

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_0488

LOG Titel: 15. Mitwirkung des Lösungsmittels. Hydrolyse

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

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.

soziationskonstante als der des Wassers bilden.¹¹⁷⁾ Dann tritt die sogenannte *Hydrolyse* ein, das andere Ion des Wassers tritt im Überschuß auf, die Lösung reagiert nicht neutral. Es sei unter *S* das Säureanion, unter *B* das Kation verstanden. Dann gelten die Gleichgewichtsformeln

$$(67a) \quad C_{H^+} C_{S^-} = K' C_{SH}, \quad C_{OH^-} C_{B^+} = K'' C_{BOH}. \quad (67b)$$

Ist $K'' < K_{H_2O} > K'$, so ist in der Lösung wesentlich das unzersetzte Hydroxyd und die unzersetzte Säure nebeneinander vorhanden. Ist $K' C_{BOH} < K_{H_2O} < K' C_{SH}$ (starke Säure, sehr schwache Base), so ist C_{H^+} groß, weil C_{OH^-} durch das Gleichgewicht (67 b) klein gehalten wird, während das Gleichgewicht (67 a) nur das (klein bleibende) C_{SH} bestimmt. Die Lösung reagiert dann sauer (z. B. $BiCl_3 + 3H_2O = Bi(OH)_3 + 3H^+ + 3Cl^-$).

Wie Pfeiffer gezeigt hat, ändert auch die veränderte Auffassung Werners¹¹⁸⁾ über den chemischen Vorgang bei der Hydrolyse (67) nicht.

Ganz Analoges tritt auch bei anderen Lösungsmitteln ein (Alkoholyse).¹¹⁹⁾

16. Schwache und starke Elektrolyte. a) *Schwache Elektrolyte.* Beim Vergleich mit der Erfahrung hat es sich herausgestellt, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen schwachen und starken Elektrolyten besteht. Erstere, d. h. solche, welche erst bei großen Verdünnungen merklich dissoziiert sind, gehorchen den theoretischen Formeln. Wenn man nach der Gleichung von Arrhenius und Ostwald bei verschiedenen Verdünnungen die Dissoziationskonstante berechnet, findet man sie tatsächlich gut konstant.¹²⁰⁾ Allerdings zeigen sich manchmal bei sehr großen Verdünnungen Abweichungen, sei es ein Ansteigen oder das Auftreten von Minimis oder Maximis. Doch kann

117) J. Walker, Z. f. ph. Ch. 32 (1900), p. 137; J. Shields, Z. f. ph. Ch. 12 (1893), p. 167; H. Lundén, J. chim. phys. 5 (1907), p. 145; J. Lundberg, Z. f. ph. Ch. 69 (1909), p. 442; A. A. Noyes, Y. Kato u. R. B. Sosman, Z. f. ph. Ch. 73 (1910), p. 1; Th. Madsen, Z. f. ph. Ch. 36 (1901), p. 290.

118) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, p. 232, 2. Aufl. Braunschweig 1913. P. Pfeiffer, Ber. d. D. chem. Ges. 40 IV (1907), p. 4036.

119) H. Goldschmidt, Z. f. El. 22 (1916), p. 11.

120) W. Ostwald, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 270; 3 (1889), p. 241, 369; H. G. Bethmann, Z. f. ph. Ch. 5 (1890), p. 385; R. Bader, Z. f. ph. Ch. 6 (1890), p. 289; P. Walden, Z. f. ph. Ch. 8 (1891), p. 433; 10 (1892), p. 563, 638; F. P. Ebersbach, Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 609; G. Bredig, Z. f. ph. Ch. 13 (1894), p. 289; E. Franke, Z. f. ph. Ch. 16 (1895), p. 463; E. Bauer, Z. f. ph. Ch. 56 (1906), p. 215.