

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_0487

LOG Titel: 14. Verdünnungsgesetz und Löslichkeitsbeeinflussung

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

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*¹⁰¹⁾ 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.¹⁰²⁾

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* α

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

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.

nur in je ein positives und negatives Ion stattfindet. Dann ergibt Einsetzen von (64), (64') in (61') (mit der Abkürzung $K' = 1000 K \frac{s}{M_0}$) das *Ostwaldsche Verdünnungsgesetz*¹⁰³⁾

$$(65) \quad \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = K'v.$$

Für kleine α ist der Nenner nahe konstant, der Dissoziationsgrad also proportional \sqrt{v} , für große α kann der Zähler durch 1 ersetzt werden, der unzerfallene Bruchteil wird umgekehrt proportional v .

Die Konzentration des unzersetzten Salzes hängt nur von dem *Produkt der Ionenkonzentrationen* ab; wird jene konstant gehalten (etwa durch Sättigung der Lösung über festem Salz), so muß auch dieses Produkt konstant bleiben (*Löslichkeitsprodukt*).

Bei Substanzen, die *in mehrere Ionen* zerfallen können, besonders also bei mehrbasischen Säuren und sauren Salzen, geht der Prozeß stufenweise vor sich; die Gleichgewichte der aufeinanderfolgenden Dissoziationsstufen sind unabhängig voneinander zu behandeln. Im allgemeinen ist bei schwach dissoziierten Stoffen die Konstante der zweiten Dissoziationsstufe (also bei Säuren die für das zweite Wasserstoffion, bei sauren Salzen die für das Wasserstoffion) wesentlich kleiner als die der ersten Stufe, so daß man sie meist nicht direkt bestimmen kann; doch gelingt dies¹⁰⁴⁾, indem man die Wasserstoffionkonzentration des sauren Salzes mißt, die sich nahe unabhängig von der Konzentration desselben ergibt. Häufig wird bei schwachen mehrbasischen Säuren die zweite Dissoziation merkbar, wenn die erste etwa 50% erreicht hat, was sich durch ein Steigen der Konstanten bei weiterer Verdünnung anzeigt. In homologen Reihen erniedrigen diejenigen Einflüsse die zweite Dissoziationskonstante, welche die erste erhöhen.

Die *Dissoziationswärme*, die bei der Dissoziation verbraucht wird, folgt aus

$$\frac{\partial \lg K}{\partial T} = \frac{\Delta Q}{RT^2}.$$

Sie ergibt sich¹⁰⁵⁾ für die meisten schwachen Elektrolyte als negativ (was einer Abnahme von α mit steigendem T entspricht) und von der Größenordnung einiger hundert bis tausend kleiner Kalorien. Mit

103) W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie, 1. Aufl. Leipzig 1887, 2, p. 723.

104) A. A. Noyes, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 495; W. A. Smith, Z. f. ph. Ch. 25 (1898), p. 144; R. Wegscheider, Wr. Monatsh. f. Ch. 23 (1902), p. 599; 26 (1905), p. 1235.

105) S. Arrhenius, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 96; 9 (1892), p. 339; H. Jahn, Z. f. ph. Ch. 16 (1895), p. 72; H. Euler, Z. f. ph. Ch. 21 (1896), p. 257; R. Schaller, Z. f. ph. Ch. 25 (1898), p. 497.

steigender Temperatur nimmt sie algebraisch stark ab, doch kommen auch Maxima und Minima vor. Eine zahlenmäßige Diskussion dieses Verlaufs fehlt noch vollständig.

Für *nicht gelöste* dissoziierende Substanzen¹⁰⁶⁾ (z. B. flüssiges Ammoniak oder geschmolzene Salze) gilt bei geringer Dissoziation als Spezialfall von (61'') die Gleichung

$$\frac{x_1^{a_1} x_2^{a_2}}{1 - x_1 - x_2} = K;$$

was bei höherer Dissoziation an deren Stelle tritt, läßt sich nicht sagen, auch fehlen die Mittel, in diesem Falle die Dissoziation zu bestimmen. Die Dissoziationswärme ist meist positiv.

b) *Gemische von Salzen ohne gemeinsames Ion*. Mischen wir zwei Lösungen verschiedener Salze, so stellen sich in der Lösung für jede mögliche Kombination Gleichgewichte ein. Ist die Lösung so verdünnt, daß keine merklichen Mengen undissoziierten Salzes vorhanden sind, also nur die Ionen, so ist es gleichgültig, in welcher paarweisen Kombination diese in der ursprünglichen Salzlösung vorhanden waren. Es tritt beim Mischen keine Wärmeentwicklung ein (Gesetz der Thermo-Neutralität)¹⁰⁷⁾.

Ist die Konzentration einer Molekularart *A* fest vorgeschrieben (gesättigte Lösung), so ändert Hinzufügen *eines fremden Salzes* weder daran noch an den Ionenkonzentrationen etwas (bis auf den Aussalzeffekt, Nr. 36 d). Wohl aber steigt die *Gesamtmenge* des in Lösung befindlichen Salzes *A*, wenn sich neue wenig dissoziierende *Komplexe* bilden. Setzt man etwa zu einer über festem Bodenkörper gesättigten AgBr-Lösung Ammoniak, so löst sich festes AgBr auf, weil sich in der Lösung das komplexe Ion $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ bildet, das sehr wenig in Ag^+ und NH_3 dissoziiert ist. Erst bis sich so viel komplexes Ion gebildet hat, daß die durch die gesättigte AgBr-Lösung vorgeschriebene Ag^+ -Konzentration auch mit dem Komplex im Gleichgewicht steht, ist wieder Gleichgewicht eingetreten.

Aus solchen Komplexen kann das Ion nur in der Form von Salzen ausgefällt werden, deren Löslichkeitsprodukt so klein ist, daß es durch die mit dem Komplex im Gleichgewicht stehende Konzentration des einfachen Ions überschritten wird (im obigen Beispiel wird Ag^+ durch J^- ausgefällt, da das Löslichkeitsprodukt von AgJ bei merklichen J^- -Konzentrationen durch jene Ag^+ -Konzentration überschritten wird, die mit $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ im Gleichgewicht ist).

106) F. Kohlrausch und A. Heydweiller, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 317; K. Frenzel, Z. f. El. 6 (1899), p. 477, 485.

107) W. Ostwald, Z. f. ph. Ch. 8 (1889), p. 588.

c) *Beeinflussung durch Salze mit gemeinsamem Ion, isohydrische Lösungen.*¹⁰⁸⁾ Wir sahen, daß die Dissoziationsverhältnisse eines Salzes AB durch das Ionenkonzentrationsprodukt $C_A C_B$ bestimmt wird. Dieses kann auch verändert werden durch Zusatz eines anderen Salzes $A'B$, das dasselbe Ion B enthält. Denn für das Ionengleichgewicht kommt jetzt die *Gesamtmenge von B* in Betracht und da diese steigt, muß sich ein Teil von A mit B zu unzersetzttem AB vereinigen. *Durch Zusatz eines gleichionigen Salzes wird daher die Dissoziation zurückgedrängt*, und zwar desto mehr, je mehr von dem gemeinsamen Ion hinzukommt. So kann man den Dissoziationsgrad einer schwachen Säure dadurch herabsetzen, daß man ein weitgehend dissoziiertes Neutralsalz mit dem gleichen Anion zusetzt (*Abstumpfen* einer Säure). Durch Messung des Unterschiedes der übergeführten Salzmenngen bei Stromdurchgang vor und nach der Mischung zweier Salze kann man, wenn auch ungenau, auf den Unterschied in der Änderung des Dissoziationsgrades schließen.¹⁰⁹⁾

War vor dem Zusatz die Konzentration von AB so groß, daß die Lösung gesättigt war, hatte also $C_A C_B$ den Wert des Löslichkeitsproduktes, so wird dieses *durch Zusatz von A'B überschritten* und es muß festes AB ausfallen.

Bei Fällungen werden diese desto vollständiger, je mehr Fällungsmittel zugesetzt wird.¹¹⁰⁾ (Fällt man z. B. $AgNO_3$ mit KCl , so bleibt desto weniger Ag -Ion in Lösung, je höher die Konzentration von Cl^- wird, abgesehen von Komplexbildung.)

Arrhenius hat untersucht¹¹¹⁾, wann beim Mischen beliebiger Volumina v und V zweier Lösungen mit einem gemeinsamen Ion keine Änderung des Dissoziationsgrades auftritt (isohydrische Lösungen) Er findet, daß dies dann der Fall ist, wenn in beiden das gemeinsame Ion die gleiche Konzentration hat, denn dann bleibt, wenn

108) *A. A. Noyes*, Z. f. ph. Ch. 9 (1892), p. 602; 27 (1898), p. 267; *A. A. Noyes* u. *D. Schwartz*, Z. f. ph. Ch. 27 (1898), p. 279.

109) *A. Schrader*, Z. f. El. 3 (1897), p. 498; *K. Hopfgartner*, Z. f. ph. Ch. 25 (1898), p. 115; *H. Hoffmeister*, Z. f. ph. Ch. 27 (1898), p. 345.

110) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 284; 5 (1890), p. 1; *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 372; *A. A. Noyes*, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 241; 9 (1893), p. 602; *C. Hoitsema*, Z. f. ph. Ch. 20 (1896), p. 272; *F. Barmwater*, Z. f. ph. Ch. 45 (1908), p. 557. Ausführliche Anwendungen bei *W. Ostwald*, Die wissenschaftl. Grundlagen der anal. Chemie, 6. Aufl., Dresden u. Leipzig 1917.

111) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 5 (1890), p. 1, nach Messungen von *C. Bender*, Wied. Ann. 22 (1884), p. 179; 31 (1887), p. 872; *S. Arrhenius*, Wied. Ann. 30 (1887), p. 51; *H. Wolf*, Z. f. ph. Ch., 40 (1902), p. 222; *A. J. Wakemann*, Z. f. ph. Ch. 15 (1894), p. 159.

keine Umsetzung eintritt, beim Mischen diese Konzentration konstant, während die Konzentration des anderen Ions C_1 und die des unzeretzten Salzes C_M die Werte $\frac{C_1 v}{v + V}$, $\frac{C_M v}{v + V}$ annehmen, so daß den Gleichgewichtsbedingungen weiter genügt wird. Entsprechendes gilt für die zweite Lösung.

Infolge der überwiegenden Ionenbeweglichkeit des H^+ haben isohydrische Säuren nahe gleiche Leitfähigkeit λ .¹¹²⁾ Die Isohydrie bleibt auch noch bei solchen Konzentrationen bestehen¹¹³⁾, bei welchen man eine Gültigkeit der Formeln nicht mehr erwarten kann. Abweichungen deuten auf chemische Reaktionen. (Solche sind auch dann zu vermuten, wenn geringere Gefrierpunktserniedrigungen auftreten, als erwartet werden.¹¹⁴⁾)

15. Mitwirkung des Lösungsmittels. Hydrolyse. Im Wasser besteht das Gleichgewicht (bei Konstantsetzung des Wasserpotentials)

$$(66) \quad C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = K_{H_2O} = 0,6 \cdot 10^{-14}.^{115)}$$

Bei einer Säurelösung in Wasser ist die H^+ Konzentration durch die Säure gegeben und nimmt einen wesentlich größeren Wert an als in reinem Wasser. C_{OH^-} stellt sich dementsprechend kleiner ein, umgekehrt ist es bei Basen. Beim Neutralisieren von vollständig dissoziierten Basen und Säuren, die ein vollständig dissoziiertes Neutralisalz geben, ist der einzige Vorgang der (infolge der Kleinheit von K_{H_2O} praktisch vollständige) Zusammentritt von H^+ und OH^- zu undissoziiertem H_2O , die freiwerdende Neutralisationswärme ist gleich der Dissoziationswärme Q_{H_2O} des Wassers, muß also bei allen Säuren und Basen, die obigen Bedingungen genügen, gleich sein. Sonst tritt noch die bei der Änderung des Dissoziationsgrades auftretende Wärmemenge hinzu.¹¹⁶⁾ Ist z. B. nur die Base nicht ganz dissoziiert, so ist

$$Q = Q_{H_2O} - Q_B(1 - \alpha).$$

Es gibt nun Ionen, welche mit einem der Ionen des Lösungsmittels Verbindungen mit ähnlich kleiner oder noch geringerer Dis-

112) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 31 (1899), p. 197.

113) *R. Hofmann*, Z. f. ph. Ch. 45 (1903), p. 584; 51 (1905), p. 59.

114) *M. Le Blanc* u. *A. A. Noyes*, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 385.

115) *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 155; *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 805; *J. Wijs*, Z. f. ph. Ch. 12 (1893), p. 514; *F. Kohlrausch* u. *A. Heydweiller*, Wied. Ann. 53 (1894), p. 209; *A. Heydweiller*, Ann. d. Ph. 28 (1909), p. 503.

116) *S. z. B. S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 96; 9 (1892), p. 339.