

## Werk

**Titel:** Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

**Jahr:** 1903

**Kollektion:** Mathematica

**Digitalisiert:** Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

**Werk Id:** PPN360709532

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

**LOG Id:** LOG\_0486

**LOG Titel:** 13. Elektrolytische Dissoziationstheorie

**LOG Typ:** chapter

## Übergeordnetes Werk

**Werk Id:** PPN360504019

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

## Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

## Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen  
Georg-August-Universität Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen  
Germany  
Email: [gdz@sub.uni-goettingen.de](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

die Gültigkeit von (61) ist natürlich ebenso wie die Geradlinigkeit der Dampfdruckkurve daran gebunden, daß (56) auch noch auf konzentrierte Lösungen angewendet werden kann.

Über Assoziation s. Enzykl. V 10, Nr. 35, 37, 69.

### b) Ionungleichgewichte.

**13. Elektrolytische Dissoziationstheorie.** *Grothuss*<sup>94)</sup> meinte, die elektrolytische Leitung fände so statt, daß sich die Moleküle wie eine Kette aneinanderreihen und unter dem Einfluß der elektrischen Kraft ihre Bestandteile gegenseitig austauschen. Gegen diese Vorstellung sprach, daß schon die kleinsten elektrischen Kräfte reichen, um Stromdurchgang zu erzielen. *Clausius*<sup>95)</sup> nahm daher an, daß die den Strom leitenden Bestandteile, die Ionen, auch ohne Stromdurchgang zeitweise frei sein müßten, welche Hypothese *Williamson*<sup>96)</sup> zur Erklärung chemischer Vorgänge schon ausgesprochen hatte. Allerdings führte *Clausius* seine Annahme nur schüchtern durch, um den Einwänden der Chemiker auszuweichen, indem er meinte, daß nur ganz wenige Ionen für kurze Zeit frei zu sein brauchten. Einen großen Fortschritt brachte *Arrhenius*. Er hob hervor<sup>97)</sup>, daß die Leitfähigkeit mit der chemischen Aktivität parallel gehe, und schrieb beide der Betätigung von „aktiven“ Molekeln zu; und zwar sollten die einfachen Molekeln aktiv sein, während die nicht aktiven komplex sein sollten. Diese Anregung griff *Ostwald*<sup>98)</sup> auf und wies experimentell an zahlreichen Beispielen die geforderte Übereinstimmung von Leitfähigkeit und chemischer Aktivität nach. Inzwischen hatte *van t'Hoff*<sup>99)</sup> seine Lösungstheorie aufgestellt. Hierbei zeigte es sich, daß gerade bei Salzen und Säuren die berechneten Molekelzahlen hinter den beobachteten wesentlich zurückbleiben. Dem trug *van t'Hoff* rein formal durch Einführung eines Koeffizienten  $i$  Rechnung, der das Verhältnis der beobachteten zur berechneten Zahl darstellt. Fast gleichzeitig hatte *Planck*<sup>100)</sup> die gleichen Formeln abgeleitet und war auf denselben Umstand aufmerksam geworden. Er schrieb ihn, geleitet durch die analogen Verhält-

94) *Ch. J. D. v. Grothuss*, Ann. de chim. 58 (1806), p. 54, vorher 1805 zu Rom und 1806 zu Mitau erschienen.

95) *R. Clausius*, Pogg. Ann. 101 (1857), p. 338.

96) *A. Williamson*, Liebig's Ann. 77 (1851), p. 37.

97) *S. Arrhenius*, Bijh. till K. Sv. Vet. Ak. Handl. 8 (1884), Nr. 13 u. 14.

98) *W. Ostwald*, J. f. prakt. Ch. 30 (1884), p. 93, 225; 31 (1885), p. 433.

99) *J. H. van t'Hoff*, Kgl. Sv. Vet. Ak. Handl. 21 (1886), Nr. 17, siehe auch Ann. 294.

100) *M. Planck*, Wied. Ann. 32 (1887), p. 462; Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 577; 2 (1888), p. 405.

nisse bei Gasen, sofort einer Dissoziation zu, ohne aber auf die Art derselben näher einzugehen. Doch übte diese Ansicht keinen Einfluß auf die Meinungen der Chemiker aus. Da tat *Arrhenius*<sup>101)</sup> den entscheidenden Schritt, indem er die Spaltung der Moleküle in Ionen, welche für die Stromleitung und die chemische Aktivität verantwortlich sein sollten, annahm und die durch diese Spaltung erfolgte Vermehrung der Molekelzahlen aus *van t'Hoffs*  $i$  berechnete. Die Dissoziationshypothese fand anfangs den heftigsten Widerstand bei den Chemikern, der sich gleichzeitig auch gegen die *van t'Hoffschen* Anschauungen richtete.<sup>102)</sup>

**14. Verdünnungsgesetz und Löslichkeitsbeeinflussung.** a) *Allgemeines.* Wir schreiben den Ionen mit *Arrhenius* die gleiche Form des Potentials zu wie neutralen Molekülen. Zerfällt ein Molekül  $M$  in  $a_1$  positive und  $a_2$  negative Ionen, so gilt

$$(6'') \quad \mu_M^0 + RT \lg x_M = a_1(\mu_1^0 + RT \lg x_1) + a_2(\mu_2^0 + RT \lg x_2)$$

$$(61'') \quad \frac{x_1^{a_1} x_2^{a_2}}{x_M} = K.$$

Ferner ist

$$\frac{x_1}{a_1} = \frac{x_2}{a_2}.$$

Je größer die Verdünnung, desto mehr zerfällt nach (61'').

Den Bruchteil der zerfallenden Moleküle bezeichnet man als *Dissoziationsgrad*  $\alpha$

$$(64) \quad \alpha = \frac{\frac{x_1}{a_1}}{\frac{x_1}{a_1} + x_M} = \frac{\frac{x_2}{a_2}}{\frac{x_2}{a_2} + x_M}.$$

Nun bedeute  $v$  das Volumen der Lösung in Litern, welches 1 Mol des unzerfallen gedachten Elektrolyten enthält,  $n_0$  die entsprechende Molzahl des Lösungsmittels (Molekulargewicht  $M_0$ , Dichte  $s$ ). Dann ist bei genügender Verdünnung

$$n_0 M_0 = v s \cdot 1000$$

$$\frac{1}{n_0} = x_M + \frac{x_1}{a_1},$$

also

$$(64') \quad x_M + \frac{x_1}{a_1} = \frac{x_M}{1 - \alpha} = \frac{1}{v} \frac{M_0}{s} \cdot \frac{1}{1000}.$$

Wir setzen nun  $a_1 = a_2 = 1$ , d. h. wir nehmen an, daß der Zerfall

101) *S. Arrhenius*, 6. Circ. Brit. Ass. Com. f. El. May. 1887; Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 632.

102) Siehe die Literatur zu Nr. 29.