

## Teorien angående den elektrolytiska dissociationen.

Föredrag hållet i Svenska Fysikersamfundet den 20 November 1920  
av SVANTE ARRHENIUS.

Redan i den äldsta vetenskapliga kemiska litteraturen finner man, att lösningar av salter, till vilka också syror och baser räknades, för kemisten spelade den viktigaste rollen. Dessa lösningar utmärkas därför att de äro ledare för elektricitet. Även metaller och kol leda elektricitet. De skilja sig emellertid från saltlösningarna därför att de icke sönderdelas, där den elektriska strömmen inträder i dem, medan de i saltlösningarna innehållna salterna lida en sådan inverkan. Av denna grund ha salterna (jämte syror och baser) fått det gemensamma namnet elektrolyter, d. v. s. kroppar som sönderdelas genom den elektriska strömmens inverkan.

Redan 1839 uttalade dåtidens främste fysikaliske kemist, Gay-Lussac, den åsikten att om man blandar lösningarna av två salter, exempelvis en lösning av kaliumklorid med en lösning av natriumsulfat, så bildas vid sammanblandningen även de två andra salter, natriumklorid och kaliumsulfat, som kunna uppstå ur de fyra i blandningen förekommande radikalerna, av Faraday kallade ioner, d. v. s. vandrare, emedan de vandra genom lösningen, då en ström ledes genom densamma. I själva verket bära dessa ioner elektriska laddningar och den elektriska strömmens gång genom lösningen för-

medlas därigenom att vid ionernas vandring även de med dem förenade elektricitetsmängderna föras fram genom lösningen. Enligt Gay-Lussac äro sålunda ionerna klor och kalium i kaliumklorid så löst bundna vid varandra, att, om detta salt blandas med natriumsulfat i vattenlösning, en del av klorengast skiljer sig från sitt kalium och övergår till natrium, som avskiljts ur natriumsulfatet. En jämvikt inställer sig omedelbart mellan de fyra salter som kunna uppstå genom kombination av endera av de två positiva ionerna, kalium eller natrium, med endera av de båda negativa ionerna, klor eller sulfation.

Gay-Lussac tillämpade detta åskådningssätt på reaktionsläran, i det han påpekade, att om det ena nybildade saltet är svårslösligt, såsom då man blandar en lösning av kalciumacetat med kaliumsulfat, då det svårslösliga kalciumsulfatet (gips) uppstår jämte lättlösligt kaliumacetat, så faller kalciumsaltet ut och jämvikten mellan de fyra komponenterna störes, så att nytt kalciumsulfat bildas och utfälls, ända intill dess nästan allt kalciumsulfat som kan uppstå ur de från början närvarande kalcium- och sulfat-ionerna bildats. En liten del kalciumsulfat stannar kvar i lösningen och håller jämvikt med de tre övriga salterna, av vilka kaliumacetatet är det starkt övervägande.

Denna uppfattning återupptogs av Williamson 1850 för förklaringen av det sedan länge inom analysen använda förfaringssättet att utfälla allt silver ur ett silversalts, t. ex.  $AgNO_3$ , lösning medelst tillsats av en klorid, då silvret förenat med klor utfälls såsom klorsilver. Williamson använde denna åsikt för att förklara en så kallad katalytisk process, nämligen bildningen av etyleter ( $C_2H_5OC_2H_5$ ) ur alkohol ( $C_2H_5OH$ ) vid närvaro av svavelsyra ( $H_2SO_4$ ). Han antog nämligen, att radikalerna  $C_2H_5$  och  $OH$  i alkoholen delvis förenas med svavelsyrans radikaler  $H$  och  $HSO_4$ , så att  $HOH$ , d. v. s. vatten, och  $C_2H_5HSO_4$ , etylsvavelsyra, bildas. Sedan äger ett utbyte av radikaler rum mellan denna senare och alkoholen, (vilken också kan betraktas såsom bestående av radikalerna  $H$  och

$C_2H_5O$ ) så att  $C_2H_5OC_2H_5$  (etyleter) och  $H_2SO_4$  uppstå. Etyl-eteren destilleras av och nya omvandlingar av alkoholen till etyleter genom svavelsyrans förmedling åstadkommas. Till slut är nästan all alkohol omvandlad till eter och vatten, medan all ursprungligen närvarande svavelsyra återfinnes oförändrad, så när som att den delvis förenats med vatten.

År 1857 sökte den berömde matematiske fysikern Clausius giva en förklaring på det experimentellt ådagalagda faktum, att elektrolyterna följa den ohmska lagen likasom metallerna, men i motsats mot gaserna. Om ionerna hos en elektrolyt, exempelvis  $Na$  och  $Cl$  i  $NaCl$ , vore bundna vid varandra med någon aldrig så liten kraft, så skulle det fordras en viss däremot svarande elektromotorisk kraft för att över huvud taget en strömning av elektricitet kunde komma i gång genom elektrolytens vattenlösning. Erfarenheten visar nu, att, i enlighet med Ohms lag, även det minsta potentialfall är tillräckligt för att driva fram en elektrisk ström genom den elektrolytiskt ledande vätskan. Således måste en del av ionerna vara fritt rörliga. Clausius drog nu den slutsatsen, att detta fullkomligt överensstämmer med åsikten om molekylernas värmerörelse, vilken han ägnat ett ingående studium. Till följd av denna rörelse borde vid sammanstötningar då och då ioner stötas av från molekylerna för att sedermera återförenas till molekyler. Detta motsvarar ett utbyte av ioner mellan molekylerna i en elektrolyt. Clausius framhåller, att detta ganska nära motsvarar Williamsons mening. »Dock», säger han, »talar Williamson om ett ständigt utbyte av ioner mellan molekylerna, medan det för förstående av den elektriska ledningsförmågan räcker till, att vid sammanstötning mellan molekylerna då och då, och möjligen relativt sällan, ett utbyte av ioner äger rum.»

Då nu Williamson antar, att i alkohol ett dylikt utbyte av ioner äger rum, medan vi nu anse, att alkohol ej i märkbar grad är sönderdelad i sina ioner, och Clausius är böjd för att anta en ännu mindre dissociation hos elektrolyterna, är det tydligt, att den dissociation som förutsättes av dessa

åskådningssätt är så ringa, att den ej har utsikt att kunna uppmätas.

Helt annat blev förhållandet, då jag i min gradualavhandling 1884 undersökt elektrolyternas ledningsförmåga. Enligt Kohlrauschs undersökningar leder en 0,02 normal koksaltlösning elektriciteten näro nog men ej fullt dubbelt så väl som en 0,01 normal koksaltlösning. Den så kallade molekylära ledningsförmågan, d. v. s. den specifika ledningsförmågan dividerad med koncentrationen, växer, för alla lösningar av elektrolyter i vatten, allt mer ju mera utspädningen växer. Jag fann att den asymptotiskt närmar sig ett maximivärde vid tilltagande utspädning. Då nu den specifika ledningsförmågan är proportionell mot antalet ledande molekyler (ioner) och omvänt proportionell mot ionernas friktion mot vätskan genom vilken de förflytta sig, och då denna senare för utspädda lösningar är nära lika med friktionen mot vatten vid samma temperatur, så följer därav att en del av elektrolytens molekyler övergå från oledande till ledande tillstånd vid ökad utspädning. I yttersta utspädning äro alla molekylerna ledande, d. v. s. sönderfallna i sina ioner. I vissa fall kan man föreställa sig denna förvandling såsom en följd av kemisk omvandling, så t. ex. övergå ammoniakmolekylerna vid utspädning till ammoniumhydrat-molekyler som sannolikt leda lika bra som kaliumhydrat-molekyler, medan  $\text{NH}_3$ -molekylerna sannolikt ej besitta märkbar ledningsförmåga.

Emellertid utkom van't Hoff's arbete om det osmotiska trycket 1886. Däri visar han huru molekylarvikten av lösta kroppar kan bestämmas ur lösningarnas fryspunkt eller ångtryck. Det befanns då, att om man drog ut konsekvenserna ur van't Hoff's siffror, så borde klorkalium i 0,1 normal lösning vara dissocierad i sina ioner  $K$  och  $Cl$  till 86 procent. Liknande siffror fick man för alla salter av denna typ, d. v. s. sådana som äro sammansatta av  $Cl$  och en envärdig ion. Alla giva de fryspunktsnedsettningar, som för 0,1 normala lösningar äro omkring 85 procent för höga. Salter, som bestå av tre ioner, ge värden på fryspunktsnedsettningen, som för

0,1 normala lösningar äro 150 à 160 procent för höga, det vill säga de äro delvis sönderfallna i sina tre ioner. Ferrocyankalium, som är sammansatt av fem ioner, 4  $K$  och  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ , ger i en 0,05-n. lösning värden som äro 290 procent för höga. Detta tyder på att alla elektrolyter vid mycket hög utspädning fullkomligt sönderfalla i sina ioner.

Det var då (1887) lätt för mig att beräkna i huru hög grad elektrolyter äro dissocierade i en-procentiga lösningar, för vilka Raoult angivit fryspunkterna och Kohlrausch ledningsförmågorna. Beräkningen utfördes för alla av Raoult bestämda kroppar, nämligen 12 oledare, 15 baser, 23 syror och 40 salter. Överensstämmelsen mellan de båda beräknings-sättens resultat var påfallande god, fastän icke fullkomlig. Intet tvivel kunde längre föreligga om att åsikten om de elektriskt ledande molekylernas sönderfallande i deras ioner överensstämmer med verkligheten. I några fall var emellertid överensstämmelsen mindre god, vilket föranledde mig att utföra nya bestämningar för de därvid uppmätta kropparna, och därigenom reducerades avvikelserna till en tredjedel av vad den förut varit.

Några salter visa likväl starkt tilltagande avvikelser vid stigande koncentration. De kunna indelas i två grupper. Till den första höra sådana, som ge mindre fryspunktsnedsettning än den som kan beräknas ur ledningsförmågan. Till denna grupp höra de tvåvärdiga metallernas sulfat ävensom kadmiumjodid. Angående dessa kroppar hade Hittorf ur ionernas vandringshal dragit den slutsatsen, att de delvis bestå av dubbelmolekyler, som vid utspädning sönderfalla i enkla molekyler. Förekomsten av dubbelmolekyler minskar antalet av verk samma molekyler, varför fryspunktsnedsettningen blir allt för liten. Vid stigande utspädning närmar sig fryspunktsnedsettningen till det ur ledningsförmågan beräknade värdet. Den andra gruppen innefattar sådana kroppar, som ge högre fryspunktsnedsettning än den som motsvarar den elektriska ledningsförmågan. Även för dessa närmar sig värdet på fryspunktsnedsettningen vid stigande utspädning till det ur led-

ningsförmågan beräknade. Till denna grupp fann jag åtskilliga salter höra, vilka visa stor affinitet till vatten, såsom  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$  och i något mindre grad  $\text{NaCl}$ . Deras avvikelser vid högre koncentration förklarades såsom beroende på deras och deras ioners attraktion till vatten, vilken tydligen är ägnad att nedsätta deras ångtryck, varmed följer en ökning av fryspunktsnedsättningen.

Slutligen är att nämna, att åtskilliga oledare av jämförelsevis hög molekylarvikt, såsom rörsocker, mannit, dextros, kloralhydrat och glycerin visa en avvikelse av samma art som de senast omtalade salterna. Även dessa kroppars fryspunktsnedsättning närmar sig vid stigande utspädning till det normala värdet, som motsvarar  $1,85^\circ \text{C}$ . per löst grammolekyl i en liter vätska. Oaktat även i detta fall en verklig avvikelse kan äga rum, såsom för rörsocker, försvinner denna dock nära nog fullkomligt för vissa av dessa kroppar, såsom särskilt den nyligen avlidne amerikanske kemisten Morse visat, om man beräknar koncentrationen i molekylarprocent, d. v. s. antalet grammolekyler av löst kropp på 100 grammolekyler löst kropp + lösningsmedel. Därvid räknas vattnets molekylarvikt till 18,016, vari ligger en viss godtycklighet, då man ju antar att en del av vattnets molekyler är dubbeltmolekyler — dess värre kan man ej säga huru många. I alla händelser har det vid de flesta fysikaliskt-kemiska beräkningar visat sig fördelaktigt att räkna koncentrationen i molekylarprocent, vilket också motsvarar en av Planck given härledning av van't Hoff's lag.

Till dessa betydande framgångar för dissociationsteorien kom ytterligare en. I min avhandling av 1884 hade jag påvisat, att ordningen av syror i avseende på deras styrka, d. v. s. förmåga att i lösning driva ut varandra ur salter, fullkomligt stämmer överens med ordningen av deras molekylära ledningsförmåga (i lika koncentrerade lösningar). En syras styrka mätes således av dess ledningsförmåga eller, riktigare sagt, av dess dissociationsgrad. Enligt en av Guldberg och Waage given teori borde då också syrorernas reaktions-

hastighet vid katalytiska processer, såsom vid inversion av rörsocker eller katalys av metylacetat, löpa parallellt med deras dissociationsgrad. Denna slutsats visade Ostwald redan 1884 vara nära överensstämmande med verkligheten. En noggrannare undersökning, som utfördes av mig 1889, ledde till en utmärkt överensstämmelse med teorien.

Det fanns således redan vid denna tid tre av varandra oberoende metoder att bestämma i huru hög grad en elektrolyt är dissocierad i sina ioner, nämligen med hjälp av den elektriska ledningsförmågan eller av det osmotiska trycket, som kan härledas ur fryspunktsnedsättning, kokpunktshöjning eller ångtrycksnedsättning eller slutligen av reaktionshastigheten vid långsamt förlöpande kemiska processer, vilken sista metod dock endast blivit använd för syror och i någon mån för basers uppmätning. De tre metoderna ge nära nog, men ej fullt, överensstämmande resultat utom vid hög utspädning, då de i allo motsvara teoriens fordringar.

Därmed hade i själva verket dissociationsteorien för elektrolyter visat sin hållbarhet. Den ledde emellertid till ett stort antal slutsatser inom kemiens och fysikens områden, varigenom den snabbt vann erkännande. Bland dessa må nämnas följande, som framhållits redan under teoriens första tillvaro.

De Vries visade 1888, att de av honom införda isotoniska koefficienterna, som ange lösningars osmotiska tryck vid försök med växtceller (de gälla också enligt Hamburgers mätningar för djurceller), kunna med bästa framgång beräknas ur lösningarnas elektriska ledningsförmåga, så som teorien angiver.

Då en saltlösning i utspädd lösning består av vatten och saltets ioner, bör en egenskap, vilken som helst, hos saltlösningen kunna uttryckas som en summa av tre termer, den ena kännetecknande för vattnet och de två andra för den positiva och den negativa ionen. Så till exempel är den specifika vikten  $s$  vid  $4^\circ \text{C}$ . av en  $n$ -normal lösning av elektrolyten  $AB$

$$s = 1 + na + nb$$

där 1 är vattnets specifika vikt och  $a$  och  $b$  två koefficienter gällande för ionerna  $A$  och  $B$  vid  $4^\circ\text{C}$ . Detta påvisades av Valson redan 1870. Han kallade  $a$  och  $b$  för modyler, karakteristiska för de båda ionerna, eller, som han sade, radikaler, vilka han därför tillskrev en viss grad av oberoende. En liknande regelmässighet hade han förut påvisat hos den kapillära stighöjden av saltlösningar. Det är tydligt att dylika regelmässigheter ha ett ganska betydande värde för beräkningarna av saltlösningars fysiska egenskaper.

Röntgen och Schneider visade, att kompressibiliteten hos saltlösningar är underkastad additivitetens lag. Detsamma gäller enligt dem för molekylarvolymen hos saltlösningar, varmed de menade den volym som intages av 1,000 gram vatten vari lösts en gramkvivalent av ett salt. Dessa forskare visade också, att saltlösningars kapillaritetskonstant är en additiv egenskap. De funno likväl att åtskilliga undersökta kroppar avvika därifrån, nämligen ammoniak ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), vatten ( $\text{H}_2\text{O}$ ) och svavelsyra. Dessa kroppar äro långt ifrån fullkomligt dissocierade i stor utspädning, och därför kan man väl säga att dessa »undantag bekräfta regeln».

Att den molekylära elektriska ledningsförmågan, enligt Kohlrausch, och fryspunktsnedsättningen, enligt Raoult, äro additiva torde ej förvåna. Även i dessa fall göra de svagt dissocierade elektrolyterna starkt framträdande undantag. Gladstone och Bender påvisade liknande regelmässigheter hos lösningars brytningsindex och Jahn hos deras vridning av polarisationsplanet. Den äldsta kända egenskap av detta slag är den av Hess (1840) påvisade »termoneutraliteten» hos saltlösningar.

Synnerligen tydligt framträda de additiva egenskaperna i sådana fall, då endast en av ionerna besitter den ifrågakommande egenskapen och lösningvattnet saknar densamma, såsom för saltlösningars färg (ljusabsorption), enligt Ostwald, för deras molekylära magnetism, enligt G. Wiedemann, och för deras naturliga vridning av polarisationsplanet, enligt Oudemans och Landolt. Hit höra också salters, exempelvis av alkaloider,

giftighet eller andra fysiologiska verkningar, såsom är väl bekant för läkare.

Viktigast bland dessa additiva egenskaper är saltlösningars kemiska reaktionsförmåga. Ionerna (radikaler) ha, såsom Gay-Lussac redan framhållit, den egenskapen att på omätbart kort tid reagera med ioner av motsatt laddning. Därvid bildas nya delvis odissocierade föreningar. Är dessas dissociationsgrad låg, såsom exempelvis för vatten, eller ge de fällningar eller föreningar som ha en låg dissociationsgrad eller gå bort i gasform, så störes jämvikten och dessa föga dissocierade kroppar bildas på bekostnad av de ursprungliga ionerna. Ett sådant fall inträffar, då man blandar en syra med en bas, då vatten bildas av syrans väteion och basens hydroxylion ( $\text{OH}$ ), medan de två övriga ionerna tillsammans utgöra ett salt. Om syran och basen äro så gott som fullständigt dissocierade, såsom är fallet för starka syror och baser, består hela reaktionen däri att vatten bildas. Därför utvecklas vid sammanblandning av ekvivalenta mängder av en stark syra och en stark bas ständigt samma värmemängd pr grammolekyl, nämligen 13,400 kalorier, som är vattnets bildningsvärme ur dess ioner. Denna förklaring av ett förut gåtfullt fenomen gavs redan 1884. Är åter syran eller basen endast föga dissocierad, kan man beräkna deras neutralisationsvärme, om man känner den värmemängd, som åtgår att överföra dem från odissocierat till dissocierat tillstånd. Denna kan åter, enligt ett av van't Hoff givet teorem, beräknas ur dissociationsgradens förändring med temperaturen, som ju lätt bestämmas medelst ledningsförmågan. På detta sätt kunna alla syror och basers neutralisationsvärme beräknas, och den 1889 utförda beräkningen visar den bästa överensstämmelse med verkligheten, enligt Thomsens och Berthelots mätningar.

På alldeles liknande sätt kan man enligt en av Planck given termodynamisk formel beräkna den volymsändring som uppstår, då en syra neutraliseras med en bas, så snart man känner tryckets inflytande på syrans och basens ledningsförmåga. En experimentell undersökning av denna fråga ut-

fördes 1894 av Fanjung, som fann den bästa överensstämmelse med Ostwalds direkta bestämningar.

Det förtjänar möjligen att i detta sammanhang nämnas, att några syrors dissociationsgrad starkt nedsattes med stigande temperatur, så att därur beräknas ett så stort dissociationsvärme, att deras ledningsförmåga kan förutses sjunka, då temperaturen stiger över en viss grad. Detta visade sig också vara fallet för underfosforsyrighet ( $HPO_2H_2$ ) över  $55^\circ$  och för fosforsyra ( $H_3PO_4$ ) över  $75^\circ$  C., medan beräkningen gav  $57^\circ$  och  $78^\circ$  C. Förut hade man alltid sagt, att elektrolyter äro karakteriserade därav att deras ledningsförmåga stiger med temperaturen.

De viktigaste av dessa reaktioner äro sådana vid vilka det genom två ioners förening bildade saltet är svårslösligt. Inom den analytiska kemien spela de den främsta rollen. Så har man ända sedan 1600-talet använt klor-silvrets svårslöslighet för att uppvisa att ett salt är en klorid, eller omvänt för att igenkänna om silver ingår såsom ion i ett salt. Däremot lyckas det icke att fälla ut klor ur kaliumklorat, vars ioner äro kalium och kloration, med ett i vatten löst silversalt — vanligen användes för detta ändamål det synnerligen lösliga silvernitraten. Ej heller kan man ur de talrika organiska föreningar, vari klor ingår, fälla ut detsamma med ett silversalt, då klor ej ingår såsom ion i dessa föreningar. På samma sätt ges det också ett stort antal silverföreningar, både elektrolyter, där silvret ingår i en komplex ion, och icke-elektrolyter, varur silvret ej utfälles vid tillsats av en klorid. Man bör därför ej säga, såsom förr vanligt, att silvernitraten är ett reagens på klor, utan fastmer på klorion. Ej heller äro klorider reagens på silver utan på silver-ioner. Hela den analytiska kemien vilar till alldeles övervägande grad på ionreaktioner.

Till ionreaktionerna kunna också indikatorernas färgomslag vid neutralisation räknas, ehuru dessa reaktioner stundom åtföljas av en omlagring, särskilt då indikatorn tillhör de aromatiska kolföreningarna.

De viktigaste indikatorerna äro de som giva ett omslag i färgen, då en viss surhetsgrad (det vill säga en viss väteionkoncentration) passeras. Redan sedan ett par hundra år användes lakmus, som är ett blått färgämne, vars färg övergår till vinröd i sur lösning. Ännu tidigare användes extrakt av violblommor för att avgöra, om en lösning var sur eller alkalisk. Indikatorerna användas för den volumetriska analysen. På senare tid ha de genom bl. a. dansken P. L. M. Sörensens arbeten fått synnerligen stor användning vid studiet av äggvitekroppars och enzymers reaktioner.

Redan antikens folk, såsom romare och greker, använde färgreaktioner för att bedöma dricksvattens godhet. De dropade rödvin i det vatten som undersöktes, intill dess vattnet därigenom blev rött. Ju färre rödvinsdroppar voro nödvändiga därtill (för en given mängd vatten) desto bättre ansågs vattnet vara. I själva verket erhåller man på detta sätt ett mått på vattnets hårdhetsgrad. För att erhålla tillförlitliga tal, måste man använda samma rödvin, eller rödvin av samma surhetsgrad, till de olika bestämningarna. De romerska fältherrarna undersökte på detta sätt vattnets beskaffenhet på de platsar, där de ämnade uppslå sina läger. Vinets röda färgämne »oenocyanin» är här indikatorn, den i vinet ingående vinsyran titrationsvätskan.

Genom dissociationsteorien har sålunda en rationell grundval lagts för den analytiska kemien. Ostwald var den förste, som genomarbetade detta stora område. Den ovärderliga tjänst, som dissociationsteorien gjort den för varje kemist oumbärliga analytiska kemien, har för alltid tryggat sagda teoriers herravälde inom den kemiska vetenskapen.

En annan omständighet, som kraftigt talar för dissociationsteorien, är påvisandet, att de av gaslagarna företedda jämviktsförhållandena äga rum mellan ioner och odissocierade molekyler av svagt dissocierade elektrolyter — särskilt äro de svaga syrorna undersökta av Ostwald. Man kan sålunda beräkna den procentiska ändringen av en syras ledningsförmåga med dess koncentration, så snart man bestämt en för

syran karakteristisk konstant, kallad dissociationskonstanten. De starkt dissocierade elektrolyterna (salter, starka baser och syror) avvika högst betydligt från denna enkla av Ostwald först framhållna lag, vilket enligt Waldens försök beror på att salter inverka höjande på dissociationskonstanten. Vid ökad tillsats av salt stiger sålunda denna och endast vid mycket hög utspädning, då koncentrationen är mindre än 0,0002, gäller Ostwalds utspädningslag för salter. Förmodligen är detsamma riktigt även för starka syror och starka baser, men de ha ej blivit noggrant undersökta vid så höga utspädningar. För dissociationens av dessa starka elektrolyter ändring med utspädningen har man funnit empiriska lagbundenheter.

För jämviktsförhållandena i blandningar av flera elektrolyter ha också lagbundenheter härletts ur den elektrolytiska dissociationsteorien och det har på detta sätt lyckats att teoretiskt beräkna de Thomsenska mätningarna av aviditeten hos syror, d. v. s. det förhållande i vilket två syror dela en bas i vattenlösning.

Av stort värde var också Nernsts år 1888 ur den elektrolytiska dissociationsteorien och van't Hoff's teori för lösningar härledda lag för diffusionen av starka elektrolyter. Av denna framgår, att klorväte bör diffundera betydligt hastigare då en klorid tillsättes, vilket också visats kvantitativt väl överensstämma med erfarenheten. Då tillsats av de flesta klorider minskar fluiditeten och därmed de lösta kropparnas diffusionshastighet, såvida dessa icke äro dissocierade, utgör detta det mest slående fysiska bevis för dissociationsteoriens riktighet.

Nernst har också härlett värdet på den elektromotoriska kraften hos så kallade koncentrationselement och funnit den för starkt utspädda lösningar väl motsvara erfarenheten. Emellertid göra sig vid högre koncentrationer liknande avvikelser gällande, som i avseende på Ostwalds utspädningslag och förklaras på samma sätt.

En synnerligen viktig roll spela de amfotera elektrolyterna, vilka uppträda såväl som syror som såsom baser. De giva alltså

såsom ioner såväl  $H$  som  $OH$ . Den enklaste bland dessa intressanta kroppar är vattnet, som består av ionerna  $H$  och  $OH$ . Genom inverkan av vatten på ett salt bildas en viss mängd syra och bas. Denna företeelse kallas hydrolys. Den är ej märkbar om syran och basen i fråga äro starka, men om endera eller båda äro svaga, kan hydrolysen bliva betydande. Den undersöktes delvis redan 1884 och sedermera 1890.

En annan amfoter elektrolyt är etylalkohol. Såsom vi ovan sett, antog redan Williamson att alkohol  $C_2H_5OH$  kan avge ionerna  $OH$  och  $H$ . Liknande är förhållandet med andra alkoholer och åtskilliga derivat av dem. Ojämförligt viktigare äro aminosyrorna, till vilken grupp äggviteämnena höra. Lundén har (1905—1907) inlagt de största förtjänster om utredandet av amfolyternas fysikaliskt-kemiska egenskaper.

De äga alla, utom vatten, två dissociationskonstanter, en gällande för avspjälkning av  $H$ -ion, en annan för avspjälkning av  $OH$ -ion. För aminosyrorna är den förra större. På grund av sin amfotera natur bilda de starkt hydrolyserade salter med såväl baser som syror. De ha ofta mycket stort dissociationsvärme, varav följer att deras dissociationskonstanter ändras starkt med temperaturen. Vattnets dissociationskonstant  $K_w$  har följande värden:

Temperatur:	0	18	25	40	60
$K_w \cdot 10^{14}$	0,12	0,64	1,11	3,26	11,04.

Amfolyterna avvika i hög grad från Ostwalds utspädningslag, men avvikelserna ha fullständigt förklarats enligt de moderna teorierna.

L. Michaëlis har utfört en serie intressanta undersökningar över de amfotera elektrolyternas dissociationstillstånd och tillämpat dem på enzymer, som han betraktar såsom amfolyter. På detta sätt förklarar han deras egenhet att besitta ett optimum för sin verkan vid en viss halt av väteioner uti reaktionsvätskan.

Väteion-koncentrationen spelar en utomordentligt stor roll inom den fysiologiska kemien. Den bestämmes antingen medelst elektriska mätningar eller ännu enklare med hjälp av

färgreaktioner hos indikatorer. Teorien för dessa bestämmningar härleder sig från ett arbete av Nernst, som utgår från van't Hoff's teori och dissociationsteorien. Den stora betydelsen av väteionerna inom den fysiologiska kemien har mäktigt bidragit till att befästa dissociationsteoriens vetenskapliga ställning.

Som ovan antytts, avvika de starkt dissocierade elektrolyterna, utom i ytterst utspädd lösning, betydligt från den ur van't Hoff's lag härledda Ostwaldska utspädningslagen. Man uppställde då den frågan om dissociationsgraden exakt kan beräknas på det enkla sätt, som nästan alltid användes från början, nämligen med hjälp av den elektriska ledningsförmågan. Försök att beräkna den ur det osmotiska trycket eller därav härledda storheter, såsom den elektromotoriska kraften hos koncentrationselement, ledde till ännu mindre gynsamma resultat. Redan på ett tidigt stadium framhölls det, att ledningsförmågan, som beror på ionernas rörlighet, bör variera som vätskans fluiditet. I själva verket ändrar sig ledningsförmågan hos de flesta salters lösningar med temperaturen nära nog på samma sätt som fluiditeten.

Ett försök av Noyes och Falk (1912) i denna riktning synes vara ganska lovande, såsom framgår av nedanstående tabell för alkalimetallernas klorider vid 18° C.

Salt	Konc. 0,1-normal		Konc. 1-normal	
	$\alpha$	$\alpha$ korr.	$\alpha$	$\alpha$ korr.
KCl	86,1	86,0	75,6	74,2
NaCl	84,7	85,2	68,4	74,1
LiCl	83,3	85,6	64,1	73,7
RbCl	85,6	85,5	76,6	74,8
CsCl	85,4	84,7	—	—

$\alpha$  betyder, som vanligt, dissociationsgraden beräknad ur ledningsförmågan,  $\alpha$  korr. är samma storhet, korrigerad genom division med fluiditeten hos lösningen i fråga, varvid, som vanligt, vattens fluiditet vid samma temperatur tagits till enhet. Det är ju ganska märkligt att alkalikloriderna i normal lösning, vilkas okorrigerade  $\alpha$ -värden skilja sig omkring 15 procent från varandra, genom korrektionen bragts att överens-

stämma inom 1,5 procent, eller, om den jämförelsevis osäkra bestämningen för rubidiumklorid undantages, inom endast 0,7 procent. Detta antyder, att korrektionen i fråga varit nära nog av riktig storlek.

Det torde därför vara av ett visst intresse att se till vilka allmänna slutsatser Noyes kommit på denna väg. För de 7 följande grupperna av salter, inom vilka dissociationen är nära lika stor för salterna inom varje särskild grupp, gälla nedanstående värden på dissociationsgraden vid de koncentrationer (i gramkvivalenter pr liter), som anges i rubriken:

1:a gruppen: Starka envärdiga syror ( $HCl$  och  $HNO_3$ ).

2:a gruppen: Alkalimetallernas salter med haloider ( $Fl$ ,  $Cl$ ,  $Br$  och  $I$ ) eller sulfocyan ( $SCN$ ).

3:e gruppen: Nitrat, klorat, bromat och iodat av alkalimetaller.

4:e gruppen: Haloidsalter av  $Ba$ ,  $Sr$  och  $Ca$ .

5:e gruppen: Nitrat av alkaliska jordartmetaller ävensom  $BaBr_2O_6$ .

6:e gruppen: Sulfat av alkalimetaller och av silver.

7:e gruppen:  $ZnSO_4$ ,  $CuSO_4$  och  $CdSO_4$ .

Koncentration	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1 ekvivalent-normal.
1:a gr.	99,1	98,8	98,1	97,1	96,1	94,2	92,3	—	—	— %
2:a gr.	97,8	96,9	95,4	93,8	91,8	88,5	85,5	82,1	77,1	73,9 %
3:e gr.	97,8	96,8	95,2	93,3	91,0	86,9	83,1	—	—	— %
4:e gr.	95,5	93,9	91,0	88,3	85,0	80,1	76,3	72,5	—	— %
5:e gr.	95,2	93,3	90,0	86,6	82,5	76,0	73,3	—	—	— %
6:e gr.	94,7	93,0	89,4	85,6	81,1	75,7	70,5	65,3	—	— %
7:e gr.	85,5	79,8	70,4	62,5	54,7	45,2	39,3	34,8	31,0	29,8 %

Följande påfallande regelbundenhet äger rum för den icke dissocierade bråkdelen, uttryckt i procent, av 0,05 molekyllär-normala lösningar av salter, vilkas ioner ha värdigheterna  $v$  och  $v_1$  för de två ionerna.

$vv_1$	$1 \times 1$	$2 \times 1$	$3 \times 1$	$4 \times 1$	$5 \times 1$	$2 \times 2$
$1-\alpha$	12,3	26,6	39,0	51,2	59,4	59,3
$(1-\alpha): vv_1$	12,3	13,3	13,0	12,8	11,9	14,8



$(1-\alpha):vv_1$  är nära konstant (12,5). För syrorna ( $HCl$  och  $HNO_3$ ) är  $(1-\alpha):vv_1$  endast omkring hälften så stort som för motsvarande salter. Det allt för höga värdet för den sjunde gruppen beror därpå, att en del av dessa salters molekyler bilda dubbelmolekyler, såsom synes av deras överföringstal och lösningsars fryspunkter, varigenom antalet ledande molekyler minskas.

Som bekant ger en bestämning av fryspunkten i allmänhet ej samma värde på  $\alpha$ , som det ur ledningsförmågan härledda. Även denna fråga ville Noyes utreda och gjorde därför en kritisk sammanställning av de ur fryspunkten härledda  $\alpha$ -värdena med hjälp av de bästa tillgängliga observationer. För detta fall har engelsmannen Milner gjort en mycket komplicerad beräkning av hur stort  $\alpha$  skenbart skulle utfalla för de tre första grupperna, vilkas salter äro sammansatta av två envärdiga ioner. I själva verket skulle dissociationen vara fullkomlig och för det under 1 liggande skenbara  $\alpha$ -värdet skulle avvikelser från 1 förklaras uteslutande genom elektriska krafter. Dessa siffror äro försedda med rubriken Milner och stå i början av tabellen, de andra härstamma från Noyes.

Koncentration	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
Milner:	98,1	97,35	96,3	94,3	91,9	88,8	—
1:a gr.	98,2	96,7	95,0	92,3	90,8	—	—
2:a gr.	95,5	93,5	92,1	88,6	86,6	83,4	79,7
3:e gr.	94,1	91,3	88,7	84,2	78,7	71,1	—
4:e gr. ( $BaCl_2$ )	89,9	87,8	85,5	81,9	78,8	75,8	—
5:e gr. ( $BaN_2O_6$ )	91,7	88,8	85,5	—	—	—	—
6:e gr. ( $K_2SO_4, Na_2SO_4$ )	92,9	89,9	86,2	79,0	73,3	67,0	56,8
7:e gr.	64,6	56,5	47,4	33,0	—	—	—

En jämförelse mellan Milners siffror och de faktiskt för de tre första grupperna funna visar att Milners siffror ständigt äro större än de ur observationerna härledda — den första siffran i första gruppen är inom försöksfelen lika med den Milnerska. Härav följer att även de starka syrorna märkbart avvika från fullkomlig dissociation, som motsvarar Milners siffror. Redan för den 2:a gruppens salter (av typen  $KCl$ )

är den odissocierade delen ganska betydlig, omkring 3 procent vid 0,005-n och 5 procent vid 0,2-n lösning. Ännu mera gäller detta för den tredje gruppen. I dessa grupper ha ej  $Li$ - och  $Na$ -salten medtagits, emedan de ge abnormt höga värden för dissociationsgraden på grund av hydrattbildning. Man kan således ej godtaga Milners, sedermera av Bjerrum och även andra upptagna, åsikt, att salter sammansatta av envärdiga ioner äro fullständigt dissocierade, ej ens vid de största utspädningar, för vilka fryspunktsberäkningar med någon noggrannhet kunna utföras. För andra elektrolyter har Milner ej utfört några beräkningar.

Jämför man värdet på  $\alpha$  beräknat ur fryspunkt och ur ledningsförmåga, finner man nästan fullkomlig överensstämmelse för de två första grupperna så länge koncentrationen ligger under 0,1 normal. Vid högre koncentrationer är  $\alpha_t > \alpha_1$  (indices betyda fryspunkt resp. ledningsförmåga), vilket väl beror på en ringa hydrattbildning. För  $NaCl$  och  $LiCl$  ligger  $\alpha_t$  betydligt över  $\alpha_1$ , så snart  $C > 0,005$  ( $C$  betyder koncentration); vid  $C = 0,1$  är differensen 2,3 resp. 5,5, vilket tydligen sammanhänger med dessa salters, särskilt  $LiCl$ 's, starka hydrattation. För den tredje gruppen är förhållandet omvänt  $\alpha_t < \alpha_1$ ; skillnaden belöper sig i allmänhet till 2, vid  $C = 0,1$  uppnår den till och med värdet 4,4. Detta synes tyda på en bildning av dubbelmolekyler. För den fjärde gruppen ( $BaCl_2$ ) är  $\alpha_t < \alpha_1$  då  $C \leq 0,01$ , men över denna koncentration överskrider  $\alpha_t$   $\alpha_1$  dess mer ju högre koncentrationen stiger. Utan tvivel beror denna senare effekt på en hydrattbildning. För andra salter av denna grupp, såsom  $CaCl_2$  och  $MgCl_2$ , som äro starkt hygroskopiska, blir denna differens  $\alpha_t - \alpha_1$  mycket stor (7,7 resp. 10,5) vid höga koncentrationer ( $C = 0,2$ ). För den femte gruppen ( $BaN_2O_6$ ) är  $\alpha_t > \alpha_1$  redan vid  $C = 0,005$ , utan tvivel beroende på stark hydrattation. Den sjätte gruppens salter förhålla sig på liknande sätt, utom att differensen  $\alpha_t - \alpha_1$  för dem är störst vid de små koncentrationerna. Slutligen utmärka sig den sjunde gruppens salter därigenom att  $\alpha_t > \alpha_1$  i mycket hög grad, beroende på bildning av dubbel-

molekyler. På det hela taget kan man säga, att för de två första grupperna överensstämmelsen mellan  $\alpha_f$  och  $\alpha_1$  är mycket god, för den tredje gruppen mindre god. I de övriga grupperna där tvåvärdiga ioner ingå i salterna uppträda talrika störande omständigheter, såväl stark hydrattation som bildning av dubbelmolekyler, vilka skymma undan regelbundenheterna (utom vid yttersta utspädning).

Milner har trots sig komma till den slutsatsen, att den skenbara nedsättningen i dissociationsgrad till följd av elektriska krafter är lika, antingen  $\alpha$  bestämmes ur fryspunkten eller ur ledningsförmågan. Emellertid har Bjerrum inlagt en gensaga mot detta Milners påstående. Den goda överensstämmelsen mellan  $\alpha_f$  och  $\alpha_1$  i de båda första grupperna skulle försvinna, om Milners åsikt vore nämnvärt oriktig, och detta förefaller ganska osannolikt. Man kan därför väl säga, att erfarenheten ger ett stöd åt Milners uppfattning.

Den förste som antog, att elektrolyternas ledningsförmåga, osmotiska tryck och reaktionsförmåga ej bero på deras dissociationsgrad utan på någon annan grundläggande egenskap, kallad aktivitet, var holländaren Snethlage 1915. Han ansåg, att klorväte i alla koncentrationer antingen är fullkomligt dissocierat eller alls icke dissocierat, med ett bestämt företräde för det senare alternativet. Sedan ett visst uppseende väckts av hans arbete, insåg man likväl snart, att all reda försvann genom Snethlages behandling av ämnet, och hans åsikter förföllo därför snart till glömskan. Det dröjde emellertid ej länge förr än dansken Bjerrum framförde liknande idéer, varvid han anknöt till en av amerikanen Gilbert N. Lewis given teoretisk utredning. Han anser, att »de starka elektrolyterna äro fullkomligt dissocierade, eller åtminstone mycket mera dissocierade än ursprungligen antagits». Det sista är ju riktigt, i det att den Milnerska effekten (införd 1918) och den med koncentrationen i de allra flesta fall tilltagande viskositeten (för vilken korrektion av mig angavs redan 1892) båda sätta ned ledningsförmågan dess mera ju större koncentrationen är, och således en korrektion för dessa båda störningar ökar det

ur ledningsförmågan beräknade värdet på dissociationsgraden. Oaktat Bjerrums deduktioner vida överträffa Snethlages ursprungliga av liknande syftning, äro de likväl behäftade med en så stor svårhanterlighet och brist på överskådlighet (även hydrattationens inflytande ingår i Bjerrums senaste beräkningar, som emellertid ej godkännas av den på detta område mycket framstående amerikanen Harned), att de näppeligen torde bliva antagna av kemisterna, åtminstone i deras nuvarande form.

Under de första åren av dissociationsteoriens tillvaro ansågs den största svårigheten för densamma ligga däri att, exempelvis i klornatrium, klor och natrium äro bundna vid varandra med så starka affinitetsband att man ej kunde tänka sig dem skilda från varandra i varandras närhet. Man framhöll då, att ferri-ionen,  $Fe^{+++}$ , som bär tre positiva laddningar, har helt andra egenskaper än ferro-ionen,  $Fe^{++}$ , som bär två positiva laddningar. En ändring i elektrisk laddning förmår således att fullkomligt förändra en atoms kemiska egenskaper. Det vore således ej alls obegripligt att såväl ferro- som ferri-ionen äro högst olika  $Fe$ -atomer i kemiskt avseende och likaså att klor-ionen och natrium-ionen äro betydligt olika kloratomer och natriumatomen. Den nyare tidens upptäckter ha givit ion-teoriens förfäktare fullkomligt rätt. Till och med i en klornatrium-kristall ligga klor- och natriumatomerna (eller rättare ionerna) fullkomligt skilda från varandra i rummet och detta på så stort avstånd som är förenligt med kristallens molekylarvolym. Varje klorion är lika starkt bunden till var och en av de omgivande (sex) natriumionerna och tvärtom. Det bör då ej vara svårare att förstå, att i en lösning klor- och natriumionerna ej äro förbundna parvis, som man förut trodde, utan att varje klorion är delvis bunden av alla natriumioner i dess omgivning. Skillnaden är endast den, att i lösningen ionerna äro rörliga sinsemellan, medan detta ej är fallet i en kristall. Man föreställer sig nu, att atomerna bestå av en positiv kärna omgiven av elektroner. De mest stabila atomerna tillkomma ädelgaserna, i

vilka ett bestämt antal elektroner (i neon 10, i argon 18) omgiva den (med 10 resp. 18 positiva enheter laddade) positiva kärnan. Är elektronernas antal kring den positiva kärnan större eller mindre än i denna mest stabila anordning, så strävar atomen att avstöta eller anknyta elektroner utifrån till dess den stabila elektron-konfigurationen uppnåtts. Natrium-atomen har en elektron mer än den (i Mendelejews schema) närmast liggande ädelgasen neon. Därför har natriumatomen en tendens att bortstöta en elektron och att övergå till den med en enhetsladdning försedda positiva natriumionen. På samma sätt besitter kloratomen en elektron mindre än den närmast liggande ädelgasen argon, och har därför en strävan att tillägna sig en elektron och därigenom övergå till den en enhetsladdning negativ elektricitet förande klorionen. Detta sker naturligtvis synnerligen lätt om i närheten finnas atomer, exempelvis av natrium, som sträva att avge elektroner. Man erhåller på detta sätt det mycket stabila systemet av klorioner med ett lika antal natriumioner. På samma sätt strävar kalcium-atomen, som besitter två elektroner mer än argon, att skilja sig från dessa. Vid närvaro av kloratomer avstöter därför *Ca* två elektroner, som övergå till två kloratomer under bildning av två klor-ioner för varje nybildad kalcium-ion. På samma sätt kan en syreatom, som har två elektroner mindre än närmast liggande ädelgas, neon, tillägna sig dessa från en kalciumatom under bildning av *CaO*, som i vatten hydratiseras till *Ca(OH)<sub>2</sub>*, bestående av en kalcium-ion för varje par av hydroxylioner (*OH*), vardera med en negativ enhetsladdning. Den nya läran om atomernas sammansättning och stabilitet står sålunda i utmärkt överensstämmelse med den elektrolytiska dissociationsteorien.

Såsom slutresultat angående den nuvarande ställningen kunna vi således angiva, att den elektrolytiska dissociationsteorien, som är oundgänglig för kemien, särskilt den analytiska kemien, lika väl som för elektricitetsläran och andra delar av fysiken, står i den allra bästa överensstämmelse med den moderna läran om atomernas byggnad. En korrektion, enligt

Milner, bör införas för dissociationsgraden beräknad ur den molekylära fryspunktsnedsättningen eller därmed sammanhängande egenskaper, såsom ångtrycksnedsättning, osmotiskt tryck och kokpunktshöjning eller elektromotorisk kraft hos koncentrationselement. En annan korrektion för fluiditeten bör införas å de ur den elektriska ledningsförmågan beräknade dissociationsgraderna. De ur reaktionshastigheterna beräknade dissociationsgraderna gälla (åtminstone hittills) endast för syror och baser, vilka ej avvika från Ostwalds utspädningslag, då de äro svaga, medan de starka beräknas på samma sätt som motsvarande salter. Det av Bjerrum m. fl. ofta framhållna påståendet, att starka elektrolyter skulle vara fullständigt dissocierade även vid måttliga utspädningar, strider mot erfarenheten såväl angående deras ledningsförmåga som angående deras osmotiska tryck och därmed sammanhängande fysikaliska egenskaper. För övrigt må framhållas den utomordentliga betydelse, som den elektrolytiska dissociationsteorien fått för biokemien, vilken helt och hållet behärskas av sagda teori. Man kan väl därför påstå, att denna teori ingår som en oundgänglig och fundamental beståndsdel i den moderna naturvetenskapen.