

UTVECKLINGEN AF TEORIEN OM DEN ELEKTROLYTISKA DISSOCIATIONEN¹

AF

PROF. SVANTE ARRHENIUS.

Vid första påseende synes intet vara mera påtagligt än att allting har en början och ett slut, och att det är möjligt att uppdelas alla ting i mindre delar. Icke desto mindre slöto antikens filosofer, särskildt stoikerna, på helt och hållet spekulativa grunder till, att denna uppfattning alldeles icke är nödvändig. Den underbara utvecklingen af naturvetenskapen har nu kommit till samma slutsats, som dessa filosofer, särskildt EMPEDOCLES och DEMOCRITUS, hvilka lefde omkring 500 år f. K. och för hvilka redan forntidens män hyste en liflig beundran.

EMPEDOCLES lärde, att intet uppstår af ingenting och att det är omöjligt att förinta någonting. Alla tilldragelser i världen bero på en formändring eller på en förening eller delning af kropparna. Eld, luft, vatten och jord äro de fyra element, hvaraf allt är sammansatt. Ett ständigt kretslopp är naturens förnämsta kännemärke.

DEMOCRITUS' lärör sammanfalla ännu närmare med våra moderna åsikter. Enligt hans uppfattning äro kropparna sammansatta af oändligt små, odelbara partiklar, hvilka han benämnde atomer. Dessa särskiljas genom sin form och sin storlek och lämna också olika produkter genom de olika sätt, på hvilka de äro förenade med hvarandra.

Denna teori om atomerna återupptogs af GASSENDI omkring år 1650 och antogs sedermera af BOYLE och NEWTON. Den fick sin nuvarande stora betydelse genom DALTONS upptäckt af lagen om multipla proportioner. Så innehålla t. ex. de olika föreningarne af kväfvä och syre på

¹ Föredraget har förut varit offentliggjordt på engelska i Proceedings of the Royal Institution, 1904.

hvarje viktenhet kväfve 0.57, 1.14, 1.72, 2.29 eller 2.86 viktenheter syre. Emellan dessa föreningar finnas inga öfvergångsformer. För att förklara detta antaga vi, i enlighet med DALTON, att molekylerna af de olika föreningarna af kväfve och syre innehålla två atomer kväfve och 1, 2, 3, 4 eller 5 atomer syre. Detta är kemiens säregenhet i motsats till fysiken, där den mera enkla, kontinuerliga öfvergången från ett tillstånd till ett annat vanligen gör sig gällande. Denna olikhet emellan de bägge syster-vetenskaperna har ofta förorsakat stridigheter på den fysikaliska kemiens område. Att diskontinuerliga förändringar och multipla proportioner äfven förekomma i fysiken har antagits i många fall, hvilka vid närmare undersökning icke visat sig motsvara denna föreställning.

Lagen om de multipla proportionerna är en af de grundvalar, på hvilka den moderna kemien är byggd. En annan sådan är AVOGADROS lag, som säger, att lika stora volymer af olika gaser vid samma temperatur- och tryckförhållanden innehålla samma antal molekyler. Denna teori, som daterar sig från början af nittonde århundradet, röntte först ett mycket

starkt motstånd, och det var dess stora värde med afseende på förklarandet af de nya upptäckterna inom den organiska kemiens hastigt växande områden, som ledde till att den i midten af förra århundradet allmänt antogs, sedan CANNIZZARO kraftigt uppträdte till dess förmån.

Det fanns emellertid vissa svårigheter, som måste undanrödjas, innan AVOGADROS lag kunde antagas. Man fann t. ex., att molekylar-volymer hos salmiak, NH_4Cl , i gastillstånd är större än hvad man skulle förmoda på grund af dess kemiska sammansättning. Detta ledde till det antagandet, att molekylerna hos salmiak i gasform delvis sönderdelas i ammoniak, NH_3 , och saltsyra, HCl . V. PEBAL och V. THAN lyckades också bevisa, att detta faktiskt

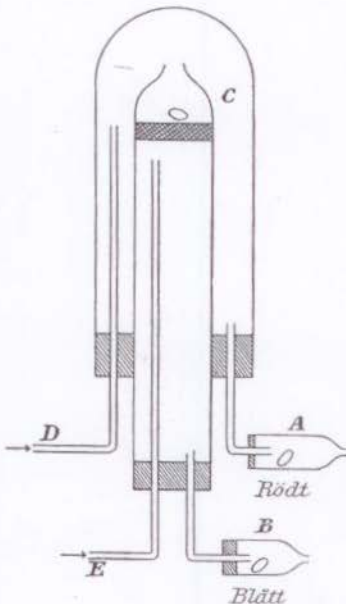


Fig. 1.

inträffar. De begagnade sig af en apparat, som afbildas i ofvanstående figur n:r 1. Två rör placerades det ena inuti det andra medels en kork. Det yttre röret tillslöts vid dess öfre ända; det inre var öppet och innehöll vid C, ofvanför en skiljevåg af asbest, ett stycke salmiak. Den öfre

ändan upphettades i ett luftbad, så att salmiakbiten småningom förflyktigades. Samtidigt leddes en ström af vätgas in genom de bägge glasrören D och E. Ammoniak diffunderar hastigare genom porösa väggar än saltsyra. Om således salmiakgasen delvis sönderdelas i ammoniak och saltsyra, ha vi att vänta, att det ofvanom den porösa asbestväggen skulle uppstå ett öfverskott af saltsyra och under densamma ett öfverskott af ammoniak. v. PEBAL påvisade, att detta är förhållandet. Väteströmmen från D visade en sur reaktion på en bit lakmuspapper i A, och strömmen från E visade en alkalisk reaktion, likaledes på en bit lakmuspapper vid B. Man invände då, att sönderdelningen torde kunna förorsakas af asbestväggen eller genom vätet. v. THAN gjorde därför en skiljevägg af salmiak och ersatte vätet med kväfvä, men resultatet blef enahanda.

Dessa experiment utfördes åren 1862 och 1864. De grundade sig på dissociationsläran, hvilken vid denna tid, år 1857, utarbetades af SAINTE-CLAIRE-DEVILLE och utvecklades af hans lärjungar. Från urminnes tider har man gjort bruk af det faktum, att kalksten vid hög temperatur afgifver kolsyra, så att osläckt kalk återstår. Denna och liknande processer studerades af SAINTE-CLAIRE-DEVILLE. Han fann, att samma lag är gällande för tryck af kolsyra öfver kalksten som för tryck af vattenånga öfver flytande vatten vid olika temperaturer. På dessa fundamentalundersökningar har dissociationsteorien grundats, hvilken sedermera spelat en alltjämt mera betydelsefull roll inom kemien och så att säga har spänt en bred bro emellan de fysiska och kemiska vetenskaperna.

Nästan samtidigt finna vi i CLAUSIUS' arbeten om den elektriska ledningsförmågan hos saltlösningar de första spåren af en idé, att salter och andra elektrolyter delvis kunna dissocieras, då de lösas i vatten. BUFF hade funnit, att äfven den allra minsta elektriska kraft är tillräcklig för att drifva en ström genom en saltlösning. Enligt GROTHUS' framställning, hvilken vid denna tid var allmänt antagen, passerar den elektriska strömmen genom en lösning på så sätt, att de ledande molekyllerna, t. ex. af kaliumklorid (KCl), sönderdelas i sina ioner, hvilka ånyo förenas med hvarandra på följande sätt. Först, då strömmen slutes, blir polen A positiv

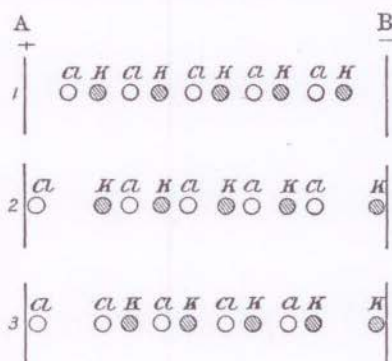


Fig. 2.

och polen B negativ. Alla de ledande molekylerna KCl ordna sig så, att de vända sina positiva ioner K mot den negativa polen B och sina negativa ioner Cl mot den positiva polen A. Därefter utskiljes en klor-ion vid A och en kalium-ion vid B, och de andra ionerna förenas ånyo, så att ionen K i den första molekylen tager ionen Cl i den andra molekylen, och så vidare. (Fig. 2.) Därpå vända sig molekylerna under inflytande af den elektriska kraften, så att vi erhålla fallet 3, och en ny sönderdelning kan äga rum. Detta är GROTTTHUS' åskådning; den förutsätter oupphörliga sönderdelningar och återföreningar af saltmolekylerna.

Då sådana utbyten af ioner emellan molekylerna äga rum redan under inflytande af den allra minsta elektriska kraft, drog CLAUSIUS däraf den slutsatsen, att de måste äga rum äfven då ingen elektrisk kraft verkar, det vill säga oberoende af om någon ström går genom vätskan. För att stärka denna hypotes påpekade han, att faktiskt WILLIAMSON, redan år 1852, i sin epokgörande teori angående bildningen af eterarter, antog ett likartadt utbyte af beståndsdelar mellan molekylerna. Vid utbytet af

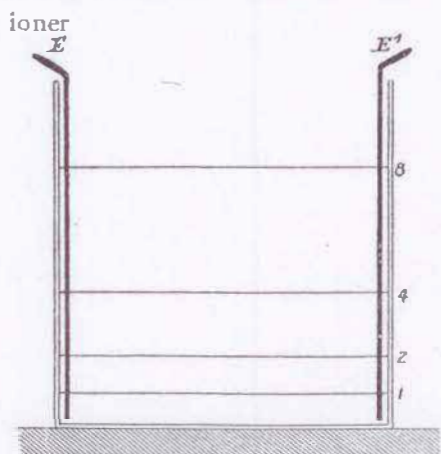


Fig. 3.

skulle det någon gång, ehuru ytterst sällan, enligt CLAUSIUS kunna inträffa, att en ion blir fri i lösningen under en kort tid. Åtminstone står ett dylikt antagande i god öfverensstämmelse med den mekaniska värmeteorien, sådan den utvecklats af KRÖNIG, MAXWELL, CLAUSIUS o. a. vid denna tid.

Under tiden utarbetade BOUTY och speciellt KOHLRAUSCH metoderna för bestämmandet af saltlösningars elektriska ledningsförmåga. År 1884 utgaf jag en afhandling angående

denna fråga. Jag hade funnit, att om man utspäder en lösning, exempelvis af zinkvitriol, dess ledningsförmåga per molekyl, eller hvad man kallar dess molekylära ledningsförmåga, icke ökas oändligt, utan endast till en viss gräns. Vi kunna föreställa oss ett försök, utfördt på följande sätt. (Fig. 3.) I ett kärl med parallella väggar insätts helt nära två motsatta sidor två plattor af amalgamerad zink, E och E'. På den horisontala botten af kärlet lägges ett lager af zinkvitriollösning, som går upp till linien 1. Ledningsförmågan antaga vi nu vara k_1 . Då denna blifvit uppmätt,

fylla vi på så mycket vatten, att, sedan lösningen omrörts, nivån kommer upp till 2, hvilken ligger lika högt öfver 1 som denna befinner sig öfver botten. Ledningsförmågan befinnes då hafva ökats och hafva ett värde k_2 . I det vi på samma sätt öka volymen genom tillsättning af rent vatten, så att den blir dubbelt så stor, uppnås nivån 4 och ledningsförmågan befinnes vara större än i nyssnämnda fall, låt oss säga k_4 . Så kunna vi fortsätta allt längre och längre, och ledningsförmågan tilltager, slutligen dock långsammare än att börja med. Vi komma så fram till ett slutligt värde, k_∞ . Detta åskådliggöres bäst genom följande diagram, hvilka återge de nyare bestämningarne af KOHLRAUSCH. (Fig. 4 och 5.) I dessa är utspädningen tagen som abscissa och angifven i gramkvivalenter pr liter. Den molekylära ledningsförmågan vid 18° C. är tagen till ordinata och angifven i ett-tusendels enheter (ohm).

Molekylär ledningsförmåga.

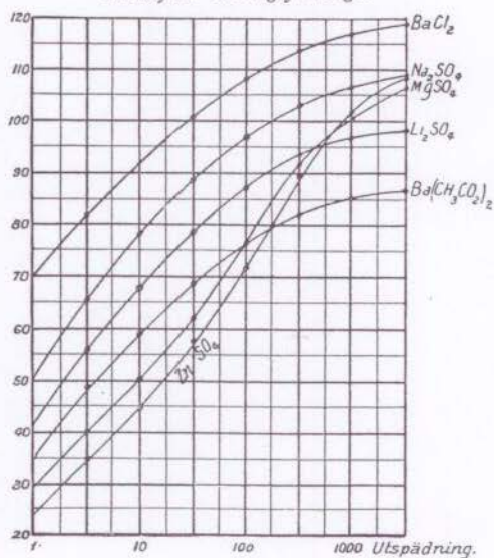


Fig. 4.

Jag förklarade detta experimenters resultat på följande sätt. Ledningsförmågan beror på den hastighet, med hvilken ionerna (Zn och SO_4) hos molekylerna ($ZnSO_4$) föras genom vätskan af den elektriska kraften, d. v. s. potentialskillnaden emellan E och E^1 . Om denna potentialskillnad antages vara konstant, beror hastigheten endast på den friktion,

som ionerna, då de passera genom vätskan, utöfva på de omgifvande molekylerna. Då dessa vid stora utspädningar nästan utslutande äro vattenmolekyler, skulle man kunna vänta, att den molekylära ledningsförmågan skulle förblifva konstant och oberoende af utspädningen, om man nämligen antager, att alla molekyler $ZnSO_4$ deltaga i den elektriska öfverföringen. Då experimenten nu lära oss, att den molekylära ledningsförmågan tilltager med utspädningen, till och med då denna är mycket hög — 1000 eller flera vattenmolekyler på en molekyl $ZnSO_4$ —, komma vi så till den hypotesen, att icke alla utan endast en del af $ZnSO_4$ -molekylerna deltaga i öfverföringen af elektriciteten. Detta deltagande ökas med utspädningen i samma förhållande som den molekylära ledningsförmågan k . Vid obe-

gränsadt tilltagande utspädning närmar man sig alltmer till gränsvärdet, k_{∞} , som motsvarar det gränsvärdet, då alla molekyler leda elektricitet. Den ledande delen af molekylerna kallar man den aktiva delen. Den kan tydligtvis beräknas såsom kvoten $k:k_{\infty}$.

Om denna åskådning endast hade varit användbar till förklaring af företeelserna af den elektriska ledningsförmågan, hade dess värde icke varit så synnerligen stort. En undersökning af de tal, som KOHLRAUSCH och andra uppställt för den elektriska ledningsförmågan hos syror och baser, jämförda med BERTHELOTS och THOMSSENS mätningar beträffande deras relativa styrka med hänsyn till deras kemiska verkan, visade mig, att de

Molekyllär ledningsförmåga.

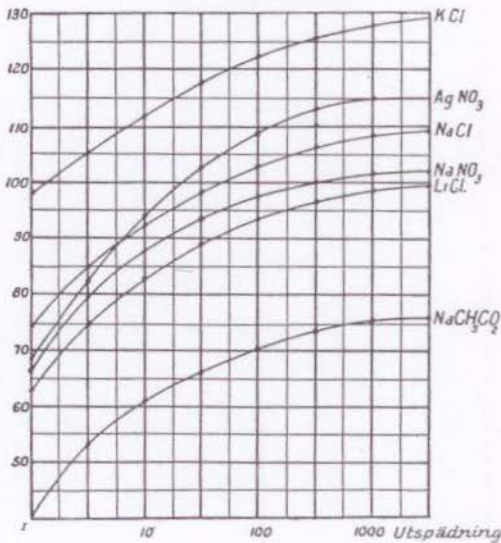


Fig. 5.

Nu är denna saltsyra i det närmaste ur stånd att leda den elektriska strömmen, under det att dess vattenlösningar hafva mycket god ledningsförmåga. Den rena saltsyran innehåller sålunda inga eller ytterst få aktiva molekyler, och detta stämmer mycket bra öfverens med GORE'S experiment. På samma sätt förklara vi det faktum, att koncentrerad svafvelsyra kan förvaras i ett kärl af järnplåt, utan att detta blir förstördt, under det att detta är omöjligt med utspädd syra.

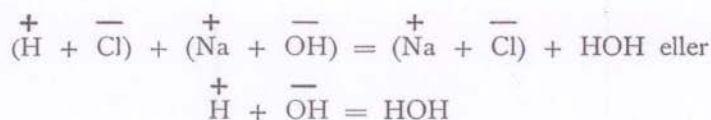
En oväntad slutledning kan dragas ur denna åsikt. Då alla elektrolyter i ytterst utspäddt tillstånd äro fullkomligt aktiva, så måste ju de svaga syrorna tilltaga i styrka, då de utspädas, och närma sig de starkaste sy-

syror och baser, som hafva den största ledningsförmågan, äfven äro de starkaste. Jag leddes därigenom till det antagandet, att de elektriskt aktiva molekylerna äfven äro kemiskt aktiva, och att å andra sidan de elektriskt överksamma molekylerna äfven äro kemiskt överksamma, åtminstone relativt taget. I detta sammanhang vill jag omnämna GORE'S märkliga experiment, hvilka lätt kunna förklaras genom det nya åskådningssättet. Koncentrerad saltsyra, som är fri från vatten, har ingen inverkan på oxider och kolsyrade salter.

rorna i styrka. Detta visade sig också kort därefter öfverensstämma med de experiment, som gjordes af OSTWALD.

De norska forskarne GULDBERG och WAAGE hade utvecklat en teori, enligt hvilken styrkan hos olika syror kunde uppmätas likaväl genom den förmåga, som de hafva att i lösningar undantränga en annan syra, som genom deras egenskap att öka hastigheten vid vissa kemiska reaktioner. Vi kunna i enlighet därmed antaga, att hastigheten hos en reaktion, åstadkommen genom en syra, är proportionell till mängden aktiva molekyler i densamma. Jag hade endast ett fåtal experiment af BERTHELOT för att påvisa denna lag, men år 1884 offentliggjorde OSTWALD ett stort antal iakttagelser, som gifva vid handen, att denna slutledning är riktig.

Den mest vidtgående slutledningen ur antagandet af aktiva molekyler var förklaringen af neutraliseringsvärmets. Då man mycket lättare förstår detta med tillhjälp af teorien om den elektrolytiska dissociationen, så vill jag för detta fall antecipera densamma. Enligt denna teori dissocieras starka syror och baser, såväl som salter, vid stark utspädning nästan fullständigt i sina ioner, d. v. s. HCl i $\overset{+}{\text{H}}$ och $\overset{-}{\text{Cl}}$, NaOH i $\overset{+}{\text{Na}}$ och $\overset{-}{\text{OH}}$ samt NaCl i $\overset{+}{\text{Na}}$ och $\overset{-}{\text{Cl}}$. Vatten dissocieras däremot nästan alls icke. Reaktionen vid neutraliseringen af en stark syra med en stark bas, t. ex. HCl med NaOH, båda starkt utspädda, kan därför uttryckas genom följande ekvation: —



Denna reaktion blir ekvivalent med bildningen af vatten ur dess bägge ioner, $\overset{+}{\text{H}}$ och $\overset{-}{\text{OH}}$, och är tydligtvis oberoende af den starka syrans och den starka basens beskaffenhet. Värmeutvecklingen vid hvilken reaktion som helst af detta slag måste därför alltid blifva densamma för lika stora mängder af hvilka som helst starka syror och baser. I själfva verket har man funnit, att den vid hvarje fall är 13,600 kal. (vid 18° C.). Denna oföränderlighet hos neutralisationsvärmets är den mest lagbundna företeelse, som upptäckts inom termokemien.

Man ställde sig nu den frågan, i hvilket afseende elektrolyternas aktiva form skiljer sig från den overksammas. Härpå lämnade jag år 1887

svaret. Vid denna tid hade VAN'T HOFF formulerat sin vidtgående lag, att molekylerna i starkt utspädda lösningar lyda de lagar, som gälla för gasstillståndet, om man blott ersätter gastrycket med det osmotiska trycket i vätskor. Såsom VAN'T HOFF ådagalade, kan det osmotiska trycket af en upplöst kropp vida lättare bestämmas med tillhjälp af uppmätandet af dess lösningars fryspunkter än direkt. Emellertid visade både de direkta mätningarna, som utfördes af DE VRIES, och fryspunkterna hos lösningar af elektrolyter ett vida högre osmotiskt tryck, än man skulle kunna sluta till af den kemiska formeln. Under det att t. ex. lösningen af en gram-molekyl etylalkohol, $C_2H_5OH = 46$ gram, i en liter ger en fryspunkt af -1.85° Cels., gifver enligt VAN'T HOFFS beräkningar en lösning af en gram-molekyl natriumklorid, $NaCl = 58.5$ gram, i en liter en fryspunkt af -3.26° Cels. $= -1.75 \times 1.85^\circ$ Cels. Denna egendomlighet kunde förklaras på samma sätt som den »abnorma» tätheten hos gasformig salmiak, d. v. s. genom att antaga en partiell dissociation — till 75 % — af molekylerna hos natriumklorid. Enligt detta antagande innehåller nämligen lösningen 0.25 gram-molekyler $NaCl$, 0.75 gram-molekyler Cl och 0.75 gram-molekyler Na , tillsammans 1.75 gram-molekyler och har en däremot svarande effekt

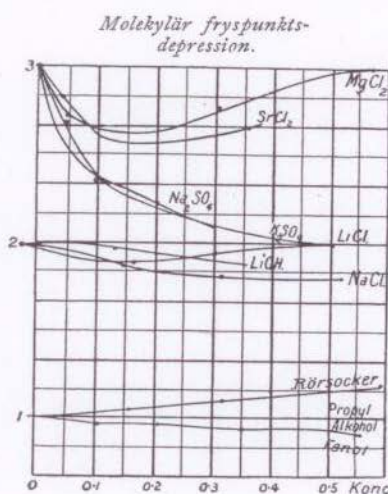
afseende på fryspunktens nedsättning. Vi hafva sett, huru vi kunna ur den elektriska ledningsförmågan beräkna antalet aktiva molekyler i samma lösning af natriumklorid, och vi finna enligt KOHLRAUSCHS mätningar just samma tal 0.75. Detta bekräftar antagandet, att de aktiva molekylerna i saltet $NaCl$ äro sönderfallna i ionerna Na^+ och Cl^- . Dessa äro fullständigt fria och uppträda alldeles såsom andra molekyler i lösningarna. På likartadt sätt beräknade jag enligt de båda metoderna graden af dissociation hos samtliga elektrolyter, som voro bestämda vid den tiden — det var omkring 80 stycken —, och jag fann därvid, att en mycket god öfverensstämmelse emellan de båda olika bestämningsmetoderna gjorde sig gällande. I några fall var öfverensstämmelsen icke så god, och jag gjorde därför nya bestämningar för dessa kroppar och några andra. De nya bestämningarna voro alla fullt öfverensstämmande med de teoretiska förut-sättningarna.

Fig. 6 visar fryspunkterna för några lösningar af salter och af oledare. Diagrammets abscissa utvisar koncentrationen af kropparna i lösningarna, till ordinata har tagits fryspunktens molekyllära depression, dividerad med 1.85. Figuren visar oss, att alla kurvorna för icke-ledare — i detta fall rörsocker, propylalkohol och fenol — konvergera mot enheten med aftagande

koncentration, hvilket man har att vänta, då icke någon dissociation äger rum. Vid högre koncentrationer äga afvikelser från den enkla lagen rum. Såsom exempel på elektrolyter bestående af två ioner hafva valts LiOH, NaCl och LiCl; dessas kurvor konvergera alla mot värdet 2. Såsom elektrolyter bestående af tre ioner hafva valts K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $MgCl_2$ och $SrCl_2$; alla deras kurvor konvergera mot värdet 3 för stor utspädning.

Då jag hade antagit denna förklaringsgrund, hvilken syntes kemister vara högst äfventyrlig, återstod det att undersöka, om dess kemiska och fysiska följder öfverensstämde med erfarenheten. Den mest allmänna och vidtgående af alla dessa är den, att egenskaperna hos en i hög grad utspädd lösning af en elektrolyt äro sammansatta af egenskaperna hos de olika ionerna, af hvilka elektrolyten består. Man visste redan förut, att detta var händelsen i flera fall, och VALSON hade för detta ändamål uppställt tabeller öfver sina s. k. modyler. Genom att lägga det ena modylvärdet — för den negativa ionen — till det andra — för den positiva ionen — kunna vi beräkna egenskaperna hos hvar och en af de elektrolyter, som bestå af de i tabellen uppställda ionerna. På detta sätt kunna vi behandla den specifika vikten (VALSON), den molekylära ledningsförmågan (KÖHLRAUSCH), den inre friktionen (ÄRRHENIUS), hårrörskraften (VALSON), sammantryckbarheten (RÖNTGEN och SCHNEIDER), refraktions-exponenten (GLADSTONE), den naturliga rotationen hos polarisationen (OUDEMANS), den magnetiska rotationen hos polarisationen (PERKIN och JAHN), magnetismen (WIEDEMANN) och alla andra egenskaper hos elektrolyterna, som hittills blifvit tillräckligt studerade.

Mest betydelsefulla af dessa egenskaper äro de, af hvilka vi göra bruk i den kemiska analysen. Det är, som bekant, i allmänhet sant, att klorider gifva en hvit fällning (klor-silfver) med silfversalter. Man sade därför förr, att silfversalter äro reagenser för klor. Nu säga vi, att silfverioner äro reagenser för klor-ioner. Detta uttryck är bättre än det äldre, då ju sådana silfversalter, t. ex. kalium-silfver-cyanid och många andra silfver-föreningar, som ej innehålla silfver-ioner, å ena sidan, och alla klor-



föreningar, exempelvis klorhydrat kalium och många organiska klorider, som ej innehålla klor-ioner, å den andra sidan, icke gifva denna karakteristiska reaktion. Experimentet lyckas endast med sådana silfver- och klorföreningar, hvilka i påvisbar grad äro sönderdelade i silfver- och klor-ioner. OSTWALD har omfattande behandlat denna fråga, och på detta sätt har han lämnat en rationell framställning af den analytiska kemiens allmänna företeelser. Till detta område hör äfven vissa salters giftiga verkan, hvilken kan betraktas såsom en särskild fysiologiskt-kemisk reaktion af de kemiska föreningarna. Härom finnas värdefulla undersökningar af KRÖNIG och PAUL, CLARKE och andra.

En egenskap, som är af fysisk karaktär, men som mycket användes af den analytiske kemisten, är färgen på lösningarna. Denna har varit föremål för grundliga undersökningar af OSTWALD. Först vilja vi se, huru en kemisk förening, t. ex. fluorescein, $C_{20}H_{12}O_5$, uppträder, om man ersätter dess väteatomer med andra atomer, t. ex. med metaller, jod, brom eller atomgrupper (NO_2). Kurvorna i nästa figur, nr 7, angifva absorptionsbanden i spektra för respektive föreningar. Om man utbyter H_2 i

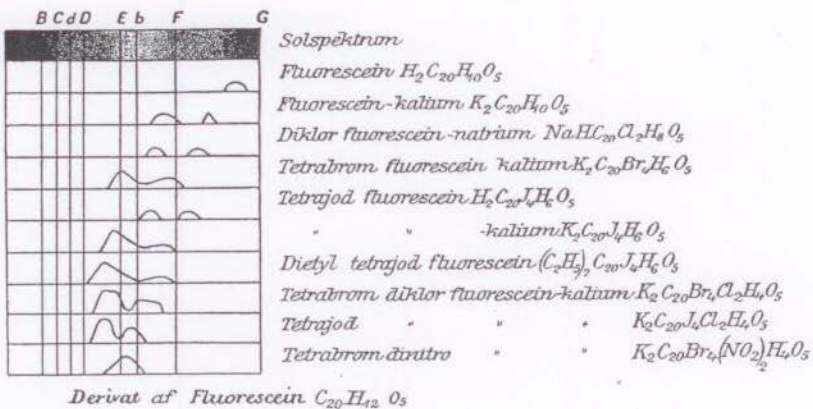


Fig. 7.

fluoresceinet själfvt mot K_2 , förändras absorptionsspektrum synnerligen mycket. Detta beror på den egenskap hos fluoresceinet, att detsamma dissocieras till en mycket ringa grad. (Helt annorlunda förhåller sig öfvermangansyra såsom vi strax skola se.) I stället för ett enda absorptionsband i det blå fältet af fluoresceinets spektrum finna vi två absorptionsband i de blågröna och gröna fälten i dess salters spektrum, hvilka alla förhålla sig såsom kaliumsaltet, i det de alla äro dissocierade i metall-ion och fluorescein-ion, hvaribland endast den senare är optiskt verksam.

En liknande iakttagelse kan göras för tetrajod-fluorescein och dess kaliumsalt. I allmänhet utvisar figuren, att spektrum undergår en i ögonen fallande förändring vid den minsta kemiska förändring af molekylen.

Man skulle därför enligt det tidigare åskådningssättet hafva väntat, att utbyte af väte mot en metall i öfvermangansyra eller af en syre-rest mot en annan i salter af para-rospanilin borde helt och hållet förändra absorptionsspektrets karaktär. Detta är, som OSTWALD har ådagalagt, icke fallet. Spektrum är alldeles oförändradt, såsom figurerna 8 och 9 utvisa. Spektra äro alla framställda genom samma substans, det vill säga i det ena fallet genom en öfvermangansyre-ion, i det andra genom en para-rospanilin-ion. Endast vid para-rospanilinsalter märka vi, att absorptionen i vissa fall är tydligt svagare än i andra. Försvagandet har sin grund i så kallad hydrolys hos de svaga syrornas, t. ex. ättik- och benzoe-syrornas, salter. OSTWALDS undersökningar af de s. k. färgade ionerna gifva ett ovanligt slående exempel på användbarheten af den åskådning, som innehålles i teorien om den elektrolytiska dissociationen.

Man har mot denna teori anmärkt, att det enligt densamma skulle vara möjligt att genom diffusion åtskilja bägge ionerna, exempelvis klor- och natrium-ionerna, i en lösning af natriumklorid. I verkligheten försiggår klorionens diffusion omkring 1,4 gånger hastigare än natriumionens. Men ionerna föra med sig sina elektriska laddningar. Om man därför håller en lösning af natriumklorid i ett kärl och försiktigt skiktat ett lager rent vatten därpå, är det sant, att under de första ögonblicken ett litet öfverskott af klor kommer in i vattnet. Härigenom laddas vattnet negativt och lösningen under detsamma positivt, så att de positiva natrium-ionerna drivas ut ur lösningen med större kraft än de negativa klor-ionerna. Så snart den förra kraften är 1,4 gånger större än den senare, gå klor-ionerna alldeles lika långsamt som natrium-ionerna. Det är icke svårt att räkna ut, att detta inträffar, så snart klor-ionen innehålles i vattnet i ett öfverskott af omkring en billion-del af ett milligram utöfver motsvarande kvantitet na-

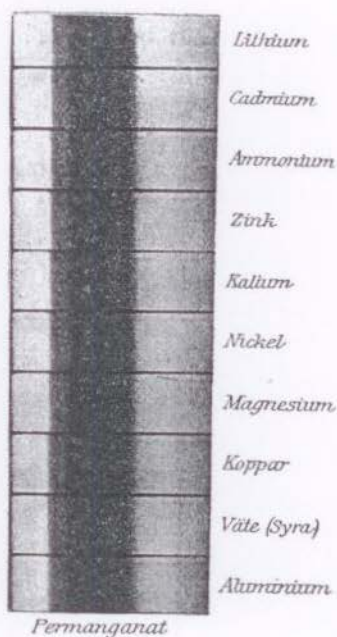


Fig. 8.

trium-ion. Denna ytterligt ringa mängd skulle vi förgäfvets söka konstatera på kemisk väg, då detta däremot på elektrisk väg går mycket väl för sig, såsom NERNST genom experiment på sina koncentrationselement har bevisat. Sagda invändning gäller således endast mot hypotesen angående en allmän dissociation hos salterna, men icke mot dissociationen i ioner, som äro laddade med elektricitet i enlighet med FARADAY'S lag. Sannolikt har denna invändning hindrat ett tidigare antagande af ett dissociationstillstånd hos elektrolyterna, för hvilken åsikt några forskare, t. ex. VALSON och BARTOLI, redan förr varit delvis böjda.

Gaslagarna, hvilka gälla för utspädda lösningar, ha i ett stort antal fall möjliggjort beräkningen af graden af dissociation. Den första tillämp-

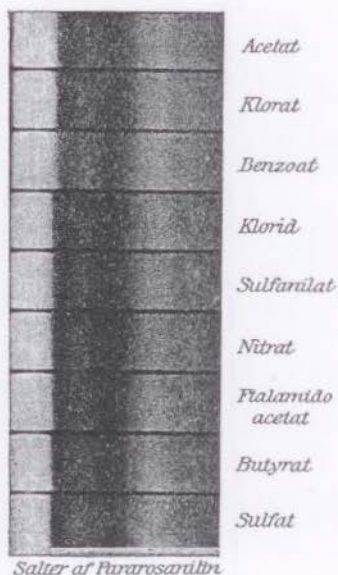


Fig. 9.

svagandet af en syra genom tillsättning af ett af dess salter och om den så kallade aviditeten hos syror, det vill säga det förhållande, i hvilket två syror dela en bas, om hvilken de konkurrera. Beräkningen lämnar i det närmaste samma siffror, som genom experiment af OSTWALD och THOMSEN erhållits. För heterogena jämviktsförhållanden emellan elektrolyterna har teorien utarbetats af VAN'T HOFF och NERNST, hvilka på detta sätt hafva belyst den allmänna metod att utfälla salter, som användes i den analytiska kemien.

ning i detta afseende gjordes af OSTWALD, som visade att dissociationsjämvikten emellan ionerna och den icke dissocierade delen af en svag syra mycket nära lyder de för gaser gällande lagarna. Samma förhållande har sedan af BREDIG konstaterats vara gällande för svaga baser. De starkt dissocierade elektrolyterna, i synnerhet salterna, uppvisa dock redan vid utspädda lösningar (öfver 0,05 normala) afvikelser, som ännu icke fullständigt förklarats. Prof. JAHN i Berlin sysselsätter sig för närvarande med denna högeligen intressanta fråga.

Jämvikten emellan ett större antal elektrolyter har blifvit undersökt af mig och har befunnits stå i god öfverensstämmelse med de ur dissociationsteorien härledda värdena. Till denna afdelning höra frågorna om för-

Med tillhjälp af de för gaser gällande lagarna är det äfven möjligt att bestämma det värme, som utvecklas vid dissociation af en svag syra eller bas, och på detta sätt var jag i stånd att i allmänhet beräkna värmeutvecklingen vid neutralisering af syror med baser. På analogt sätt beräknade FANJUNG volymförändringarna vid dissociation af en svag syra eller bas och vid neutralisering af dessa kroppar. Alla dessa beräkningar gifvo värden, som i det närmaste öfverensstämma med de i verkligheten iakttagna.

En viktig roll spelar vattnet, som kan betraktas som en svag syra eller bas. Genom sin elektrolytiska dissociation förorsakar det hydrolysis af svaga syror och basers salter. Genom observation af hydrolysisens storlek var det möjligt att beräkna storleken af vattnets elektrolytiska dissociation, och denna bestämdes snart efteråt genom elektriska mätningar af KOHLRAUSCH och HEYDWEILLER i fullkomlig öfverensstämmelse med de tidigare beräkningarna. För den fysiologiska kemien är denna fråga af största betydelse, hvilket har bekräftats genom de resultat, som uppnåtts genom undersökningar af Sjöqvist och andra. Äfven för förklaring af vulkanismens företeelser har konkurrensen emellan vatten och kisel syra vid olika temperaturer funnit användning.

De s. k. katalytiska företeelserna, vid hvilka syror eller baser spela hufvudrollen, hafva undersökts af många iakttagare, och har man funnit att den katalytiska verksamheten beror på mängden af de fria väte- eller hydroxyl-ioner, som förefinnas i lösningen.

Till denna öfversikt, som icke gör anspråk på att vara fullständig, kan också fogas de vidtgående undersökningarna af VAN'T HOFF, OSTWALD och i synnerhet NERNST angående ionernas elektromotoriska krafter. Genom dessa undersökningar hafva vi nu erhållit en åskådning af det gamla problemet om det sätt, på hvilket de elektriska krafterna alstras i hydroelektriska element.

Jag har nu redogjort för, huru åsikten om den elektrolytiska dissociationen har växt ut ur vår gamla föreställning om atomer och molekyler. Understundom höra vi den invändningen göras, att denna åsikt möjligtvis icke är riktig, utan endast en lämplig s. k. arbetshypotes som kan ersättas. Denna invändning är i verkligheten ingen invändning alls, ity att vi aldrig kunna vara säkra på, att vi hafva funnit den slutgiltiga sanningen. Teorien om molekyler och atomer bestrides understundom på filosofiska grunder. Till dess någon bättre och mera ändamålsenlig föreställning om de kemiska fenomenen har trängt sig fram, kommer kemisten dock utan tvifvel att fortfarande använda atomteorien utan några betänkligheter.

Beträffande den elektrolytiska dissociationen är sakförhållandet alldeles enahanda.

Denna teori har visat oss, att i den kemiska världen den mest betydelsefulla rollen spelas af atomer eller atom-komplexer, som äro laddade med elektricitet. Den allmänna tendensen hos den vetenskapliga forskningen synes vilja tillerkänna elektriciteten, den mäktigaste faktorn i naturen, en allt mer dominerande ställning. Utvecklingen i denna riktning skrider nu mycket raskt framåt. Vi se redan icke blott huru J. J. THOMSONS elektron-teori, i hvilken materien reduceras till en mycket obetydlig del, utvecklas, utan äfven huru ansträngningar med framgång göras för att förklara materien såsom endast en yttring af den elektro-dynamiska kraften (J. J. THOMSON, KAUFMANN och ABRAHAM).