

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_0489

LOG Titel: 16. Schwache und starke Elektrolyte

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

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.

dies auf Unsicherheiten der Bestimmung zurückzuführen sein, da man von den gemessenen Werten auf unendliche Verdünnungen extrapolieren und die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels abziehen muß. Kleine Fehler hierbei fallen für die Rechnung stark ins Gewicht.¹²¹⁾ Die aus der Leitfähigkeit bestimmten Dissoziationsgrade stimmen mit den nach den anderen Methoden (Nr. 21) gemessenen gut überein.¹²²⁾

b) *Starke Elektrolyte.*¹²³⁾ Ganz anders liegt es bei starken Elektrolyten, die schon bei geringer Verdünnung weitgehend dissoziiert sind. Berechnet man hier die Dissoziationskonstante, so findet man stets eine sehr starke Abnahme derselben mit steigender Verdünnung.¹²⁴⁾ Auch stimmen die nach der Leitfähigkeitsmethode berechneten Dissoziationen meist ungefähr, aber durchaus nicht genau mit den aus den Gefrier- usw. Methoden berechneten.¹²⁵⁾ Endlich zeigt sich ein starker Einfluß von Neutralsalzen auf die Löslichkeit (s. Nr. 34, 36) und das Potential von Ketten.¹²⁶⁾ Auch findet sich eine Wirkung von Neutralsalzen in Fällen, wo sie nicht erwartet wird, z. B. bei Katalysen (Nr. 24).

Man hat versucht, den tatsächlichen Gang der Dissoziation durch eine Reihe von Interpolationsformeln darzustellen, von denen einige im folgenden zusammengestellt sind (die Indizes J und M weisen auf Ionen und Salzmoleküle hin, die Größen D und ρ sind Konstante, v bedeutet das in Nr. 14a definierte Volumen):

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)\sqrt{v}} \quad (127),$$

$$K = \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 v}, \quad K' = \frac{C_J^{\frac{3}{2}}}{C_M} \quad (128),$$

121) S. z. B. *R. Lorenz*, Z. f. anorg. Ch. 108 (1919), p. 81, 191.

122) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 632; *J. H. van t'Hoff* u. *L. Reich*, Z. f. ph. Ch. 3 (1889), p. 198; *H. C. Jones*, Z. f. ph. Ch. 12 (1893), p. 623; *R. Abegg*, Z. f. ph. Ch. 20 (1896), p. 207; *M. Wildermann*, Z. f. ph. Ch. 15 (1894), p. 337; *R. Wegscheider*, Wr. Monatsh. f. Ch. 23 (1902), p. 317.

123) Zusammenfassungen und Literatur: *K. Drucker*, Die Anomalie der starken Elektrolyte, Stuttgart 1905; *J. R. Partington*, J. Chem. Soc. 97 (1910), p. 1158; *A. Sachanow*, Z. f. El. 20 (1914), p. 529; *N. Dhar*, Z. f. El. 22 (1916), p. 245; s. ferner z. B. *A. A. Noyes* u. *W. D. Coolidge*, Z. f. ph. Ch. 46 (1903), p. 323; *W. Roth*, Z. f. ph. Ch. 42 (1903), p. 228; *B. Schapire*, Z. f. ph. Ch. 49 (1904), p. 513.

124) Allerdings ist auch bei starken Elektrolyten manchmal gute Übereinstimmung behauptet worden; s. *W. Ostwald*, Z. f. ph. Ch. 3 (1889), p. 170, 241, 369.

125) *S. A. A. Noyes* u. *K. G. Falk*, J. Am. Chem. Soc. 34 (1912), p. 485.

126) *Z. B. G. Poma*, Z. f. ph. Ch. 87 (1914), p. 196; 88 (1914), p. 671.

127) *M. Rudolphi*, Z. f. ph. Ch. 17 (1895), p. 385.

128) *J. H. van t'Hoff*, Z. f. ph. Ch. 18 (1895), p. 300.

$$K = \frac{\alpha^n}{(1-\alpha)\sqrt{v}}^{129}), \quad K = \frac{\alpha^n v}{1-\alpha} \quad 1,4 < n < 1,9^{130}),$$

$$K = \frac{\alpha^n}{1-\alpha} v^{1-n}, \quad K' = \frac{C_J^n}{C_M} \quad 1,36 < n < 1,55^{131}),$$

$$K = \frac{\alpha^2}{v + \alpha q}^{132}), \quad K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} - D\left(\frac{\alpha}{v}\right)^m^{133)}$$

Die ersten drei sind häufig benützt und stimmen in vielen Fällen besser als das *Ostwaldsche* Verdünnungsgesetz (65), reichen aber ebenfalls nicht immer aus.

Die beiden ersten hat man durch Annahme von Komplexbildung sei es der Ionen, sei es der unzersetzten Moleküle zu deuten versucht.

Andererseits hat man angenommen, daß sich die Dissoziation nicht aus den Leitfähigkeiten berechnen lasse oder daß die Ionen selbst eine dissoziierende Wirkung ausüben.¹³⁴⁾

So hat *P. Walden*¹³⁵⁾ die Dielektrizitätskonstante schwach leitender Lösungen (gute Elektrolyte in schwach ionisierenden Medien) untersucht und eine starke Zunahme derselben mit der Konzentration gefunden, und zwar eine desto größere, je besser die Leitfähigkeit ist (daß leichter dissoziierbare Salze eine größere Dielektrizitätskonstante haben, ist leicht erklärlich, da diese ja den Widerstand des Moleküls gegen elektrische Deformation mißt). Diese Wirkung wird sowohl den neutralen Molekülen als auch den Ionen zugeschrieben. Infolge des großen Einflusses der Dielektrizitätskonstante der Umgebung auf die Dissoziation (Nr. 17) glaubt nun *Walden* dadurch die Abweichungen von (65) (und eventuell auch den Gang der Leitfähigkeit, Nr. 20) erklären zu können, daß mit steigender Konzentration die Dielektrizitätskonstante der Lösung und damit die Dissoziationskonstante zunimmt. Natürlich sollte auch die Dissoziationskonstante des Lösungsmittels selbst zunehmen.

Doch haben *Bain* und *Coleman*¹³⁶⁾ keine Zunahme des Ionisationsgrades von Wasser durch Salzzusatz feststellen können. Auch scheint es unwahrscheinlich, daß dieser Effekt bei wässrigen Lösungen viel

129) *F. Kohlrausch*, Berl. Ber. 1900, p. 1002; Z. f. El. 13 (1907), p. 333.

130) *L. Storch*, Z. f. ph. Ch. 19 (1896), p. 13.

131) *W. D. Bancroft*, Z. f. ph. Ch. 31 (1899), p. 188.

132) *J. Larmor*, Mem. Manch. Phil. Soc. 52 (1908), p. 33, 53.

133) *Ch. Kraus* u. *W. Bray*, J. Am. Chem. Soc. 35 (1913), p. 1315.

134) S. z. B. *Ch. Kraus*, Z. f. El. 20 (1914), p. 524; *A. Sachanow*, Z. f. El. 20 (1914), p. 529; s. auch *H. Euler*, Z. f. ph. Ch. 29 (1899), p. 603.

135) *P. Walden*, Bull. Ac. St. Pétersb. 6 (1912), p. 305, 1955.

136) *J. H. Mc Bain* u. *F. Coleman*, nach Nature 102 (1919), p. 432.

ausmachen kann, denn bei verdünnten Lösungen wird die Erhöhung der an und für sich hohen Dielektrizitätskonstante des Wassers kaum genügend groß sein, um den Dissoziationsgrad merklich zu ändern.

Einen wesentlichen Fortschritt brachte der experimentelle Beweis, daß bei immer weiter getriebener Verdünnung die Abweichungen vom *Ostwaldschen* Gesetz schließlich verschwanden: nach *Arrhenius* für kleinere Konzentrationen als $2 \cdot 10^{-4}$ normal, nach *Washburn* und *Weiland* für $2-7 \cdot 10^{-5}$ normale KCl-Lösungen, wobei $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = 0,02$ v.¹³⁷⁾

Man mußte also vermuten, daß bei Ionen die Gesetze verdünnter Lösungen als Grenzgesetze gelten, aber früher als bei neutralen Molekülen ihre Gültigkeit verlieren.

Bezüglich der Lösungen der üblichen Konzentrationen liegt ein Versuch von *Jahn* und *Nernst*⁸⁷⁾ vor, ihre früher genannten Formeln (60) anzuwenden.

Erfolg brachte erst die Berücksichtigung der *elektrischen Kräfte* zwischen den Ionen. Unter der Annahme, daß die Dichte der Ionen eines Vorzeichens durch die Anwesenheit anderer nicht beeinflußt wird, haben *Türin*, *Malmström* und *Kjellin*¹³⁸⁾ Ansätze gemacht, wobei sie so rechnen, daß sie in die mittlere potentielle Energie den mittleren Abstand einsetzen (was unrichtig ist, die richtige Art zu rechnen s. *Debye*¹³⁹⁾). Es ergibt sich hierbei das Gesetz von *Walden* ($\epsilon =$ Dielektrizitätskonstante)

$$(75) \quad \alpha = f(\epsilon \sqrt[3]{v}) \quad (\text{Nr. 17}).$$

Erst *Milner*¹⁴⁰⁾ führt die Rechnung konsequent durch unter Berücksichtigung des Umstandes, daß nach dem *Boltzmannschen* $e^{-\frac{x}{kT}}$ Satz (Encykl. V 10, Nr. 46) entgegengesetzt geladene Ionen im Mittel einen kleineren Abstand haben als gleichgeladene. Er berechnet das gegenseitige, von den elektrostatischen Kräften herrührende Virial (Encykl. IV 1, Nr. 48; IV 2, Nr. 28; V 10, Nr. 18) der Ionen, das bei *Coulombschen* Kräften identisch ist mit der negativen potentiellen Energie U (d. h. der Arbeit, die nötig ist, um die Ionen in unend-

137) *S. Arrhenius*, Medd. K. Vet. Nobelinstitut 2 (1913), 42; *E. W. Washburn*, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918), p. 106, 122, 150; *H. J. Weiland*, ebenda 40 (1918), p. 131.

138) *Vl. v. Türin*, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 403; 36 (1901), p. 524; *R. Malmström*, Z. f. El. 11 (1905), p. 797; *E. Baur*, Z. f. El. 11 (1905), p. 936; 12 (1906), p. 725; *F. A. Kjellin*, Z. f. ph. Ch. 77 (1911), p. 192.

139) *P. Debye*, Phys. Z. 21 (1920), p. 178.

140) *S. R. Milner*, Phil. Mag. 23 (1912), p. 551; 25 (1913), p. 743.

liche Entfernung zu bringen) und daher aus der Boltzmannschen Funktion χ durch Mittelung erhalten wird.

Milner findet hierfür bei gleichwertigen Ionen ($N =$ Loschmidt'sche Zahl pro Mol, $\epsilon =$ Dielektrizitätskonstante, $e =$ Ionenladung)

$$(68) \quad \frac{U}{N} = \left(\frac{8\pi N}{3} C\right)^{\frac{1}{3}} \frac{e^2}{\epsilon} \Phi \left[\left(\frac{8\pi}{3} N \frac{C e^6}{\epsilon^3 (kT)^3}\right)^{\frac{1}{3}} \right].$$

Φ läßt sich nur für kleine Argumentwerte geschlossen darstellen und wird dann

$$(69) \quad \sim \sqrt{\frac{\pi}{2 \epsilon k T}} e \left(\frac{8\pi N}{3} C\right)^{\frac{1}{6}} \cdot 140a)$$

Diese Energie gibt ein Zusatzpotential zu (57)

$$(70) \quad \Delta\mu = T \int_{\infty}^T \left(\frac{U}{T^2} dT\right)_v = RT \int_0^x dx \Phi(x),$$

was sich bei Konzentrationen von 10^{-4} bis 10^{-1} normal durch

$$(71) \quad \Delta\mu = -1,62 \sqrt{\frac{C}{T}} \text{ cal.}$$

angenähert darstellen läßt.¹⁴³⁾ Aus $\Delta\mu$ folgen dann (Nr. 33) alle anderen Eigenschaften der Lösung. Die Gefrierpunktserniedrigungen lassen sich ohne weitere Konstante gut darstellen.

Milner¹⁴¹⁾ hat auch den Einfluß der elektrischen Kräfte auf die Beweglichkeit untersucht, ein Problem, das schon von P. Hertz¹⁸⁹⁾ behandelt wurde und Abnahme der Beweglichkeit mit steigender Konzentration ergeben hatte (Nr. 19).

Im Anschluß an diese Untersuchungen vertritt N. Bjerrum¹⁴²⁾ die Ansicht, daß die starken Elektrolyte vollständig dissoziiert sind. Der bisher angenommene Wert von $\alpha < 1$ sei vorgetäuscht, und zwar bei Leitfähigkeitsmessungen (vgl. Nr. 18) durch den Effekt von Hertz, der einen (allerdings theoretisch noch nicht berechenbaren) „Leitfähigkeitskoeffizienten“ $f_A < 1$ ergebe.

Ebenso erklärt die Untersuchung von Milner folgende Abweichungen von dem Verhalten neutraler Moleküle: Bei den Potentialmessungen an Ketten das Auftreten eines „Aktivitätskoeffizienten“ f_a ,

$$(72) \quad RT \lg f_a = \Delta\mu,$$

140a) Bei Milner steht $\sqrt{\frac{2}{3}}\pi$, doch sind seine Zahlen mit obiger Formel gerechnet.

141) S. R. Milner, Phil. Mag. 35 (1918), p. 214, 352.

142) N. Bjerrum, Z. f. El. 24 (1918), p. 321; Z. f. anorg. Ch. 109 (1920), p. 275. Dies hat Sutherland (Anm. 188) schon früher für alle Elektrolyte behauptet.

bei den Gefrierpunkts- usw. Messungen das Auftreten eines „osmotischen“ Koeffizienten f_o , definiert durch das Lösungsmittelpotential (vgl. (56))

$$(73) \quad \mu^0 + RT f_o \lg(1 - x),$$

der mit f_a durch

$$(74) \quad f_o + x \frac{\partial f_o}{\partial x} = 1 + x \frac{\partial \lg f_a}{\partial x}$$

nach (72) und (10') verknüpft ist.

Auch die „*Neutralsalzwirkung*“ (vgl. Nr. 36) läßt sich entsprechend aufklären.

*J. C. Ghosh*¹⁴³) rechnet weniger korrekt als *Milner*. Er betrachtet die Lösung als ein Ionengitter, wie es der entsprechende Salzkristall ist. Für die Leitfähigkeit kommen nur die Ionen in Betracht, deren kinetische Energie größer als die potentielle Gitterenergie U ist, so daß sie sich aus dem Gitter losreißen können (tatsächlich fehlt da wohl ein Zahlenfaktor). Aus der potentiellen Energie des Gitters folgt

wieder das Zusatzpotential $\Delta\mu = T \int_{\infty}^x \frac{U}{T^2} dT$. Beim NaCl-Typus wird

$$U = \frac{Ne^2}{2s} \sqrt{2CN} \text{ gesetzt, also } \Delta\mu = -U.$$

Die Leitfähigkeit ergibt sich durch Multiplikation des Wertes, der ohne elektrostatische Kräfte auftreten würde, mit $e^{-\frac{U}{RT}}$.

17. Einfluß des Lösungsmittels auf die Dissoziation. Es war schon früh aufgefallen, daß gerade das Wasser, das ja noch in mancher anderen Beziehung eine Sonderstellung einnimmt, so stark ionisierend wirkt, aber bald zeigten sich auch andere Flüssigkeiten wirksam. *Dutoit* und *Aston*^{143a}) meinten, daß das Lösungsmittel, um eine starke ionisierende Wirkung auszuüben, stark assoziiert sein müßte. *Brühl*¹⁴⁴) führte diese Wirkung auf das Vorhandensein ungesättigter Valenzen (besonders von Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff) im Molekül des Lösungsmittels zurück. *Thomson* und *Nernst*¹⁴⁵) wiesen darauf hin, daß eine große *Dielektrizitätskonstante* ϵ günstig wirken müßte, da sie die Kraft zwischen den getrennten Ionen auf den Bruchteil $\frac{1}{\epsilon}$

143) *J. C. Ghosh*, J. Chem. Soc. 113 (1918), p. 449, 627, 707.

143a) *P. Dutoit* u. *E. Aston*, Paris C. R. 125 (1897), p. 240; *P. Dutoit* u. *L. Friderich*, Bull. Soc. Chim. Paris (3) 19 (1898), p. 321.

144) *J. W. Brühl*, Z. f. ph. Ch. 27 (1898), p. 319; 30 (1899), p. 3.

145) *J. J. Thomson*, Phil. Mag. (5) 36 (1893), p. 320; *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 13 (1894), p. 531.