

Versuch einer Erklärung des Zustandekommens der elektrolytischen Dissociation.

Von

Dr. Franz v. Hemmelmayr,

Professor an der k. k. Staatsoberrealschule in Linz a. D.

Eine jener Theorien, welche im Stande sind einer Wissenschaft ganz neue bis dahin verschlossene Gebiete zu eröffnen, und bisher scheinbar völlig unabhängige Erscheinungen einander, und somit dem Verständnisse näher zu bringen, ist unzweifelhaft die elektrolytische Dissociationstheorie von Svante Arrhenius.

Nach den Lehren derselben verfallen alle Elektrolyte, wenn man sie in Wasser löst, in ihre Ionen, das heisst in entgegengesetzt elektrisch geladene Atome oder Atomcomplexe. So tritt beispielsweise bei der Lösung von Chlorwasserstoffgas in Wasser Zerfall, oder wenn wir den Ausdruck vorziehen, Dissociation ein, in ein positiv elektrisch geladenes Wasserstoff- und ein negativ elektrisch geladenes Chlorion. Diese elektrischen Ladungen der Atome sind wesentlich für die Ionen, sie ertheilen eben denselben ganz andere Eigenschaften, als wie sie den Körpern im gewöhnlichen molecularen Zustande zukommen.

Ohne näher auf die Folgerungen einzugehen, die man aus dieser, wie bereits erwähnt, sehr fruchtbringenden Theorie gezogen hat, will ich im Folgenden mich bemühen, eine Erklärung für die Ionenbildung zugeben.

Ich will zunächst der Einfachheit halber mit der Betrachtung eines aus bloss zwei Atomen zusammengesetzten Elektrolyten beginnen und wähle zu diesem Zwecke den Chlorwasserstoff, wobei ich ferner von jeder Vermuthung über die Art des Zusammenhanges der Atome im Molecule absehe.

Nach der kinetischen Gastheorie sind die Molecule eines Gases in stetiger Bewegung begriffen. Kommt nun ein solches Chlorwasserstoffmolecul in das Wasser, so wird seiner Bewegung ein gewisser und zwar ziemlich grosser Widerstand entgegengesetzt. Wie nun bei der Reibung von grossen Massen an einander Electricität auftritt, so kann ich — was natürlich nur Hypothese bleiben muss — auch annehmen, dass bei der Reibung der Molecule eine elektrische Ladung derselben eintritt. Es werde also in unserem Falle das Chlorwasserstoffmolecul durch die Reibung beispielsweise positiv, das Reibzeug — hier die Wassermolecule — negativ elektrisch. Auf die Electricität der Wassermolecule will ich später zu sprechen kommen, und mich vorläufig mit den Chlorwasserstoffmoleculen beschäftigen.

Durch die gleichnamige elektrische Ladung des Wasserstoff- und Chloratoms werden sich dieselben abstossen, und bei genügend starker Ladung wird eine Trennung des Molecules eintreten, dasselbe wird dissociiren, und zwar vorläufig in gleichnamig elektrische Atome.

Nachdem dieser Zerfall eingetreten ist, gestalten sich die Verhältnisse aber sofort anders. Während früher das ganze Chlorwasserstoffmolecul durch Reibung an den Wassermoleculen elektrisch wurde, sind es nach der Trennung zwei neue Körper, das Chloratom und das Wasserstoffatom. Uebertrage ich jetzt eine Erfahrung, die wir bei groben Massen stets machen können, dass nämlich verschiedene Körper bei der Reibung am selben Reibzeug entgegengesetzt bezeichnete Electricität annehmen können, auch auf die Atome, so ist wohl die Annahme gestattet, dass das Wasserstoffatom und das Chloratom sich bei der Reibung an den Wassermoleculen entgegengesetzt elektrisch laden. Dass dieselben schon bei der Dissociation Ladung und zwar gleichnamige besitzen, kann, wie ich glaube, nicht von Belang sein, da das eine Atom eben zuerst seine ursprüngliche Electricität verlieren, das andere aber gleich stärker geladen werden wird. Schliesslich werden beide Atome eine gewisse Ladung angenommen haben, die ihrer Capacität entspricht. Hiemit wäre zunächst das Entstehen der entgegengesetzt elektrisch geladenen Ionen erklärt.

Durch die gegenseitige Anziehung der positiven und negativen Electricität wird wieder das Bestreben zum Ausgleich derselben eintreten, und auch theilweise erfüllt werden, so dass,

wie dies ja in der elektrolytischen Dissociationstheorie angenommen wird, ein fortwährendes Bilden und Verschwinden von Ionen stattfinden wird.

Aber noch eines Umstandes möchte ich Erwähnung thun, der mir für die ganze Hypothese wichtig erscheint und der zur Stabilisirung des Zustandes beitragen würde.

Denken wir uns zwischen ein positives Wasserstoffion und ein negatives Chlorion ein Wassermolecul¹⁾ treten — welcher Fall wohl immer denkbar ist — so haben wir, da Wasser ein Nichtleiter ist, einen Condensator, eine Art Leydener Flasche. Dadurch wird die Capacität jedes Ions bedeutend vergrössert werden, bis schliesslich auch hier ein Endzustand eintreten wird.

Ich möchte mir das Ganze etwa so denken, wie eine Franklin'sche Tafel, die auf beiden Seiten mit verschiedenen Belegungen versehen, durch Reiben mit demselben Reibzeug elektrisirt wird.

Kommt ein solches System an ein zweites in umgekehrter Lage, wie dies in Folge der Anziehung, für concentrirte Lösungen häufig der Fall sein wird, so wird das System entladen, es tritt Neubildung von Moleculen ein. Je verdünnter die Lösung, umso seltener wird wegen des grossen Abstandes der einzelnen Systeme ein solcher Fall eintreten, so dass die Möglichkeit einer vollständigen Dissociation bei unendlicher Verdünnung sich ohne weiteres ergibt.

Ein Umstand darf natürlich nicht vergessen werden. Wie schon eingangs erwähnt, müssen bei der Reibung der Chlorwasserstoffmoleculen an den Wassermoleculen auch letztere und zwar entgegengesetzt elektrisch werden. Ich kann demnach, oder muss vielmehr analog dem früher Vorausgesetzten annehmen, dass auch die Wassermoleculen in Wasserstoff- und Hydroxylionen dissociiren werden, um schliesslich ähnliche Ionensysteme zu geben wie früher der Chlorwasserstoff, der jetzt als Dielectricum fungiren wird. Während aber die Lösung für Chlorwasserstoff sehr verdünnt sein kann, ist sie für Wasser äusserst concentrirt, weshalb nur sehr wenige seiner Ionen erhalten bleiben werden.

¹⁾ Man könnte selbstredend auch mehr als eines annehmen, der Einfachheit halber, und da der Vorgang im wesentlichen derselbe sein wird, wurde aber bloss eines in Betracht gezogen.

Ich habe bisher nur den einfachsten Fall betrachtet, nämlich den, wo ebenso wie in der Chlorwasserstoffsäure bloss zwei Atome vorhanden sind, wo also jedes Jon bloss ein elektrisch geladenes Atom vorstellt. Ich will im Folgenden meine Ausführungen auch auf den complicirteren Fall ausdehnen, in dem mehrere Atome im Molecul vorhanden sind, die aber bei der Lösung in Wasser doch nur zwei Jonen liefern. Ich wähle hiefür die Schwefelsäure.

Nehme ich an, dass in Folge der Eigenbewegung der Schwefelsäuremolecul (welcher Art diese Bewegung auch immer sein möge) zuerst das ganze Molecul gleichnamig elektrisch geladen wird, so muss ich gleichzeitig voraussetzen, dass der Atomcomplex SO_4 einer weit grösseren Ladung bedarf, um in Sauerstoff und Schwefel gespalten zu werden, als sie zur Trennung von H_2SO_4 in H_2 und SO_4 nöthig ist. Diese Annahme dürfte kaum eine gezwungene zu nennen sein, da man sich ja doch bisher mit einer ähnlichen behelfen muss, nämlich der, dass die Atomverbindung SO_4 viel schwerer dissociirbar ist als die Schwefelsäure.

Es wird demnach vorderhand die Anziehung von H_2 und SO_4 überwunden werden, es wird Dissociation eintreten. Die Dissociationsproducte werden analog dem bereits früher Gesagten durch Reibung an den Wassermoleculen elektrisch und zwar entgegengesetzt elektrisch werden, sie werden in den Jonenzustand übergehen. Da aber hier doppelt so viele Wasserstoffjonen gebildet werden, als im vorher besprochenen Falle, so ist auch denselben viel öfter Gelegenheit zur Wiedervereinigung gegeben, es wird erst bei weit grösserer Verdünnung vollständige Dissociation in zwei Wasserstoff- und ein SO_4 -Jon eintreten, während bei grösserer Concentration es den Anschein haben wird, als seien H und HSO_4 jonen in der Lösung vorhanden. Endlich werden die erwähnten Leydenerflaschensysteme sich bilden, wobei ich annehme, dass die eine Belegung von zwei Wasserstoffjonen, die andere vom SO_4 jon gebildet wird.

Dass das letztere nicht die zur Trennung in Schwefel und Sauerstoff nöthige Elektrizitätsmenge aufnehmen kann, scheint darauf zurückzuführen zu sein, dass seine Capacität im Condensator von der Capacität der andern Belegung, aber von der der beiden Wasserstoffjonen abhängt, und diese hiezu eben zu klein ist.

Ebenso wie bei der Schwefelsäure dürfte sich die Ionenbildung auch bei den andern complicirt zusammengesetzten Moleculen erklären lassen.

Indem ich zum Schlusse das Gesagte noch einmal kurz zusammenfasse, glaube ich, dass sich eine Erklärung für das Zustandekommen der Ionenbildung und der damit verbundenen Entwicklung grosser Elektrizitätsmengen in den Lösungen, vielleicht in der Art geben liesse, dass man annimmt, dass zuerst durch Reibung der gelösten Moleculen an den Wassermoleculen die ersteren so stark elektrisch werden, dass der Zusammenhang des Moleculs gelöst wird, worauf die Dissociationsproducte durch abermalige Reibung am Wasser entgegengesetzt elektrisch geladen werden, um schliesslich unter Mitwirkung des Dielectricums Wasser Condensatorensysteme zu bilden. Die elektrischen Ladungen der vorübergehend wohl auch entstehenden Dissociationsproducte des Wassers gleichen sich fortwährend aus, da die Lösung für diesen Fall (Lösung des Wassers in dem ursprünglich als gelösten Körper betrachteten Lösungsmittel) äusserst concentrirt ist, so dass nur sehr kleine Mengen des Wassers in dissociirtem Zustande erhalten bleiben werden.

Auf einen Einwand, den man gegen die vorhin aufgestellte Hypothese machen könnte, möchte ich noch kurz mit ein paar Worten zu sprechen kommen. Man könnte nämlich sagen, dass im Falle die Hypothese richtig wäre, beispielsweise Chlorwasserstoff auch in einer Lösung in Bencol oder eines andern Nichtelektrolyten dissociiren müsste, was bekanntlich nicht der Fall ist. Trotzdem glaube ich, dass dies mit meiner Annahme nicht in Widerspruch steht.

Man kann sich ja ganz gut denken, dass die Chlorwasserstoffmoleculen durch Reibung an den Bencolmoleculen z. B. wohl auch elektrisch werden, dass aber die erzeugte Elektrizitätsmenge zur Dissociation nicht ausreicht, während bei der Reibung an den Wassermoleculen eben die hiezu nöthige Elektrizitätsmenge erzeugt wird.

Ist es ja doch auch bei groben Massen eine bekannte Thatsache, dass dieselben durch Reibung an verschiedenen Reibzeugen verschieden stark elektrisch werden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Lotos - Zeitschrift fuer Naturwissenschaften](#)

Jahr/Year: 1896

Band/Volume: [44](#)

Autor(en)/Author(s): Hemmelmayr Franz v.

Artikel/Article: [Versuch einer Erklärung des Zustandekommens der elektrolytischen Dissociation. 198-202](#)