

Die Theorie
der
Elektrolytischen Dissociation.

Von

Dr. Max Roloff,
Privatdocent an der Universität Halle.



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH
1902

ISBN 978-3-662-36015-6 ISBN 978-3-662-36845-9 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-36845-9
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1902

Sonderabdruck aus der
„Zeitschrift für angewandte Chemie“ 1902. Heft 22 bis 24.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Abschnitt: Begründung der Dissociationstheorie aus den Leitfähigkeitserscheinungen der Elektrolyte	3
Beziehungen der Elektrolyse der Salze zur chemischen Verwandtschaft nach Davy 3. Theorie von Berzelius 4. Mechanismus der Stromleitung nach Grothuss 6. Gesetz von Faraday 6. Demonstrationen der Ionenwanderung 7. Einwände von Grove und Clausius 8. Arbeiten von Hittorf 10. Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen von Kohlrausch 12.	
II. Abschnitt: Begründung der Dissociationstheorie aus den anomalen osmotischen Drucken, Dampfdrucken, Siedepunkten und Gefrierpunkten	14
Der Vertheilungssatz 15. Halbdurchlässige Wände 16. Osmose 18. Isotonische Lösungen 19. Berechnung des osmotischen Druckes 21. Gesetz von van 't Hoff 23. Dampfdruckerniedrigung 24. Siedepunktserhöhung 27. Gefrierpunktserniedrigung 28. Bildung von Doppelmoleculen 31.	
III. Abschnitt: Die weitere Entwicklung der Dissociationstheorie	33
Berechnung des Dissociationsgrades durch Arrhenius aus den anomalen Gefrierpunktsdepressionen 33, aus den Leitfähigkeiten 34, aus den Löslichkeitsbeeinflussungen 37. Einige Dissociationsgrade 38. Allgemeine Regeln für die Dissociationsgrade 38. Das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz 41. Gültigkeitsbereich desselben 42. Andere Formeln für das Verdünnungsgesetz 43. Dissociation in anderen Lösungsmitteln 44. Beziehung zur Dielectricitätsconstante 45. Theoretische Begründung des van 't Hoff'schen Verdünnungsgesetzes 46. Zusammenhang zwischen der dissociirenden Kraft und der Polymerisation der Lösungsmittel 48.	

IV. Abschnitt: Einwände gegen die Dissociationstheorie . . . 49

Die Hydrattheorie 49. Die Associationstheorie 52. Elektrische Ladung der Ionen 52. Potentialdifferenz zwischen Lösungen 53. Formel von Nernst 54. Lösungstension der Metalle 54. Energiegehalt der Ionen 56. Ladungen mehrwerthiger Ionen 59. Elektrostriction 60. Wasseranlagerung an die Ionen 62.

V. Abschnitt: Anwendungen der Dissociationstheorie . . . 64

Physikalische Eigenschaften der Salzlösungen 64. Chemische Eigenschaften der Salzlösungen 66. Avidität der Säuren 67. Dissociationsbeeinflussung 68. Theorie der Indicatoren 70. Löslichkeiterniedrigung durch gleichionige Zusätze 71. Fällungen mit Schwefelwasserstoff 74. Fällung der Carbonate 74. Fällung der Hydroxyde 75. Silbertitration nach Mohr 75. Löslichkeitsvermehrung 76. Neutralisation der Basen durch Säuren 77. Hydrolytische Dissociation 79. Saure Salze zweibasischer Säuren 81. Basische Carbonate 82. Berechnung der Dissociationsconstante des Wassers 82. Dissociation im festen und gasförmigen Zustande 83.

Aus den Kreisen praktischer Chemiker ist mehrfach die Aufforderung an mich herangetreten, Aufklärung über das Wesen der elektrolytischen Dissociation und über die Grundlagen der Ionentheorie zu geben. Es erscheint mir deshalb angebracht, das zu Vorträgen im Bezirksverein deutscher Chemiker für Sachsen und Anhalt und im Chemikerverein zu Stassfurt zusammengestellte Material auch weiteren Kreisen zugänglich zu machen. An Lehrbüchern der physikalischen Chemie und der Elektrochemie ist ja freilich kein Mangel, aber das darin behandelte Gebiet ist so gross, dass Viele durch die zur Verarbeitung erforderliche Mühe abgeschreckt werden, die nur sehen wollen, was an den modernen Theorien eigentlich daran ist und ob ein eingehendes Studium sich für sie verlohnen würde.

Die vorliegende Darstellung ist deshalb in erster Linie nicht darauf berechnet, wissenschaftlich neue Thatsachen ans Licht zu bringen oder das bisher vorliegende Material in lückenloser Vollständigkeit wiederzugeben, sie soll nur aus der Fülle des letzteren das herausgreifen, was zur Erläuterung der Grundbegriffe und ihrer Anwendungen auf Fragen der täglichen chemischen Praxis dienen kann.

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation hat seit ihrer Begründung, oder richtiger gesagt, seit ihrer präzisen Formulierung durch Arrhenius i. J. 1887, viele Anhänger und mehr Feinde gefunden. „Die Forderung, Lösungen von Stoffen, wie Chlorwasserstoff, Chlorkalium, Kaliumhydroxyd, die man als durch die stärksten Verwandtschaften verbunden ansah, als in ihren Lösungen zerfallen anzusehen, und zwar als ziemlich vollständig dissociirt, fand zunächst vielfachen Widerspruch, der um so leidenschaftlicher geltend gemacht wurde, je weniger die Gegner

von der Theorie, die sie bekämpften, und ihren Grundlagen verstanden hatten.“ Diese Worte von W. Ostwald¹⁾ haben leider auch heute von ihrer Gültigkeit noch nichts verloren. Die Theorie hat allerdings etwas an sich, das allem „chemischen Gefühl“ widerspricht, und naturgemäss versteht Niemand sich leicht dazu, mit den altgewohnten Anschauungen zu brechen und neue anzunehmen, deren Unhaltbarkeit „auf den ersten Blick einleuchtet“. Von dem ernstesten Naturwissenschaftler muss man aber verlangen, dass er sich nicht durch Autoritätenglauben bestechen lässt, sondern alle, auch die scheinbar gewagtesten Hypothesen objectiv prüft, und dass er nicht nach unbestimmten Gefühlen und oberflächlich vorgefassten Meinungen, sondern nach der Logik der experimentell gefundenen Thatsachen sein Urtheil bildet.

Es soll deshalb im I. und II. Theil dieser Abhandlung gezeigt werden, dass die Dissociationstheorie nicht durch das müssige Spiel einer verschrobenen Phantasie erdacht ist, sondern dass die experimentelle Arbeit eines halben Jahrhunderts sie als logische Consequenz nach sich zog.

Im III. und IV. Theil soll geschildert werden, wie das auf verschiedenen unabhängigen Wegen gefundene, aber bis dahin nur zaghaft und unbestimmt ausgesprochene Resultat mit grosser Kühnheit scharf präcisirt, die Theorie darauf gegründet, weiterentwickelt und gegen die zahlreichen mehr oder minder überlegten Einwendungen vertheidigt wurde.

Der V. Theil soll sich mit den Anwendungen der Ionentheorie auf specielle chemische Probleme beschäftigen und den Beweis für die unverkennbare praktische Überlegenheit der „modernen“ Anschauungen über die älteren erbringen.

¹⁾ Lehrb. d. allg. Chemie. 2. Aufl. Bd. II, 1, 543.