfähigkeit der Metalloxydstäbe, die in der Nernstlampe den Glühkörper bilden und die aus einem Oxydgemisch bestehen, mit einer elektrolytischen Zerlegung verknüpft ist, wobei ein Oxyd als festes Auflösungsmittel dient, die anderen als Elektrolyten. Das an der Kathode erscheinende Metall wird durch die Luft oxydiert, wodurch das Metalloxyd zurückgebildet wird.