

Die Entwicklung der Vorstellungen über die Natur der Elektrolyte<sup>1)</sup>.

Von Geh. Rat Prof. Dr. F. FOERSTER.

Vorgetragen in der 1. Allgemeinen Sitzung auf der 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 31. Mai 1928 in Dresden.

(Eingeg. 9. Juni 1928.)

Am 2. Oktober vorigen Jahres ist S v a n t e A r r h e n i u s verschieden. Sein Name wird in der Naturwissenschaft fortleben als der eines ihrer kühnsten bahnbrechenden Forscher. Ihm verdanken Chemie und Physik die Vorstellung, daß die Natur der Elektrolyte durch das Bestehen freier Ionen in ihnen bedingt ist, d. h. von stöchiometrischen Vereinigungen von Atomen oder Atomgruppen mit Elektrizitätsmengen. Da aber nach der Erfahrung sowohl das elektrische Leitvermögen molarer Mengen von Elektrolyten als auch der von ihnen ausgeübte, an ihrer Gefrierpunktserniedrigung zu messende osmotische Druck in Lösungen erst mit deren wachsender Verdünnung den nach der Zahl der möglichen Ionen zu erwartenden Werten sich annähern, wurde A r r h e n i u s zu der Annahme geführt, daß die Elektrolyte in Lösungen (wie auch in ihren Schmelzen) in ihre Ionen nur dissoziiert sind und diese mit den unzerfallenen Elektrolytmolekeln im Dissoziationsgleichgewichte stehen, z. B.



Mit steigender Verdünnung der Lösung werden solche Gleichgewichte in der Zerfallsrichtung verschoben. Nur wenn dadurch dieser Zerfall schließlich vollendet ist, kann das von einer molaren Menge ausgeübte Leitvermögen nicht mehr wachsen; wenn es bei höherer Konzentration unter diesem Grenzwerte  $\Lambda_\infty$  den Betrag  $\Lambda_v$  hat, so ist dies dadurch bedingt, daß im Lösungsvolumen  $V$  von der molaren Menge nur der Bruchteil  $\gamma$  in die Ionen gespalten ist. Unter der Voraussetzung, daß die Beweglichkeiten der Ionen von deren Konzentration unabhängig sind, ergibt sich der Dissoziationsgrad

$$\gamma = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} \quad (a)$$

Ebenso rührt es von unvollkommenem Zerfall her, wenn für einen Elektrolyten, der  $n$  Ionen auf ein Formelgewicht geben kann, statt der für  $n$  selbständige Teilchen zu erwartenden Gefrierpunktserniedrigung  $\vartheta_0$  nur der Betrag  $\vartheta$  beobachtet wird. Für  $\gamma$  ergibt sich dann

$$\gamma = \frac{n\vartheta}{(n-1)\vartheta_0} \quad (b)$$

Diese beiden voneinander ganz unabhängigen Wege gaben zunächst so bemerkenswert übereinstimmende Werte für den Dissoziationsgrad, daß dadurch A r r h e n i u s' Theorie der elektrolytischen Dissoziation eine starke Stütze erhielt.

Als der Begründer dieser Theorie hat A r r h e n i u s vor den Augen der Mitwelt gestanden. Aber der geniale, seinerzeit außerordentlich kühne Gedanke, daß überhaupt freie Ionen bestehen und an chemischem Geschehen wesentlichen Anteil haben, bleibt doch das Wertvollste, das ihm die Wissenschaft verdankt.

Dieser Gedanke hat, seit ihn A r r h e n i u s 1885 zuerst auf das Studium der Elektrolyte anwandte, dieses in höchstem Maße befruchtet und in der Folgezeit auch

auf ganz anderem Gebiete Bestätigung und Vertiefung gefunden. Die Atomforschung der letzten Jahrzehnte hat uns gelehrt, daß die Atome als aus einem Kern von winzigster Raumerfüllung bestehend zu denken sind, der der Träger ihrer Masse und zugleich von positiven Ladungen ist, und daß diese Kerne von freien negativen Elektronen, den Elementarquanten der Elektrizität, mit ungeheurer Geschwindigkeit umkreist werden. Wenn die Masse der Atome in der Reihe der chemischen Elemente wächst, nimmt, vom Wasserstoff an, die positive Kernladung von Atom zu Atom immer um eine Einheit zu, und im gleichen Maße steigt die Zahl der die Kerne umfliegenden Elektronen.

Deren Bahnen verlaufen, wie B o h r, S o m m e r f e l d u. A. vor allem auf Grund der Theorie der Spektren der Elemente uns gelehrt haben, derart, daß die Elektronen, die im Atom eines Elements bestimmte Bahnen eingeschlagen haben, diese beibehalten, wenn bei steigender Kernladung neue Elektronen mit neuen Bahnen hinzukommen. Diese neuen Bahnen verlaufen im allgemeinen zunächst noch ähnlich denen der zuvor aufgenommenen Elektronen, bis von ihnen ein nach allen Seiten symmetrisches System von höchster Stabilität erreicht ist. In ihm bilden die äußersten Punkte der normalen Bahnen der Elektronen gewissermaßen eine geschlossene Hülle um das Atom. Kommen dann neue Elektronen hinzu, so müssen sie sich in ihren Bahnen weiter vom Kern entfernen, mit deren äußersten Punkten eine neue Elektronenhülle um den Kern und seine inneren Hüllen schließen usw.

Die Atome mit ausgefüllter Hülle sind solche von höchster chemischer Stabilität, wie diejenigen der zu freiwilliger, chemischer Wechselwirkung nicht mehr befähigten Elemente der Heliumgruppe. Atome aber, deren äußere Hüllen nicht voll ausgefüllt sind, suchen ein höheres Maß von Stabilität zu erreichen. Dafür bestehen verschiedene Möglichkeiten. Sie können sich ihrer äußersten Elektronen entledigen, bis die von diesen freie, nächst vorangehende stabile Hülle erreicht ist, oder sie nehmen Elektronen von außen her in ihre äußere Hülle auf, bis diese zur nächstfolgenden stabilen Hülle ausgefüllt ist. Im ersteren Falle entstehen durch den Überschuß der Kernladung positiv geladene Kationen, deren positive Ladungszahl, also ihre Wertigkeit, der Zahl der abgegebenen Elektronen entspricht; im zweiten Falle werden durch den Elektronenüberschuß negativ geladene Anionen von einer der Zahl der aufgenommenen Elektronen gleichen Wertigkeit erzeugt. Durch diese von K o s s e l wie von G. N. L e w i s entwickelten Vorstellungen haben die Beziehungen zwischen Atomen und Ionen willkommene Klärung erfahren.

Die Möglichkeit zur Abgabe bzw. Aufnahme je eines Elektrons tritt z. B. ein, wenn ein Natriumatom, also das in der Reihe der Elemente auf das Neon folgende Atom, auf ein Fluoratom trifft, also auf das des dem Neon vorangehenden Elements. Dann kann jenes sein über die Neonkonfiguration hinausgreifendes Elektron an dieses

<sup>1)</sup> Für die Literatur wird auf die Aufsätze von H. U l i c h und E. J. B i r r, diese Zeitschrift 1928, S. 443 u. 467 verwiesen.

zur Auffüllung seiner 7 Außenelektronen zur 8-Schale des Neons abgeben.

Es ist nun eine weitere, durch die Untersuchung der Interferenzen der Röntgenstrahlen vermittelte wichtige Erkenntnis, daß in den Kristallen des bei der eben beschriebenen Wechselwirkung entstehenden Fluornatriums die Ionen nebeneinander, die Schnittpunkte der Gitterebenen des Kristalls abwechselnd besetzend, bestehen bleiben, in den Kristallen also als freie, nur elektrostatisch aufeinander wirkende Ionen vorhanden sind. Darin besteht die Natur der Kristalle der einfachsten Elektrolyte, der heteropolaren Verbindungen.

Es bietet sich aber für die Atome noch ein andersartiger Weg, zu Elektronenkonfigurationen erhöhter Stabilität zu gelangen: Um das kleine Kohlenstoffatom z. B. kreisen zwei Elektronen auf den engen Bahnen des Heliumatoms und vier Elektronen auf vier weiter ausgreifenden symmetrischen Bahnen. Deren Abgabe würde aber zu so starker Anhäufung überschüssiger Kernladung auf engstem Raume führen, daß ein vierwertiges Kohlenstoffkation unmöglich ist. Die unter Feuererscheinung vor sich gehende Einwirkung von Fluor auf Kohlenstoff ist dann so zu denken, daß die Außenelektronen des Kohlenstoffatoms, ohne den Kern zu verlassen, in die Elektronenbahnen von vier Fluoratomern derart eingreifen, daß sie auch den Fluorkern umfliegen, während gleichzeitig je ein Elektron jedes Fluoratoms auch den Kohlenstoffkern umkreist. Dann laufen um den Kohlenstoffkern in dessen Außenschale insgesamt acht Elektronen und ebenfalls um jeden Fluorkern, für beide ist das Höchstmaß der Stabilität erreicht, das der Neonkonfiguration entspricht. Hier hat aber keines der Atome die Selbständigkeit als Ion erlangt, sondern das ganze Gebilde aus 1 C und 4 F ist das in sich geschlossene System der Molekel des gasförmigen Kohlenstofftetrafluorids, eine unpolare Verbindung.

Wenn die Außenelektronen durch Punkte angedeutet werden, kann das durch Abb. 1 gegebene Schema den Gegensatz beider Arten von Verbindungen erläutern:

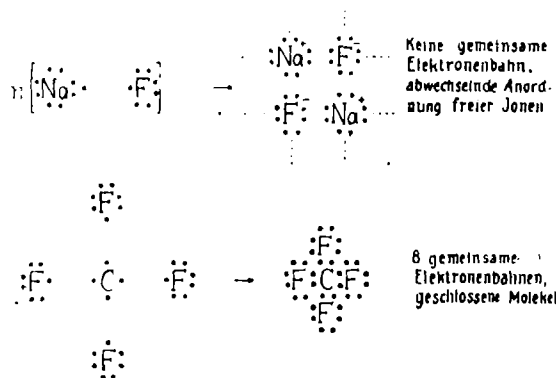


Abb. 1.

Diese aus der Atomtheorie sich ergebenden Überlegungen bahnen das Verständnis für den in der Geschichte der chemischen Theorien so viel umstrittenen Gegensatz zwischen den unpolaren, unitarischen, nicht leitenden und den heteropolaren, dualistisch aufgebauten, elektrisch leitenden Verbindungen an. Sie lehren, daß die für letztere geforderten freien Ionen sich besonders leicht aus solchen Atomen bilden können, die dazu eine kleine Zahl von Elektronen aufnehmen oder abgeben müssen, wie die der Halogene oder der Alkalimetalle. Je größer freilich bei wachsender Atomgröße der räumliche Abstand zwischen Kernladung und äußerster Elektronenhülle ist, um so eher können auch höherwertige

Kationen, wie  $\text{Th}^{4+}$ , existieren, während das Tantalchlorid auch im Schmelzflusse nach W. Biltz kein Elektrolyt mehr ist, der zur Abstoßung von fünf Außenelektronen erforderliche Kraftbedarf hier nicht mehr erreichbar ist. Noch weniger können durch Aufnahme von mehr als zwei Elektronen höherwertige Atomanionen, wenigstens in Lösung, bestehen.

Durch diese Vorstellungen über die Natur des Ionenzustandes und die daraus gewonnenen Schlüsse über seine Bedingtheit und Begrenzung hat die Lehre von der Existenzmöglichkeit freier Ionen immer stärkeren Nutzen gefunden.

Dagegen erhoben sich schon sehr bald ernste Bedenken gegen die Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Für das Gleichgewicht eines zu zwei Ionen etwa in Lösung dissoziierenden Elektrolyten verlangt das Massenwirkungsgesetz, dem ein chemischer Dissoziationsvorgang unterworfen sein muß, daß bei gegebener Temperatur

$$\frac{c_i^2}{c} = K \quad (c)$$

gelten muß, wobei  $c_i$  die Konzentration jedes Ions und  $c$  die der nicht zerfallenen Molekeln bedeutet und  $K$  eine Konstante, die Dissoziationskonstante ist. Da nach  $\alpha$  der Dissoziationsgrad aus Leitfähigkeitsmessungen zu finden ist, kann, wenn man danach  $c$  und  $c_i$  ermittelt, Gleichung  $c$  die Form

$$\Lambda_v^2 \cdot V(\Lambda_\infty - \Lambda_v)\Lambda_\infty = K \quad (d)$$

annehmen. Dies ist das von W. Ostwald abgeleitete Verdünnungsgesetz.

Für Elektrolyte, die nur schwach, in 1-molarer Lösung zu etwa 1% oder weniger, dissoziiert erscheinen, wie schwache Säuren oder Basen, hat es sich in vielen Hunderten von Fällen bewährt. Für die gut leitenden starken Säuren und für fast alle Salze aber versagt es; alle Bemühungen, seine allgemeine Gültigkeit auch für diese Fälle zu retten, müssen als mißlungen gelten.

Eine andere Schwierigkeit liegt auf dem Gebiete der an Salzlösungen beobachteten Gefrierpunktniedrigungen. Betrage diese für eine wäßrige Lösung von  $c$  Grammformelgewichten eines zur Lösung von  $n$  Ionen befähigten Salzes  $\vartheta$ , und bezeichne wieder  $\vartheta_0$  ihren aus der molekularen Gefrierpunktniedrigung des Wassers für  $n \cdot c$  Einzelteile zu erwartenden Betrag, so müßte bei vollständigem Zerfall in die Ionen  $\vartheta = \vartheta_0$ , also  $\vartheta/\vartheta_0 = 1$  sein. Daraus folgt, daß eine Größe  $1 - \vartheta/\vartheta_0 = 1 - f_0$  ein Maß für die in Wirklichkeit vorhandene Abweichung der gedachten Lösung von ihrem idealen Zerfallszustande sein muß. In der Kurvenzeichnung in Abb. 2 ist für eine Reihe von Salzen verschiedener Typen die Größe  $(1 - f_0)$  in Abhängigkeit von  $1/c \cdot n$  aufgetragen. Man erkennt, in wie starkem Maße die elektrische Ladung der Ionen ihr osmotisches Verhalten beeinflusst; diese Tatsache war Arrhenius wohlbekannt, seine Theorie blieb für sie aber die Deutung schuldig, ja, nach ihr müßten die Kurven für Salze die mehr als zwei Ionen liefern, gegen die Abszissenachse, nicht gegen die Ordinatenachse konvex gekrümmt sein.

Sehr wichtige Schlußfolgerungen erlaubt die Arrheniusche Theorie für die Löslichkeitsverminderung, welche schwer lösliche Salze durch Gegenwart eines ihrer Ionen erleiden müssen. Sie führt zum Gesetze des Löslichkeitsproduktes, das besagt, daß für ein schwer-

lösliches Salz  $MX_n$  das Produkt aus den gesamten in der Lösung vorhandenen Konzentrationen seiner Ionen:

$$c_M \cdot (c_X)^n = L_{MX_n} \quad (e)$$

konstant sein muß. Während dieses Gesetz sich für die schwerst löslichen Salze, von  $AgCl$ ,  $BaSO_4$ ,  $CaC_2O_4$ , viele Hydroxyde und Sulfide bewährt hat, geben etwas leichter lösliche Salze erhebliche Abweichungen, die wiederum ganz gesetzmäßig von der Größe der Ladungen der Ionen abhängen, wie A. A. Noyes an zahlreichen Fällen nachgewiesen hat.

Und schließlich erwies sich die anfangs so eindrucksvolle Übereinstimmung der aus der Leitfähigkeit bzw. der Gefrierpunktserniedrigung ermittelten Werte des Dissoziationsgrades bei verfeinerten Messungen als der Wirklichkeit nicht voll entsprechend.

Diese Sachlage stellte die Forschung vor die Frage, ob nicht die als stärker dissoziiert erscheinenden Elektrolyte, die starken Elektrolyte, an denen alle diese Abweichungen sich zeigten, unter neuen Gesichtspunkten theoretisch zu behandeln seien. Die zuerst von J. van Laar, dann von W. Sutherland und besonders von N. Bjerrum und von G. N. Lewis schon vor etwa 20 Jahren angestellten Überlegungen führten dahin, daß, wenn ein weitgehender Zertall von Elektrolyten in Ionen vorliegt, die elektrostatischen Einwirkungen der Ionen, die als interionische Kräfte bezeichnet werden, nicht wirkungslos sein können, also nicht wie in der Arrhenius'schen Theorie unberücksichtigt bleiben dürfen. Diese Einwirkungen müssen sich um so fühlbarer machen, je mehr durch erhöhte Elektrolytkonzentration die Ionen einander genähert sind, und je höher die elektrische Ladung, die Wertigkeit, des einzelnen Ions ist. Nur in äußerster Verdünnung werden diese Wirkungen so gering sein, daß die Ionen das volle Maß ihrer Selbständigkeit erlangen. Sobald aber die interionischen Kräfte merklich werden, müssen sie die Ionen in den Auswirkungen ihrer Selbständigkeit, in ihrem osmotischen Verhalten und ihrer Leitfähigkeit beschränken, also auf diese Betätigungen der freien Ionen in der gleichen Richtung wirken, wie das für steigende Konzentration der Ionen in der Arrhenius'schen Theorie angenommene Verschwinden von freien Ionen zu undissoziierten Molekeln.

Deshalb glaubte man, von letzterer Vorstellung überhaupt absehen und sich mit der Annahme begnügen zu dürfen, daß in den starken Elektrolyten eine vollständige Aufspaltung in ihre Ionen vorläge und nur die interionischen Kräfte nach ihrem Betrage und der räumlichen Annäherung der Ionen mehr oder weniger in ihrer freien Betätigung beschränkten. Daß derartige elektrostatische Gleichgewichte dem für chemische Gleichgewichte gültigen Massenwirkungsgesetz nicht unterworfen sein können, erscheint ebenso selbstverständlich, wie daß die Beweglichkeiten der Ionen in ihnen von ihrer Konzentration nicht unabhängig sein können, so daß also alle Voraussetzungen für das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz bei den starken Elektrolyten fehlen. Auf der anderen Seite läßt die mit steigender Ladung der Ionen zunehmende Stärke der interionischen Kräfte die bei solchen beobachteten, besonders starken Hemmungen ihrer freien Betätigung nur erwarten.

Es liegt auf der Hand, eine wie starke Stütze diese veränderte Auffassung in der Erkenntnis finden mußte, daß bei den typischen starken Elektrolyten, wie den Alkalihalogeniden, schon in den Kristallen die Ionen vorgebildet sind, und daß lediglich deren gegenseitige

elektrostatischen Wirkungen, die in ihrer „Gitterenergie“ zahlenmäßig zum Ausdruck kommen, den Zusammenhalt des Kristalls bestimmen.

Wurde damit der nach der Arrhenius'schen Theorie für die quantitative Wiedergabe der Erscheinungen so wichtige Begriff des Dissoziationsgrades verlassen, so mußte dafür ein neuer Weg zur einfachen, zahlenmäßigen Wiedergabe der Beobachtungen gesucht werden. Diesem Zwecke diente die Einführung des Aktivitätskoeffizienten. Die Ionen eines Salzes können, wie gesagt, je nach der Stärke der von ihrer Umgebung ausgehenden interionischen Kräfte nur einen Teil der vollen, freien Energie, der Aktivität, entfalten, die das Salz in der vorliegenden Konzentration betätigen würde, wenn diese interionischen Kräfte nicht vorhanden wären. Die ihm verbleibende Aktivität  $a$  ist dann die gleiche, die es ausüben würde, wenn es mit völlig freien Ionen nur in dem Bruchteil  $f_a$  seiner wirklichen Konzentration  $c$  aufträte, also

$$f_a \cdot c = a \quad (f)$$

Dieser Faktor  $f_a$  ist der Aktivitätskoeffizient; für unendliche Verdünnung ist er  $= 1$  und geht bei fortschreitender Konzentration zunächst auf Werte  $< 1$  herab.

Von der freien Energie der Ionen hängt auch der von ihnen ausgeübte osmotische Druck ab. Seine Abweichung von dem im Idealzustande des Elektrolyten zu erwartenden Betrage wurde vorhin durch die Größe  $1 - f_0 = 1 - \partial/\partial_0$  gekennzeichnet. Der Wert

$$f_0 = \partial/\partial_0 \quad (g)$$

wird als der osmotische Koeffizient bezeichnet. Zwischen ihm und dem Aktivitätskoeffizienten besteht keine einfache, aber doch eine durch thermodynamische Betrachtungen rechnerisch zu findende Beziehung.

Dagegen fehlt der unmittelbare Zusammenhang zwischen den Größen  $f_a$  und  $\Lambda_v/\Lambda_\infty$ . Hat letztere für starke Elektrolyte jetzt auch die Bedeutung des Dissoziationsgrades verloren, so ist sie doch für deren Kennzeichnung sehr wichtig und wird als Leitfähigkeitskoeffizient

$$f_L = \Lambda_v/\Lambda_\infty \quad (h)$$

dazu benutzt.

Die Aktivitätskoeffizienten können entweder aus den osmotischen Koeffizienten, also auf Grund von Gefrierpunktmessungen, ermittelt werden oder aus den unmittelbar der freien Energie der gelösten Stoffe entsprechenden Dampfdruckerniedrigungen oder elektromotorischen Kräften. Denn für das Einzelpotential eines metallischen Elementes gegenüber der Lösung seiner Kationen ist, streng genommen, in der Nernst'schen Formel statt der Ionenkonzentration die Ionenaktivität einzusetzen:

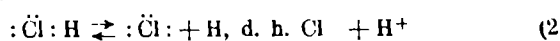
$$e = -e_0 + \frac{0,0002T}{nF} \ln a \quad (i)$$

Namentlich von G. N. Lewis und seiner Schule sind auf diesem Wege wertvolle Untersuchungen über die Aktivität der Elektrolyte und ihrer Ionen durchgeführt worden. Dabei hat sich vielfach bei Elektrolyten, die zu höheren Konzentrationen in Wasser gelöst werden können, gezeigt, daß bei zunehmender Konzentration die Aktivität durch einen Mindestwert geht, um dann rasch zu steigen. Das ist ein ganz anderes Verhalten als das des aus der Leitfähigkeit gefolgerten Dissoziationsgrades, da der Wert  $\Lambda_v/\Lambda_\infty$  bei steigender Konzentration dauernd, und zwar immer schneller abnimmt. Für Salzsäure sind z. B. die hier folgenden Werte des Aktivitätskoeffizienten gefunden; bei 0,2molarer Salzsäure

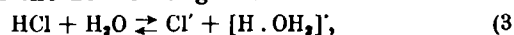
hat  $f_a$  seinen Mindestwert. Aus Gefrierpunktmessungen war diese Erscheinung für viele Salze lange bekannt.

Mol. HCl in 1000 g Wasser	$f_a$
0,001	0,991
0,01	0,924
0,1	0,814
0,2	0,733
0,5	0,762
1,0	0,823
2	1,032
4	1,84
8	6,30
16	43,2

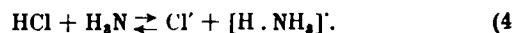
Wenn für starke Elektrolyte die Annahme eines freiwilligen Zerfalls in ihre Ionen aufgegeben wurde, so war es folgerichtig, auch bei den schwachen, schlecht leitenden Elektrolyten von der freiwilligen elektrolytischen Dissoziation abzusehen. In solchen Elektrolyten treten nun aber, wie die Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes, also des Massenwirkungsgesetzes, zeigt, unpolare Moleküle mit ihren Ionen in ein chemisches Gleichgewicht, wenn jene Molekeln z. B. in Wasser gelöst werden. Über die Natur des hier obwaltenden chemischen Vorganges gelangt man zu einer Vorstellung, wenn man sich erinnert, daß vor allem viele Säuren schwache Elektrolyte bilden. Zerfielen solche freiwillig, so müßten sie Wasserstoffionen, also elektronenlose Kerne abspalten. Deren Auftreten in freiem Zustande ist aber wenig wahrscheinlich. Denken wir uns dafür den einfachsten Fall, den Chlorwasserstoff, und sehen wir zunächst davon ab, daß er einen starken Elektrolyten bildet. In seiner gasförmigen Molekel ist das Wasserstoffatom unpolar in das Elektronensystem des Chloratoms eingefügt:  $:\ddot{\text{Cl}}:\text{H}$ . In diesem Zustand ist der Chlorwasserstoff weder ein Elektrolyt noch eine Säure. Er wird es erst, und zwar unter stärkster Wärmeentwicklung, beim Lösen in Wasser. Träte hierbei ein unfreiwilliger Zerfall nach



ein, so wäre diese gewaltige Wärmeentwicklung nicht zu verstehen. Stellt man sich aber, wie es A. Hantzsch überzeugend als notwendig dargetan hat, den Vorgang als eine chemische Einwirkung des Wassers vor:



so erscheint er begründet durch die die Arbeit der Aufspaltung der HCl-Molekeln leistende starke Neigung des Wasserstoffions, sich an  $\text{OH}_2$  zum Hydroniumion  $\text{OH}_3^+$  anzulagern. Dieser Vorgang ist durchaus das Analogon der Bildung des Ammoniumions:



Diese Analogie tritt besonders eindrucksvoll in der von Volmer gefundenen Tatsache hervor, daß das kristallisierte Monohydrat der Überchlorsäure  $\text{OH}_3^+ \cdot \text{ClO}_4^-$  und deren Ammoniumsalz  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{ClO}_4^-$ , beides heteropolare Verbindungen, kristallographisch weitgehend übereinstimmen, wie auch das feste Hydrat  $\text{OH}_3\text{Cl}$  dem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder dem  $\text{RbCl}$  in seinen Kristallen sehr ähnlich ist.

In Salzsäurelösungen liegt Gleichgewicht (3) nur in höheren Konzentrationen merklich linksseitig, während in größeren Verdünnungen die Ionen so vorwalten, daß diese Lösungen das Gepräge der starken Elektrolyte zeigen.

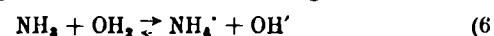
Andere unpolare Wasserstoffverbindungen  $\text{HX}$  können aber, sofern die Bindungsart des Wasserstoffs in

ihnen überhaupt die Abtretung von Wasserstoffion an Wassermolekeln erlaubt, im Gleichgewicht



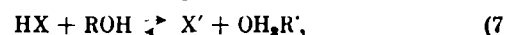
weitgehend bestehen bleiben, also nur mit kleinen Ionenkonzentrationen ins Gleichgewicht treten. Das sind die schwachen Elektrolyte. Für diese ist dann das Gleichgewicht ganz vorwiegend vom Massenwirkungsgesetz beherrscht. Die nähere theoretische Erörterung der dann obwaltenden Verhältnisse lehrt, daß die Berücksichtigung der interionischen Kräfte in solchen Fällen sowie auch die Benutzung der Leitfähigkeitswerte zur Ermittlung der Ionenkonzentration nur zu so kleinen Korrekturen an den quantitativen Folgerungen des Massenwirkungsgesetzes führen, daß das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz auch unter den veränderten Voraussetzungen mit großer Annäherung gültig bleibt.

Bedenkt man schließlich, daß die schwachen Basen Abkömmlinge des Ammoniaks sind und ihre  $\text{OH}^-$ -Konzentration lediglich chemischen Gleichgewichten wie



verdanken, die nur schwach rechtsseitig verschoben sind, so versteht man, daß auch die schwachen Basen dem Verdünnungsgesetz gehorchen.

Andererseits ergibt sich, daß, wenn Wasserstoffverbindungen durch die Einwirkung von Wasser Elektrolyte werden, gleiches in anderen Lösungsmitteln nur dann und so weit geschehen kann, als diese sich dem Wasser entsprechend verhalten. Dies trifft, wie H. Goldschmidt dargetan hat, für dem Wasser ähnlich gebaute Molekeln, wie vor allem die einfachen Alkohole, zu. In diesen Lösungsmitteln sind daher z. B. die Halogenwasserstoffe zur Säurebildung befähigt, wenn auch gemäß den Gleichgewichten



je nach der Art von R in stark abgestuftem Maße. Sauerstofffreie Lösungsmittel sind aber dazu nicht imstande: in ihnen gelöste Halogenwasserstoffe bleiben unpolare Nichtleiter, obgleich heteropolare Salze auch in solchen Lösungsmitteln Elektrolyte bilden, die in ihnen vorgebildeten Ionen auch in solchen Lösungsmitteln in gewissem Grade ihre Freiheit betätigen können — Unterschiede, für die erst die heutige Theorie ein Verständnis anbahnt.

Für die starken Elektrolyte bedeutet die Einführung der Aktivitätskoeffizienten, wie vorhin gesagt, nur eine zahlenmäßige Zusammenfassung des Grades ihrer den interionischen Kräften zugeschriebenen Abweichung vom Idealzustande. Näheres darüber, wie diese Abweichungen zustande kommen, können und sollen sie nicht angeben. Eine wichtige Ergänzung in dieser Hinsicht brachte die Theorie, die von P. Debye und E. Hückel über die Art der elektrostatischen Einwirkung gelöster Ionen aufeinander entwickelt wurde. Sie geht davon aus, daß in der Lösung eines ganz in seine Ionen zerfallenen Elektrolyten die Verteilung der Teilchen keine ganz gleichmäßige sein kann, sondern in der Umgebung etwa eines einzelnen Kations dank dessen elektrostatischer Wirkung ein gewisser Überschuß von Anionen auftreten muß. Dadurch kommt eine Art Kondensator zustande. Man darf ihn sich als Kugel vorstellen, in deren Mittelpunkt das gedachte Kation, auf deren Oberfläche die von den Anionen herrührende Ladung als gleichmäßig verteilt zu denken ist, und deren Radius unter gegebenen äußeren Umständen von der Konzentration und der Ladung der Ionen abhängt. Dieser Radius, der als charakteristische

Länge bezeichnet wird, ist nach der Rechnung bestimmt durch die Reziproke der durch den Ausdruck

$$\kappa = K \sqrt{c(n_1 v_k^2 + n_2 v_a^2)} \quad (k)$$

gegebenen Größe  $\kappa$ .  $K$  ist eine von der Temperatur und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels mitbestimmte Konstante, und  $c$  die Konzentration eines vorliegenden Salzes, dessen Formelgewicht  $n_1$  Kationen der Wertigkeit  $v_k$  und  $n_2$  Anionen der Wertigkeit  $v_a$  gibt. Das Produkt unter der Wurzel wird als die ionale Konzentration der Lösung bezeichnet; man sieht, wie im Gegensatz zu den mit der ersten Potenz der Konzentration anwachsenden chemischen Kräften die elektrostatischen Kräfte von der Quadratwurzel abhängen, und ferner, wie Ionenzahl und Ladungszahl, also der Typus des Salzes, nicht aber seine subjektive Eigenheit, hiernach als das für sein Verhalten bestimmende Moment erscheint. Diese Theorie gilt daher auch nur so weit, als das subjektive Verhalten der Ionen un-

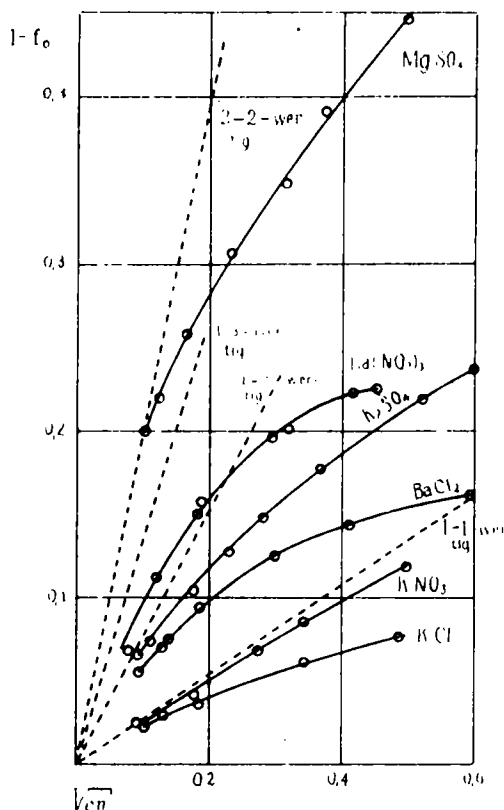


Abb. 2.

berücksichtigt bleiben darf, d. h. zunächst nur so weit, als ihre Eigendimensionen gegenüber der charakteristischen Länge als verschwindend anzusehen sind. Das ist in wässriger Lösung nach der Rechnung z. B. bei 1-1-wertigen Salzen nur in 0,01-molarer oder geringerer Konzentration, bei höherwertigen Salzen in noch erheblich größerer Verdünnung der Fall. Die Theorie gilt also in ihrer einfachen Gestalt nur für sehr verdünnte Lösungen.

In Verfolgung ihrer Rechnungen haben Debye und Hückel auch die osmotischen Koeffizienten starker Elektrolyte berechnet. In Abb. 2 sind die berechneten Werte von  $1-f_0$  in Abhängigkeit von

$$\sqrt{c(n_1 + n_2)} = \sqrt{cn},$$

also von der gesamten Ionenzahl, gestrichelt eingetragen. Man sieht, sie liegen auf geraden Linien, welche um so steiler ansteigen, je höher die Wertigkeit der Ionen ist, und welche die Tangenten sind für die die Beobachtungen wiedergebenden Kurven. Abb. 3 zeigt, wie weit für sehr

verdünnte Lösungen von Elektrolyten die Beobachtungen in solche Geraden fallen, und wie in der Tat bei diesen lediglich der Typus der Salze ihr osmotisches Verhalten bestimmt.

Des weiteren berechneten Debye und Hückel die freie Energie des Vorganges, bei dem ein Salz aus unendlicher Verdünnung gegen die zunehmenden elektrostatischen Ionenwirkungen auf eine endliche Konzentration gebracht wird, also die Aktivität und damit den Aktivitätskoeffizienten des Salzes in dieser Konzentration. Für sehr verdünnte Lösungen ergab sich befriedigende Übereinstimmung mit den

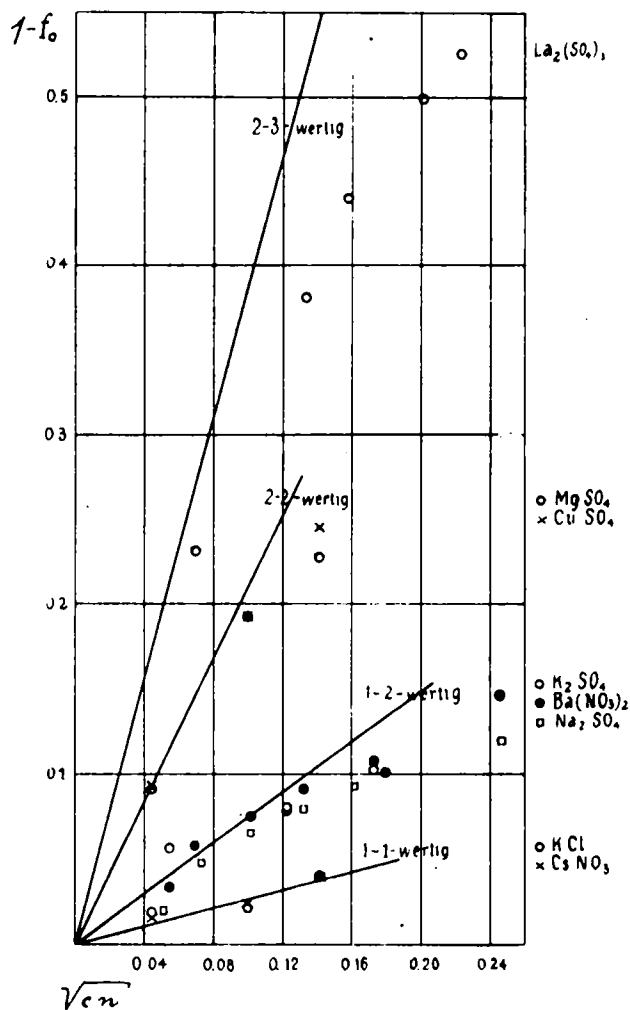


Abb. 3.

Messungsergebnissen und damit die Deutung dafür, daß auch die Aktivitätskoeffizienten stark von Zahl und Ladung der Ionen eines gegebenen Salztypus bestimmt sind.

Schließlich haben Debye und Hückel sowie Onsager auch den Vorgang der Stromleitung in bezug auf die elektrostatischen Wirkungen, denen er unterliegt, theoretisch behandelt und danach die Beziehung des Leitfähigkeitskoeffizienten, also der Größe  $f$ , (Formel h) einer verdünnten Lösung zu ihrer Konzentration berechnet. Es ergab sich, daß der Betrag  $1-f$ , linear mit der Quadratwurzel aus der Elektrolytkonzentration sich ändert; das ist eine schon vor langer Zeit von F. Kohlrausch empirisch gefundene Beziehung, für die aber die Theorie der elektrolytischen Dissoziation keine Erklärung gab.

Auch für die Löslichkeitsverminderung schwerlöslicher Salze durch ihre eigenen Ionen konnte A. A. Noyes zeigen, daß an der Hand der Theorie von

Debye und Hückel der Betrag dieser Beeinflussung in weit besserer Übereinstimmung mit der Beobachtung sich ergab als nach der einfachen Theorie des Löslichkeitsproduktes, und J. Brönstedt fand, daß die Löslichkeitssteigerung, die sehr schwerlösliche Salze durch ihnen ganz fremde Elektrolyte erfahren, und über den die Arrhenius'sche Theorie in quantitativer Hinsicht überhaupt nichts aussagen kann, nach der Theorie von Debye und Hückel in vielen Fällen in ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Beobachtung sich voraussagen ließ.

Debye und Hückel haben ihre Rechnungen auch auf etwas konzentriertere Lösungen ausgedehnt, in denen die Dimensionen der Ionen gegen die charakteristische Länge nicht mehr vernachlässigt werden dürfen. Sie gelangten dabei für die Beziehung des osmotischen Verhaltens der Elektrolyte zur Konzentration zu Kurven, wie sie Abb. 2 darstellt, und andererseits ergaben sich für die mittleren Abmessungen der Ionen eines Salzes vielfach Werte, die den sonst ermittelten nahe lagen, mehrfach aber, vor allem bei den Alkalinitraten, viel zu klein waren.

Diesen Abweichungen ist Bjerrum rechnerisch nähergetreten. Er ging von der Überlegung aus, daß entgegengesetzt geladene Ionen, die sich in einem Medium frei bewegen, dabei einander gelegentlich so nahe kommen können, daß sie sich zu Ionenpaaren festhalten. Diese wären dann als solche und nicht mehr als freie Ionen etwa osmotisch wirksam. Je kleiner ein Ion und je größer seine Ladung ist, und je größer überhaupt die Konzentration der Ionen ist, um so häufiger kann die Möglichkeit eintreten, daß ein Ion ganz in den Bereich eines ihm entgegengesetzt geladenen kommt. An der Hand der Wahrscheinlichkeitsrechnung hat Bjerrum den Bruchteil der Ionen, in dem sie paarweise zusammen treten können, für die Lösungen einfacher Salze berechnet. Er fand ihn meist nur klein, im Betrage eines Korrektionsgliedes. Bei dessen Berücksichtigung wurden manche Ionendurchmesser etwas größer, den wahren Werten näher liegend als von Debye und Hückel gefunden, die Schwierigkeit aber nicht beseitigt.

Grundsätzlich bedeuten aber diese theoretischen Untersuchungen von Bjerrum eine tiefgreifende Veränderung in der Behandlung der starken Elektrolyte, denn in ihrem Ausgangsgedanken liegt der Verzicht darauf, daß sämtliche Ionen eines starken Elektrolyten als selbständig zu denken seien. Freilich sind die Bjerrum'schen Ionenpaare als lediglich durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten gedacht; ausdrücklich nimmt er in ihnen die Eigenschaften der freien Ionen noch als unverändert fortbestehend an. Aber die Frage liegt nahe, ob nicht je nach der Art der Ionen deren Annäherung auch einmal so weit gehen kann, daß ihre Elektronenbahnen ineinander übergreifen, das Ionenpaar zur unpolaren Molekel werden kann. Soweit dies geschähe, wäre der Gegensatz zwischen starken und schwachen Elektrolyten überbrückt. Die Forschungen der letzten Jahre lassen kaum einen Zweifel, daß unsere Frage bejaht werden muß, daß die typischen starken und schwachen Elektrolyte in der Tat nur die Grenzzustände in der gleichen Reihe mannigfach abgestufter Erscheinungen sind.

Schon in den Kristallen sind, wie K. Fajans gezeigt hat, die Ionen nicht mehr in dem gleichen Zustande, den sie als freie Ionen in unendlicher Entfernung voneinander haben, und den sie beibehalten müßten, wenn allein ihre elektrostatischen Ladungen nach ihrem Gesamtbetrage bei der Vereinigung zum Kristall wirk-

sam wären. Vielmehr zeigt sich, daß das Lichtbrechungsvermögen der Ionen in den festen Salzen gegenüber dem in höchstverdünnter Lösung verändert ist. Danach ergeben theoretische Überlegungen, daß die Elektronenbahnen durch die Annäherung der Ionen verändert, deformiert sein müssen. Die Ionen, die einen Elektronenüberschuß enthalten, also die Anionen, vor allem die größeren Halogenionen, zeigen dabei eine besonders große Deformierbarkeit, während die Kationen, durch den Überschuß ihrer Kernladung verfestigt, in der Hauptsache die deformierende Wirkung ausüben, zumal dann, wenn in ihrer Außenschale, wie bei den Schwermetallkationen nach der Bohrschen Atomtheorie, weit mehr als 8 Elektronen, z. B. 18 Elektronen, wie bei Cu oder Ag, anzunehmen sind. Diese Deformationen sind als Verzerrungen von Elektronenbahnen im gegebenen Ion zu denken; die räumliche Selbständigkeit der Ionen bleibt davon zunächst unberührt.

Das kann sich aber ändern, wenn bei erhöhter Temperatur die gesteigerte Wärmebewegung die Ionen in ihrer räumlichen Lage zueinander verschiebt, die Lebhaftigkeit ihrer Schwingungen steigert. Wird die Temperatur eines typischen heteropolaren Salzes, wie des Chlornatriums, bis zur Siedetemperatur gesteigert, so entweicht ein Dampf, der nach seiner von Nernst bestimmten Dichte aus den Molekeln NaCl besteht. Deren Zustandekommen vermag ich mir nicht anders als in einem Ineinandergreifen der Elektronenbahnen von Paaren weitgehend genäherter Ionen NaCl' zu denken.

Zwischen den Grenzzuständen des kalten Chlornatriumgitters und des Chlornatriumdampfes kann gesteigerte Wärmebewegung mancherlei Übergänge hervorrufen, die vermutlich im Schmelzflusse dieses Salzes zu einem Gleichgewicht führen, an dem beide Zustände beteiligt sind. Je nach der Möglichkeit größerer und kleinerer Deformation bei verschiedenen Ionen kann erhöhte Temperatur die Entstehung unpolarer Molekeln mehr oder weniger fördern. Darin dürfte die große Mannigfaltigkeit der Erscheinungen begründet sein, die das elektrische Leitvermögen der Salze bei erhöhter Temperatur schon im kristallisierten Zustande und dann im Schmelzflusse aufweist, in Erscheinungsgebieten, auf denen die umfassenden Untersuchungen einerseits von C. Tubandt, andererseits von W. Biltz tieferen Einblick geschaffen und manche überraschenden Einzelheiten kennen gelehrt und der Deutung zugeführt haben.

Wenn lebhaftere Wärmebewegung die Ionenannäherung bis zum Ineinandergreifen der Elektronenbahnen steigern kann, so erscheint Gleiches wenigstens für einzelne Ionenpaare auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht ausgeschlossen, da die Ionen bei Übertritt aus den Kristallen in die Lösung gesteigerte Beweglichkeit gewonnen haben. Dieser Schluß hat vielleicht im Studium der Verdünnungswärme hochverdünnter Salzlösungen eine Stütze gefunden. Nach der Theorie von Debye und Hückel sollte die Verdünnungswärme solcher Lösungen positive, für die einzelnen Salztypen in gegebener Konzentration vorauszusagende Beträge besitzen. W. Nernst wie auch E. Lange fanden zwar vielfach positive Werte, sie lagen aber meist etwas mehr, als die Fehlerquellen der freilich sehr schwierigen experimentellen Bestimmungen dieser kleinen Wärmetönungen erlauben, unter den erwarteten Beträgen, ja beim Kaliumnitrat, also einem auch sonst der Debye-Hückel'schen Theorie besondere Schwierigkeiten bietenden Salze, waren sie



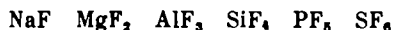
negativ. Wenn diese Ergebnisse nicht durch noch unbekannte Momente beeinflusst sind, so folgt daraus, daß der von den interionischen Kräften herrührende wärmeentwickelnde Vorgang durch einen wärmeverbrauchenden überlagert wird. Nernst zieht diese Folgerung und erblickt diesen wärmeverbrauchenden Vorgang bei der Verdünnung in der Aufspaltung von Salz-molekeln zu Ionen; er hat auch bereits quantitative Schlüsse über den Anteil der Ionen gezogen, bis zu dem diese auch in verdünnten Lösungen zu Salz-molekeln zusammengetreten sein müßten.

Zu Ergebnissen in der gleichen Richtung ist sowohl Fajans gelangt bei seinen Untersuchungen über die Änderungen, die das Lichtbrechungsvermögen der Ionen bei zunehmender Konzentration wässriger Salzlösungen erfährt, als auch Onsager bei der Deutung des Ganges von  $f_{\pm}$  bei Konzentrationen, die über den Gültigkeitsbereich des Kohlrauschschen Quadratwurzelgesetzes hinaufgehen.

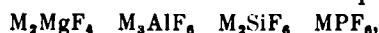
Daß der Zusammentritt von Ionen zu unpolaren Molekeln unter Umständen ein sehr weitgehender sein kann, haben sehr interessante Untersuchungen von P. Walden, H. Ulich und G. Busch an Lösungen von Alkylaminsalzen in Aceton gezeigt. Die Halogenide solcher alkylsubstituierten Ammoniumsalze sind in Wasser etwa so starke Elektrolyte wie die Alkali-halogenide. Auch in Acetonlösung stehen die Salze der Tetraalkylbasen, also symmetrisch gebauter Kationen, denen der Alkaliionen nahe, die Chlorhydrate der Mono-, Di- und Trialkylammoniumbasen, also unsymmetrischer Kationen, sind aber auf ein äußerst geringes Leitvermögen herabgegangen. Ähnliche Unterschiede zeigen sich auch im Leitvermögen der geschmolzenen Pikrate der beiden Arten von Kationen. Das ist für Salze das gleiche gegensätzliche Verhalten, wie es zwischen starken und schwachen Säuren bekannt ist. Walden, Ulich und Busch bezeichnen daher mit Recht jene schwach leitenden Lösungen von Salzen als solche schwacher Salze und zeigen, daß auch diese dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetze gehorchen.

An sich ist das nichts Neues. Auch in wässriger Lösung kennen wir schon lange die Halogenverbindungen des zweiwertigen Quecksilbers als schwache Elektrolyte. Hier zeigt schon deren große Flüchtigkeit ihre starke Neigung zur Bildung unpolarer Moleküle. Das besonders Wichtige an dem Befunde von Walden, Ulich und Busch ist die Tatsache, daß typisch heteropolare Salze unter Umständen als unpolare Molekeln auftreten, daß also zwischen beiden Arten der Ionen-Verbindung auch bei Salzen kein grundsätzlicher Gegensatz, sondern Übergangsmöglichkeiten bestehen.

Mannigfache Erfahrungen des Chemikers bestätigen dies. In der Reihe



sind die drei ersten Glieder schon nach ihrem äußeren Verhalten typische, heteropolare Salze, die drei letzten Glieder als Gase typische unpolare Verbindungen. Stellen wir daneben die Reihe der Komplexsalze:



in der M ein einwertiges Kation bedeutet, so ist der Sprung in der ersten Reihe überbrückt.

Die Frage, in welcher Weise man die Natur der in den Komplexsalzen (wie auch in den Salzen der anorganischen Sauerstoffsäuren) sich betätigenden koordinativen Bindung an die in den heteropolaren und den unpolaren Verbindungen wirksame Betätigung der Valenzelektronen theoretisch anzuschließen hat, ist noch im Flusse. So viel darf aber vielleicht im Sinne der von

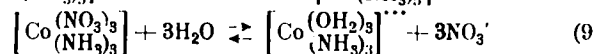
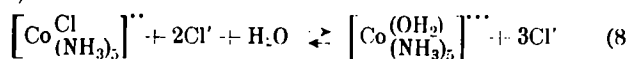
Kossel hierüber zuerst angestellten Überlegungen als sicher gelten, daß für das Zustandekommen koordinativer Bindung die Einwirkung bestimmter, ein mehrwertiges Zentralatom besitzender einzelner Molekeln auf Ionen fast immer das Bestimmende ist. Lassen wir dies gelten, so folgt für die obengenannten Komplexsalze, daß auch die Ionen der heteropolaren Salze  $\text{MgF}_2$  und  $\text{AlF}_3$  in gewissem Ausmaße zu unpolaren Molekeln zusammentreten können, die dann wie  $\text{SiF}_4$  oder  $\text{PF}_5$  weitere F koordinativ zu komplexen Anionen anzulagern vermögen.

Ähnlich gibt z. B. das gut leitende  $\text{CuCl}_2$ , ein Komplexsalz  $\text{K}_2\text{CuCl}_4$ , das ganz analog ist mit  $\text{K}_2\text{HgCl}_4$ , also mit Komplexsalzen aus vorwiegend unpolaren Molekeln.

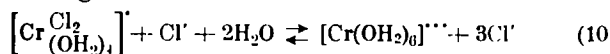
Die Tatsache, daß sehr oft auch typische Kationen die Fähigkeit zeigen, komplexe Anionen zu bilden, darf hiernach als wichtige Stütze dafür angesehen werden, daß in Lösungen Kationen und Anionen mehr oder weniger weit zu unpolaren Molekeln zusammen- und mit ihnen ins Gleichgewicht treten können.

Daß dies zwischen mehrwertigen Ionen beider Arten besonders leicht eintreten kann, liegt auf der Hand. Bei den vorerwähnten Brönstedtschen Untersuchungen über die Löslichkeitssteigerung schwer löslicher Salze mehrwertiger Ionen durch fremde Salze wurde die Wirkung erheblich größer gefunden als nach der Theorie von Debye und Hückel zu erwarten war, wenn als Fremdsalze Sulfate oder Silicofluoride mehrwertiger Kationen zugegen waren. Der große Abstand des elektrischen Leitvermögens der Sulfate der Schwermetalle von dem ihrer Chloride ist ebenso bekannt wie die Tatsache, daß wasserzersetzende Kationen wie  $\text{Cr}^{++}$  oder  $\text{V}^{++}$  in Sulfatlösung weit schwächer wirken als in Chloridlösung.

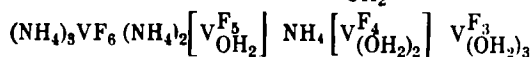
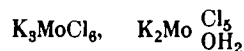
Wenn somit zweifellos in den Lösungen auch Salze schwache Elektrolyte bilden können, so ergibt sich daraus die Frage nach der Art des Vorganges, der hier die Beziehungen der unpolaren Molekeln zu ihren Ionen regelt. In den wässrigen Lösungen der schwachen Säuren war dies, wie wir sahen, der chemische Vorgang der Hydratation des Wasserstoffions. Ähnliche Wirkungen des Wassers dürfen wir auch für die Ionenbildung aus schwachen Salzen annehmen. Wir kennen die Möglichkeit eines solchen Vorganges im Übergange von Acido- zu Aquesalzen bei Kobalt- oder Chromamino-salzen, z. B.:



Wenn hier vielleicht die Gegenwart von  $\text{NH}_3$ -Molekeln im Kation besondere Verhältnisse zu bedingen scheint, so ist dies beim Übergange vom grünen zum violetten Chromchlorid ausgeschaltet, der in seinem Wesen durch die Gleichung



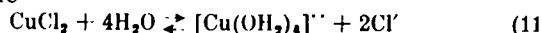
wiederzugeben ist, und das Bestehen kristallisierter Salze



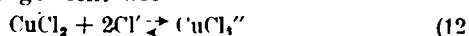
ergänzt diese Tatsachen zu einem Gesamtbilde. Es zeigt, wie unpolar bzw. koordinativ gebundene Anionenbildner durch Anlagerung von Wassermolekeln an das Kation als freie Anionen abgespalten werden, daß also deren Entstehung, wenn sie ihrer Freiheit beraubt

waren, auf einen unter Mitwirkung der Molekeln des Lösungsmittels sich vollziehenden chemischen Gleichgewichtsvorgang zurückzuführen ist.

Wären z. B. einzelne  $\text{CuCl}_2$ -Molekeln in einer wässrigen Lösung vorhanden, so wären sie in einem Gleichgewichte wie



zu denken, das bei genügender  $\text{Cl}^-$ -Konzentration durch ein weiteres Gleichgewicht wie



ergänzt zu denken wäre.

Welches ist nun die Natur dieser so weitgehenden Mitwirkung des Lösungsmittels beim Zustandekommen der Elektrolyte? Daß auch hier elektrische Wirkungen maßgebend sein müssen, ist nach der Art der Vorgänge nur zu erwarten. Die Molekel des Wassers, die wir als das für Elektrolyte typische Lösungsmittel zunächst betrachten wollen, darf trotz der Absättigung der Valenzelektronen von Wasserstoff und Sauerstoff in ihr doch nicht als nach außen elektrisch unwirksam angesehen werden. In der Wassermolekel herrscht nämlich eine unsymmetrische Verteilung zwischen Ladung und Masse der diese zusammensetzenden Atome: Die Elektronen der kleinen Wasserstoffatome liegen, wie chemische und physikalische Erscheinungen übereinstimmend lehren, mit ihren leichten Kernen in einem stumpfen Winkel gegen die Mitte des schweren Sauerstoffatoms. Mit Rücksicht auf solchen Zustand bezeichnet man eine Molekel als Dipol. Ein solcher Zustand unterliegt der Wirkung äußerer elektrischer Felder. Das Auftreten solcher Dipole bestimmt das dielektrische Verhalten der Stoffe, d. h. ihre Fähigkeit, der Annäherung in ihnen auftretender, entgegengesetzter elektrischer Ladungen sich entgegenzustellen. Die Dipolnatur der Wassermolekeln ist so stark ausgeprägt, daß das Wasser mit einer Dielektrizitätskonstante 80 zu den stärksten Dielektrika gehört.

Daß diese Eigenheit des Wassers für das Bestehen bleiben einmal entstandener freier Ionen in ihm das bestimmende Moment ist, haben Nernst sowohl wie Thomsen schon in einem sehr frühen Stadium der Ionenlehre betont. Seitdem wir wissen, daß in den Kristallen der heteropolaren Salze die Ionen als solche nebeneinander gelagert bestehen, kann man übersehen, daß die elektrostatische Anziehung zwischen den Ionen und den Dipolen des Wassers auch die Überwindung der die Kristalle zusammenhaltenden elektrischen Kräfte gestattet, also auch das Auftreten freier Ionen im Wasser bedingen muß.

Infolge dieser Wechselwirkung zwischen den Ionen und den Dipolen des Wassers werden die ersteren, umgeben von letzteren, in die Lösung treten, und zwar so, daß sie mit ihrer der Ladung des Ions entgegengesetzten Ladung nach diesem gerichtet sind. Die auch in verdünnten Lösungen bei weiterer Verdünnung, z. B. hinsichtlich der Raumerfüllung oder der Wärmetönung, zu beobachtenden energetischen Änderungen zeigen, daß die Zahl der dielektrisch veränderten Wassermolekeln in der Umgebung eines Ions eine recht große sein kann. Aber die Kraft, mit der die Ionen die Dipole fesseln, muß mit deren räumlichem Abstände schnell abnehmen. Am stärksten festgehalten ist die erste, unmittelbar an die Elektronenhülle der Ionen angelagerte Schicht von Wassermolekeln. Hier aber erlauben die räumlichen Möglichkeiten nur einer beschränkten Zahl von Wassermolekeln Platz zu finden. Deren Fesselung ist erfahrungsgemäß eine so feste, daß sie mit den Ionen im Spannungsgefälle einer elektrischen Strombahn wandern, ja,

daß sie beim Kristallisieren der Lösung von den Ionen in das Kristallgitter mitgeführt werden können, als Kristallwasser in dieses eingehen.

Daß es sich bei dieser innigen Anlagerung nur um rein elektrostatische Dipolwirkung handelt, ist unwahrscheinlich; vielmehr dürfte dabei die gegenseitige Deformierung der Elektronenbahnen der Ionen und der Wassermolekeln stark mitwirken, wie schon die Farbenänderungen, die oft zwischen wasserfreien Kristallen und ihren Hydraten eintreten, beweisen. Man bezeichnet daher mit Recht derartige Ionenhydrate als chemische Hydrate, während man die ganzen an Lösungen zwischen Ionen und Dipolen sich einstellenden Gleichgewichtssysteme davon als elektrodynamische Hydrate unterscheidet.

Den chemischen Ionenhydraten sehr verwandt sind die Ammoniakverbindungen, zumal der Kationen. Obgleich die Dielektrizitätskonstante des Ammoniaks weit geringer ist als die des Wassers, zeichnen sie sich oft durch besondere Beständigkeit aus, die in der Tat, wie W. Biltz am Luteokobaltjodid auf Grund röntgenographischer Messungen dargetan hat, zumal bei diesem besonders beständigen Verbindungstypus, auf einem außerordentlich innigen Zusammengreifen der Elektronenbahnen des Kobaltions und der Ammoniakmolekeln beruht. Auch die Bindung eines Wasser- bzw. Ammoniakmoleküls im Hydronium- bzw. Ammoniumion dürfte im Wesen mit den eben besprochenen Beziehungen übereinstimmen, die uns in die Natur des für die Ionengleichgewichte im Wasser so wichtigen Hydratationsvorganges näheren Einblick gewähren.

Die Beständigkeit chemischer Hydrate ist nach dem Gesagten von der Feldstärke der bindenden Ionen stark mitbestimmt. Die kleinen Kationen wie  $\text{Li}^+$  oder  $\text{Na}^+$  oder die mehrwertigen, zumal solche mit der elektronenreichen äußeren Hülle der Schwermetalle, erscheinen hierin bevorzugt. Andererseits bedingen bei den Ionen der organischen Basen und Säuren die räumliche Ausdehnung und die Verteilung der Kernladung auf zahlreiche Einzelkerne eine verhältnismäßig schwache Feldwirkung. Demgemäß lehrt die Erfahrung, daß chemische Hydrate hier selten, vielfach überhaupt nicht, vorhanden sind, so daß in ihren Lösungen im allgemeinen besonders einfache Verhältnisse obwalten, eine für theoretische Arbeiten vielfach benutzte Sachlage.

Was vom Wasser gilt, gilt von anderen Lösungsmitteln. Aber deren Dielektrizitätskonstante ist meist wesentlich kleiner, bei den Kohlenwasserstoffen z. B. ein Zwanzigstel bis ein Dreißigstel, derjenigen des Wassers. Wenn auch in Lösungsmitteln von kleinerer Dielektrizitätskonstante die Ionen den Hydraten entsprechende Solvate bilden können, so sind diese doch, soweit sie überhaupt als chemische Individuen zu fassen sind, viel unbeständiger als jene. Auf der anderen Seite hat die Verminderung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zur Folge, daß die interionischen Kräfte der Ionen sich verstärkt geltend machen; im osmotischen Drucke und im elektrischen Leitvermögen kommt dies schon in recht verdünnter Lösung zum Ausdruck. Je stärker die Ionen sich gegenseitig in ihrer Freiheit beschränken, um so mehr besteht die Möglichkeit für sie zu paarweisem Zusammenschlusse bzw. zur Bildung einzelner Molekeln. Auch diese haben den Charakter von Dipolen und können besonders dann, wenn die Dipolnatur des Lösungsmittels schwächer wird, immer mehr an Stelle von dessen Molekeln von den Ionen gefesselt werden. Dadurch können bei steigender Konzentration die Ionsolvate immer mehr in Assoziationsprodukte



aus Ionen und Ionenpaaren bzw. einzelnen Molekeln übergehen, die als Analoga der vorhin für wässrige Lösungen erörterten Komplexionen gelten können. Diese Möglichkeiten hat P. Walden auf Grund seiner bewundernswerten, umfassenden Untersuchungen an nicht-wässrigen Lösungen zuerst näher erörtert.

Er konnte dabei zeigen, daß im extremen Falle, an Lösungen von Tetraalkylammoniumjodiden in Lösungsmitteln sehr kleiner Dielektrizitätskonstante, wie Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, noch ein geringes Leitvermögen zu beobachten ist, aber keine Siedepunkterhöhung mehr, also auch kein osmotischer Druck. In solchen Fällen halten sehr wenige freie Ionen neben den Dipolen des Lösungsmittels auch die Dipole der Ionenpaare der gelösten Salze um sich herum gefesselt; sind diese auch noch mechanisch gegeneinander verschiebbar, so sind sie doch durch die elektrischen Felder der Ionen ihrer Freiheit beraubt; es entstehen elektrostatische Systeme, die hinsichtlich der nach allen Seiten wirkenden elektrischen Bindungen gewisse Ähnlichkeit mit den Kristallen haben. So scheint sich die Kette der Erscheinungsformen von Elektrolyten zu schließen.

In deren Lösungen läßt uns die heut gewonnene Erkenntnis Ionensolvate erblicken, die sich, vermutlich über elektrostatisch gebundene Ionenpaare hinweg, bei immer stärker werdender Deformation der Elektronenbahnen zu einzelnen Molekeln zusammenschließen können, und solche wieder können sich an Ionen assoziieren, um mit ihnen zu komplexen Ionen durch koordinative Bindung vereinigt zu werden. In den Aktivitätskoeffizienten der gelösten Elektrolyte kommt die Summe aller dieser an ihren Ionen eintretenden energetischen Änderungen zum Ausdruck; nur bei kleiner Ionenkonzentration bestehen diese in der Hauptsache in den Wirkungen der interionischen Kräfte auf die freien Ionen. Mannigfache Erfahrungen machen es wahrscheinlich, daß wie in den Lösungen so auch im Schmelzfluß der Elektrolyte im allgemeinen die Ionen mit unpolaren Molekeln bzw. deren Assoziationsprodukten im Gleichgewicht stehen.

So ist die Entwicklung unserer Vorstellungen von der Natur des Elektrolyts nach einer vorübergehend vielleicht allzu einseitigen, rein physikalischen Betrachtungsweise

durch die Macht der Mannigfaltigkeit der chemischen Erscheinungen, die unsere Wissenschaft so schön macht, wieder in Bahnen zurückgelenkt, die mit der von Arrhenius eingeleiteten Betrachtungsweise verwandt sind. Auch hier hatte man schon lange, um mancherlei Besonderheiten gerecht zu werden, wenn auch nur vermutungsweise, die Annahme von Ionensolvaten und Ionenassoziationsprodukten herangezogen. Der heutige Fortschritt besteht darin, daß die Annahme eines so rätselhaften Vorganges wie des der elektrolitischen Dissoziation ersetzt ist durch eine neue und einheitliche Vorstellung über die Gleichgewichte, die einerseits zwischen den Ionen, andererseits zwischen den Ionen und den aus ihnen hervorgehenden Gebilden obwalten, und daß diese Vorstellung sich stützen kann auf die Erkenntnis der Natur der Ionen, der Wirksamkeit der interionischen Kräfte, der Dipolnatur der Molekeln der Lösungsmittel, der Deformation der Elektronenbahnen der Ionen und auf die Möglichkeit eines Einblicks in die Ionenanordnung in den Kristallen. Diese neuen Denk- und Forschungsmittel ergänzen in willkommener Weise die älteren der Untersuchung der Leitfähigkeit, des osmotischen und des elektromotorischen Verhaltens der Elektrolyte. Quantitativ können wir bis jetzt zwar nur die einfachsten Grenzsysteeme, die hochverdünnten Lösungen starker Elektrolyte oder die schwächst ionisierten Lösungen der schwachen Elektrolyte ihrem Verhalten nach überblicken, in der Beurteilung der verwickelten Systeme konzentrierterer Ionenlösungen oder -schmelzen sind wir noch durchaus auf die Phantasie angewiesen. Sie war es und ist es ja auch, die den Chemiker in der Erforschung der Konstitution organischer Verbindungen so glücklich geführt hat. Bleibt auch hier die exakte Erforschung der Erscheinungen das allein richtunggebende Moment für den Gang der Phantasie des Chemikers, so dürfen wir hoffen, daß, trotzdem die streng mathematische Behandlung die Probleme der verwickelteren Elektrolyte noch nicht meistern kann, doch auch auf diesem schwierigen Gebiete sorgsamste Experimentierkunst vereint mit strengem, vergleichendem Denken dem Chemiker im Erschauen der tieferen Zusammenhänge der Erscheinungen den beglückenden Lohn bringen wird. [A. 142.]

## Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. VII. Bedeutung der Spektroskopie für die chemische Forschung (2. Teil).

Von Dr. EUGEN RABINOWITSCH, Berlin.

(Eingeg. 30. Juni 1928.)

Im ersten Teil dieses Aufsatzes<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, wie man durch Analyse der Bandenspektren bekannter zweiatomiger Molekeln, wie O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, usw., die Dissoziationswärmen dieser Molekeln bestimmen kann. Wir wollen uns nun einigen andern, für die Chemie wichtigen Folgerungen aus der Untersuchung von Bandenspektren zuwenden.

### Entdeckung neuer Molekelarten auf spektralem Wege.

Im ersten Teil dieses Artikels hatten wir nur mit Spektren von Molekeln zu tun, die auch der präparativen Chemie wohlbekannt sind. Im allgemeinen läßt sich aber bei der Beobachtung einer Bandenemission oder -absorption in einer Spektralröhre gar nicht ohne weiteres angeben, welche Teilchen für diese Banden verantwortlich sind. Vielmehr hat sich erwiesen, daß die leuchtenden Teilchen mit den primär in das Rohr eingeführten Gasen und Dämpfen öfters nichts zu tun haben.

<sup>1)</sup> E. Rabinowitsch, Ztschr. angew. Chem. 41, 555 [1928].

Solange man noch nicht verstand, aus dem Spektrum selbst auf die Eigenschaften des dieses Spektrum erzeugenden Teilchens zu schließen, war es in vielen Fällen ganz unmöglich, das „Eigentumsrecht“ auch an den bekanntesten Bandenspektren einwandfrei festzustellen. In dem Handbuch der Spektroskopie von H. Kaiser findet man in dem im Jahre 1910 erschienenen 5. Band unter der Überschrift „Kohlenstoff“ neun verschiedene Bandenspektren angeführt, von denen je eins dem CO, dem CH und dem CN zugeordnet wird. Heute wissen wir<sup>2)</sup>, daß von allen diesen Spektren höchstens ein einziges (das sogenannte Swanspektrum) dem Element Kohlenstoff, d. h. der Molekel C<sub>2</sub>, zuzuordnen sei (auch dieses ist noch nicht ganz sicher, vielleicht gehört es dem CH  $\pm$  CH an); die übrigen Spektren entsprechen alle dem des CO, dem CN und dem CH.

<sup>2)</sup> Siehe z. B. Birge, Phys. Rev. 28, 1157 [1926].