

## Anhang. *1. Strahl, qual. Analyse S. 2.*

### Die Ionentheorie und einiges über wässrige Salzlösungen.

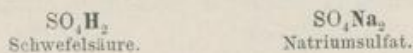
Eine wichtige Gruppe chemischer Verbindungen bilden die Salze. Sie entstehen praktisch durch Sättigen von Säuren mit Basen und umgekehrt. Die Auffassungen über das innere Wesen der Salze (auch der Säuren und Basen) haben im Verlaufe eines Jahrhunderts Wandlungen erfahren, die sich in den letzten Jahren zu einer neuen Theorie, der sog. „Ionentheorie“, verdichtet haben.

Die dualistische (elektrochemische) Theorie von *Berzelius*. Nach der dualistischen oder elektrochemischen Theorie von *Berzelius* wurden die Salze aufgefaßt als bestehend aus einem elektropositiven Bestandteil, der „Base“, und einem elektronegativen Bestandteil, dem „Säureanhydrid“. — Beispielsweise faßte man das Natriumsulfat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  auf als bestehend aus dem elektropositiven Bestandteil Natriumoxyd  $\text{Na}_2\text{O}$  und dem elektronegativen Bestandteil Schwefelsäure(anhydrid)  $\text{SO}_2$ . Deshalb schrieb man dieser Auffassung gemäß die Formel des Natriumsulfats  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$  und nannte das Salz „schwefelsaures Natriumoxyd“.

Diese Auffassung hatte sich seit etwa 1818 Geltung verschafft, weil chemische Arbeiten damals vielfach mit Hilfe der Elektrizität ausgeführt wurden, und weil man beobachtet hatte, daß bei der Elektrolyse von Salzen tatsächlich basische und saure Verbindungen auftreten. — So erhält man bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Natriumsulfat allerdings einerseits Natriumhydroxyd, andererseits Schwefelsäure.

Die Substitutionstheorie. Die vorerwähnte dualistische Theorie war aber nicht im stande, alle Tatsachen hinreichend zu erklären. — Zudem hatte die organische Chemie seit etwa 1850 ihre Hauptfolge nicht auf elektrochemischem Gebiete, sondern durch Substitution von Elementaratomen durch andersgeartete erungen. Es konnte nicht ausbleiben, daß die „Substitutionslehre“ auch auf die Erklärung anorganischer Vorgänge übertragen wurde.

Man definierte die Säuren als: „Wasserstoffhaltige Verbindungen, deren Wasserstoff leicht gegen Metallatome ausgetauscht (substituiert) werden kann“ (s. S. 21). Die Salze stellte man sich vor als entstanden aus den Säuren durch Ersetzung (Substitution) der vertretbaren Wasserstoffatome durch Metallatome (s. S. 23). — Das Natriumsulfat dachte man sich entstanden aus der Schwefelsäure dadurch, daß die Wasserstoffatome der letzteren durch Natriumatome ersetzt wurden:



Die Ionentheorie. Auch die Substitutionstheorie ist nicht im stande, alle bis jetzt beobachteten Tatsachen genügend zu erklären. Zudem wurden die chemischen Prozesse in der Neuzeit intensiver denn je unter Anwendung elektrischer Hilfsmittel studiert.

Die „Ionentheorie“ knüpft an die alte *Berzelius*sche Theorie an. Sie sagt folgendes: Alle Salze sind „Elektrolyte“, d. h. sie leiten in wässrigen Lösungen den elektrischen Strom, indem sie gleichzeitig durch denselben zerlegt werden. Die Spaltprodukte der Salze, welche, wie wir später sehen werden, schon in der wässrigen, nicht vom elektrischen Strome durchflossenen Lösung vorhanden sind, werden „Ionen“

genannt. Geht der elektrische Strom durch eine wäßrige Salzlösung hindurch, so werden die positiv-elektrischen Spaltprodukte (Ionen) am negativen Pol, die negativ-elektrischen Spaltprodukte aber am positiven Pol abgeschieden. — Aber diese Ionen sind nicht identisch mit den elektropositiven und elektronegativen Bestandteilen der Salze von *Berzelius*. — Dieser Forscher hat damals nur die in die Augen fallenden, größeren Erscheinungen wahrgenommen, der innere Mechanismus der Vorgänge ist von ihm noch nicht beobachtet worden.

Das Natriumsulfat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zerfällt, wenn seine Lösung vom elektrischen Strom durchflossen wird, nicht in Natriumoxyd und Schwefelsäure, sondern zunächst in die Ionen  $\text{Na}_2$  und  $\text{SO}_4$ . — Da das Ion  $\text{SO}_4$  nicht beständig ist, so zerfällt es im Momente des Entstehens in Schwefelsäureanhydrid  $\text{SO}_3$  + Sauerstoff, und das erstere löst sich in dem vorhandenen Wasser zu Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Das auftretende Ion Natrium  $\text{Na}_2$  aber zersetzt sofort das Wasser unter Entwicklung von freiem Wasserstoff und Bildung von Natriumhydroxyd  $\text{NaOH}$  (s. S. 33). Hierdurch erklärt es sich, daß der größeren Betrachtung sich nur die sekundären elektrischen Spaltprodukte des Natriumsulfats, nämlich Natriumoxyd und Schwefelsäure, darstellen, während tatsächlich als primäre Spaltprodukte die Ionen  $\text{Na}_2$  und  $\text{SO}_4$  auftreten.

Aber die modernen Ionen charakterisieren sich noch durch ein anderes Moment. Solange diese Spaltprodukte sich noch in der wäßrigen Lösung befinden, sind sie als elektrisch geladen anzusehen, d. h. das Ion Natrium ist Natriummetall, welches positiv elektrisch geladen ist, also Natrium + positive Elektrizität, das Ion  $\text{SO}_4$  ist negativ elektrisch geladen, d. h.  $\text{SO}_4$  + negative Elektrizität. Gelangen bei der Elektrolyse die Ionen an den Polen (Elektroden) zur Abscheidung, so haben sie zugleich ihre elektrischen Ladungen an die Elektroden abgegeben, sind nun wieder unelektrisch geworden und können nicht mehr als Ionen bezeichnet werden. Ebenso werden, wenn die Salze aus ihrer Lösung, etwa durch Eindampfen, abgeschieden werden, die entgegengesetzten elektrischen Ladungen neutralisiert, und das resultierende Salz ist nun ebenfalls unelektrisch.

Wollen wir das Wesen der Ionen als elektrisch geladene Spaltprodukte eines Elektrolyten zum Ausdruck bringen, so bezeichnen wir die positiv geladenen Ionen mit Punkten<sup>1)</sup>, die negativ geladenen Ionen mit Strichen und schreiben demnach das Natriumsulfat als  $\text{Na}_2 \cdot \cdot \text{SO}_4''$  und bestehend aus  $\text{Na}_2 \cdot \cdot + \text{SO}_4''$ .

Wir geben nunmehr die Formeln einiger Salze im Sinne der Schreibweise der Ionentheorie wieder:

$\text{Na} \cdot \text{Cl}'$	$\text{K}_2 \cdot \cdot (\text{SO}_4)''$	$\text{Na} \cdot \text{NO}_3'$
$\text{K} \cdot \text{Cl}'$	$\text{Na}_2 \cdot \cdot (\text{SO}_4)''$	$\text{Ba} \cdot \cdot (\text{NO}_3)_2''$
$\text{Li} \cdot \text{Cl}'$	$\text{Ca} \cdot \cdot (\text{SO}_4)''$	$\text{Sb} \cdot \cdot \cdot (\text{NO}_3)_3'''$
$\text{Ag} \cdot \text{Cl}'$	$\text{Mg} \cdot \cdot (\text{SO}_4)''$	$\text{Fe} \cdot \cdot \cdot (\text{NO}_3)_3'''$

Es hat sich ferner herausgestellt, daß auch die Säuren und Basen als zusammengesetzte (binäre) Verbindungen im Sinne der Ionentheorie aufgefaßt werden müssen, insofern, als auch diese Verbindungen bei der Elektrolyse in charakteristische Spaltprodukte (Ionen) zerfallen und in wäßriger Lösung in diese dissoziiert werden (s. weiter unten).

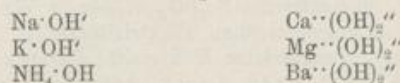
Die Säuren zerfallen bei der Elektrolyse nämlich in das positiv-elektrische Wasserstoff-Ion und in das negativ-elektrische Säure-Ion. Wir geben im folgenden einige der wichtigsten Säuren in ionistischer Schreibweise wieder.

$\text{H} \cdot \text{Cl}'$	$\text{H}_2 \cdot \cdot \text{SO}_4''$	$\text{H}_3 \cdot \cdot \cdot \text{PO}_4'''$
$\text{H} \cdot \text{NO}_3'$	$\text{H}_2 \cdot \cdot \text{CrO}_4''$	$\text{H}_4 \cdot \cdot \cdot \cdot (\text{FeCy}_6)''''$
$\text{H} \cdot \text{Br}'$	$\text{H}_2 \cdot \cdot \text{MnO}_4''$	$\text{H}_2 \cdot \cdot (\text{PtCl}_6)''$
$\text{H} \cdot \text{J}'$	$\text{H}_2 \cdot \cdot \text{CO}_3''$	

<sup>1)</sup> Die Anzahl der Punkte und Striche richtet sich nach der Wertigkeit der betreffenden Ionen. Ein Punkt oder Strich entspricht der elektrischen Ladung eines einwertigen Elements oder Radikals, z. B.  $\text{Na}'$ ,  $\text{NO}_3'$ , zwei Punkte oder Striche bedeuten die Ladung zweier einwertigen oder eines zweiwertigen Elements oder Radikals, z. B.  $\text{Ca} \cdot \cdot$  oder  $\text{SO}_4''$  u. s. w.

Es ergibt sich hieraus, daß das Wasserstoff-Ion den charakteristischen Bestandteil der Säuren darstellt, der auch die saure Reaktion derselben bedingt, d. h. eine wäßrige Lösung reagiert sauer, welche freie H-Ionen enthält. Und es lautet nunmehr die Definition der Säuren: „Säuren sind Verbindungen, welche Wasserstoff-Ionen abzuspalten vermögen.“

Aber auch die Basen haben sich im Sinne der Ionentheorie als (binär) zusammengesetzte Verbindungen erwiesen. Auch sie zerfallen bei der Elektrolyse in charakteristische Spaltprodukte (Ionen), nämlich in das positiv-elektrische Metall-Ion und das negativ-elektrische „Hydroxyl-Ion“. Wir schreiben demnach die wichtigsten Basen im Sinne der Ionentheorie wie folgt:



und definieren die Basen im Sinne der Ionentheorie „als Verbindungen, welche Hydroxyl-Ionen abzuscheiden vermögen“.

Das „Hydroxyl-Ion“ OH' bedingt die alkalische Reaktion der Basen, d. h. eine Flüssigkeit reagiert alkalisch, welche freie OH'-Ionen enthält.

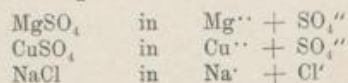
Die Definition der Salze im Sinne der Ionentheorie lautet: Salze sind ionenbildende Verbindungen (Elektrolyte), welche weder H-Ionen noch OH'-Ionen enthalten.

Die Ionen sind diejenigen Bestandteile der Säuren, Basen und Salze, welche bei den chemischen Reaktionen in Wirkung treten. Beispielsweise sind die Reaktionen der Schwefelsäure an das Ion SO<sub>4</sub>'', die Reaktionen der Salzsäure an das Ion Cl', diejenigen des Kupfers an das Ion Cu'', diejenigen des Zinks an das Ion Zn'', diejenigen der Cyanwasserstoffsäure an das Ion CN' geknüpft. — Die Ferrocyanwasserstoffsäure gibt weder die Reaktionen des Eisens noch diejenigen der Cyanwasserstoffsäure, weil sie weder das Ion Fe'' (oder Fe''') noch das Ion CN', sondern das Ion Fe(CN)<sub>6</sub>'''' enthält, und dieses gibt eben die Reaktionen, welche uns als Reaktionen der Ferrocyanwasserstoffsäure bekannt sind.

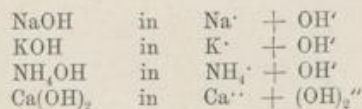
Ueber wäßrige Lösungen im Sinne der Ionentheorie. Wir wissen, daß das Natriumsulfat die Formel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die Schwefelsäure die Formel H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, das Natriumhydroxyd die Formel NaOH hat. Für die festen (d. h. nicht in Wasser gelösten) Verbindungen bleibt diese Annahme auch heute noch bestehen. Anders ist es, sobald diese Verbindungen in wäßrige Lösungen übergeführt werden.

Löst man nämlich die angegebenen Verbindungen in Wasser, so erfolgt (auch ohne daß durch die Flüssigkeiten ein elektrischer Strom geleitet wird) nach der Ionentheorie eine Spaltung (Dissoziation) in die elektrolytischen Spaltprodukte, die „Ionen“.

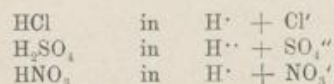
Löst man also Natriumsulfat Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Wasser, so wird dieses Salz mehr oder weniger in seine Ionen, d. h. in Na<sub>2</sub>'' und SO<sub>4</sub>'' gespalten oder dissoziiert. Die analoge Spaltung erleiden alle übrigen Salze:



In der nämlichen Weise werden die Basen bei ihrer Auflösung in ihre Ionen dissoziiert:



Auch die Säuren werden, wenn sie in Wasser gelöst werden, analog in ihre Ionen dissoziiert:



Aber die Ionen sind nicht bloß die Spaltprodukte der Säuren, Basen und Salze, sondern es sind die elektrisch geladenen Spaltprodukte dieser Verbindungen.

d. h. das Ion  $\text{Na}_3^{++}$  ist  $\text{Na}_3$  + positiv-elektrische Ladung, das Ion  $\text{SO}_4^{--}$  ist  $\text{SO}_4$  + negativ-elektrische Ladung.

In dem Augenblick, in welchem bei der Elektrolyse die Ionen an den Polen (Elektroden) zur Abscheidung gelangen, verlieren sie ihre elektrische Ladung und hören auf Ionen zu sein, d. h. sie befinden sich nunmehr wieder im unelektrischen Zustande. — Werden die in einer Salzlösung gelösten Salze durch Eindampfen (oder andere Operationen) wieder in den festen (ungelösten) Zustand übergeführt, so vereinigen sich die entgegengesetzt geladenen Ionen, z. B.  $\text{Na}_3^{++} + \text{SO}_4^{--}$ , unter Neutralisation der beiden entgegengesetzten Elektrizitäten, und das Resultat ist festes, unelektrisches  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . —

Wird dieses feste, unelektrische  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wieder in Wasser gelöst, so erfolgt wiederum Trennung der entgegengesetzten Elektrizitäten, d. h. Dissoziation in die Ionen  $\text{Na}_3^{++} + \text{SO}_4^{--}$  mit entgegengesetzter Elektrizität. Die zu dieser Dissoziation erforderliche Arbeit wird durch den Auflösungs Vorgang geleistet.

In einer wässrigen Lösung aber unterliegen nicht immer alle Moleküle eines Elektrolyten der elektrolytischen Dissoziation. Lösen wir z. B. das Salz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in Wasser, so bleibt ein Teil desselben als undissoziiertes  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in Lösung, ein anderer Teil wird zu  $\text{Na}_3^{++}$  und  $\text{SO}_4^{--}$  dissoziiert. Die Intensität der Dissoziation einer Verbindung (eines Elektrolyten) ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Verbindung, außerdem aber von dem Grade der Verdünnung. Je stärker die Verdünnung, desto größer ist auch die Dissoziation.

Die früher als „starke“ Säuren bezeichneten: Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure sind in hinreichend verdünnter wässriger Lösung sehr stark dissoziiert, die früher als „schwache“ Säuren bezeichneten: Essigsäure, Kohlensäure u. a. m. sind in gleicher Verdünnung erheblich schwächer dissoziiert.

Die vorstehenden Ausführungen treffen ausschließlich auf wässrige Lösungen zu.

Eine übersichtliche Darstellung der Ionentheorie gibt: Dr. W. Herz, Ueber die Lösungen, Leipzig, Veit & Comp., 1903. Preis 1,40 Mk.

*positive Ionen = Kationen. Kathode = negative Pol.  
 negativ „ = Anionen. Anode = positive „  
 Metalle gefüllt im Metallkathoden-Zustand. Metallionen. H<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>  
 Wasser „ „ Wasserstoff-Ionen „ „ H<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>  
 Salzen „ „ Metallkationen = Hydroxyl-Ionen Na<sup>+</sup> OH<sup>-</sup>*