

Hans-Dieter Barke, Christian Pieper

22. ARRHENIUS und BRÖNSTED – Ionenbegriff und neue Säure-Base-Vorstellungen

Als im Sommer 1884 der junge Doktorand SVANTE ARRHENIUS in das Laboratorium seines ehemaligen Chemieprofessors CLEVE kam, fragte dieser gerade WILHELM OSTWALD, der extra wegen ARRHENIUS' Dissertation von Riga ins schwedische Uppsala gekommen war, mit entsetzter Miene auf ein Becherglas mit einer wässrigen Lösung zeigend: „Und sie glauben wohl auch, dass dort die Natriumatome nur so herumschwimmen?“ Als OSTWALD dies bejahte, entgegnete CLEVE ihm: „Ja, aber das ist doch Unsinn, mit Arrhenius anzunehmen, dass im gelösten Chlorkalium Chlor und Kalium von einander getrennt sind!“ ([1], [2]).

Aus heutiger Sicht vermögen CLEVES Aussagen beim kundigen Leser Verwunderung oder Amusement auslösen, weil aktuell der Aufbau der Salze so verstanden wird: Salze sind im festen Zustand aus negativ und positiv geladenen Ionen aufgebaut, die in drei-dimensionalen Ionengittern regelmäßig angeordnet vorliegen. In wässrigen Lösungen hingegen werden die Ionen durch die Wasser-Moleküle aus dem Kristallverband gelöst und bewegen sich mit einer Hydrathülle frei in der Lösung.

Zur damaligen Zeit jedoch stellten sich die meisten Chemiker auf der Basis der Daltonschen Atomtheorie Salze als Verbindungen vor, die aus Molekülen bestehen. So glaubte man an die Existenz der NaCl-Moleküle im Natriumchlorid-Kristall und auch in der Kochsalzlösung – wie die Ethanol- oder Zucker-Moleküle in den jeweiligen Lösungen.



Abb. 22.1: Portraits von ARRHENIUS (1859 – 1927) und OSTWALD (1853 – 1932) [1]

Interessanterweise zeigen neuere empirische Untersuchungen zu Schülervorstellungen, dass viele Schülerinnen und Schüler trotz mehrstündiger Unterrichtseinheiten zum Ionenbegriff in Wasser gelöste Salze ebenfalls als Salz-Teilchen, Salz-moleküle oder in ihre Atome aufgetrennt verstehen und als Modellvorstellung aufzeichnen. Diese fachlich unangemessenen Vorstellungen haben ihren Ursprung im Unterricht mit anschaulich vermittelten Molekülsymbolen in der Organischen Chemie und werden im wissenschaftlichen Diskurs auch „hausgemachte“ Fehlvorstellungen genannt [3].

Im chemiedidaktischen Teil des Kapitels werden diese Vorstellungen thematisiert und Unterrichtswege zu deren Korrektur oder Prävention vorgeschlagen.

22.1 Die Entwicklung der Elektrochemie und der erste Ionenbegriff

Im Jahre 1786 machte der italienische Arzt LUIGI GALVANI (1737-1798) aus Bologna eine seltsame Entdeckung: als er an Kupferhaken befestigte frische Froschschenkel an ein Eisengitter hängte, führten diese heftige Zuckungen aus. Aufgrund dieser Entdeckung führte er weitere Untersuchungen mit anderen Metallen durch. Er erkannte, dass ein Froschschenkel, der gleichzeitig mit unterschiedlichen Metallen berührt wird, einen elektrischen Stromfluss entstehen lässt, der den Froschschenkel zucken lässt (vgl. Kap. 16).

Der italienische Physiker ALESSANDRO VOLTA (1745-1827) lieferte 1793 die Erklärung dieses Phänomens, indem er eine erste elektrochemische Spannungsreihe der Metalle aufstellte. Er unterschied unedle Metalle, die sich leicht oxidieren lassen, von edlen, nicht oxidierbaren Metallen. Ausgehend von der elektrochemischen Spannungsreihe entwickelte VOLTA im Jahre 1800 die erste brauchbare Spannungsquelle aus vielen Silber- und Zinkplatten, die abwechselnd geschichtet und von in Schwefelsäure getränkten Filzplatten voneinander getrennt vorlagen. Diese so genannte Volta'sche Säule ermöglichte dem schwedischen Chemiker JÖNS JAKOB BERZELIUS 1802 die elektrolytische Zerlegung wässriger Salzlösungen. Im Jahre 1807 gelang es dem englischen Chemiker HUMPHREY DAVY (1778-1829) ebenfalls mit Hilfe der Volta'schen Säule Salzschnmelzen elektrolytisch zu zerlegen und die Elemente Natrium und Kalium erstmals der Menschheit vorzustellen (vgl. Kap. 16).

In den Jahren 1833/34 untersuchte der Engländer MICHAEL FARADAY (1791-1867) als Nachfolger von DAVY die Elektrolyse quantitativ und stellte fest, dass zwischen der aufgewandten Elektrizitätsmenge und der Masse der an den Elektroden abgeschiedenen Stoffe ein Zusammenhang besteht: Faraday'sche Gesetze (vgl. Kap. 16). Die Phänomene, die bei den verschiedenen Elektrolysen entdeckt wurden, versuchte FARADAY damit zu erklären, dass die

„von ihm als Elektrolyte bezeichneten Stoffe elektrisch geladene Atome, die Ionen, vorhanden seien, die während des Stromflusses den Vorzeichen ihrer Ladungen entsprechend zu den Polen (den Elektroden) wandern und dort entladen würden“ [4]. Diesbezüglich untersuchte auch JOHANN WILHELM HITTORF die Ionenwanderungen quantitativ und beschrieb diese Eigenschaften mit Überführungszahlen [5].

An dieser Stelle sei noch einmal ausdrücklich auf die verwendeten Begrifflichkeiten hingewiesen. Die von FARADAY geprägten Begriffe ‚Elektrolyse‘ und ‚Elektrolyt‘ leiten sich vom griechischen Wort lysis (griech: Analyse, Trennung) ab. Elektrolyse bedeutet daher die Zerlegung durch den elektrischen Strom und die Trennung in zwei neue *Stoffe* (nicht in *kleinste Teilchen* der Stoffe). Demnach ist ein Elektrolyt ein elektrisch zerlegbarer Stoff.

Auch der von FARADAY erstmals benutzte Begriff ‚Ion‘ stammt ebenfalls aus dem Griechischen und bedeutet ‚Wanderer‘. Ionen sind aus der Sicht FARADAYS erst einmal nur *Stoffportionen*, die zu den jeweiligen Elektroden ‚wandern‘. Er vermutete, dass die positiv und negativ geladenen Ionen erst unter der Wirkung des elektrischen Stroms aus dem Elektrolyt entstehen [5]. Auf der Grundlage der elektrochemischen Dualismus-Theorie von BERZELIUS wurde beteiligten Ionen erstmals ein Teilchencharakter zugeschrieben – er beschrieb allerdings zunächst im Falle von Natriumsulfat die Ionen „ NaO^+ und SO^- “ [5] – und nicht mit unserer Modellvorstellung von heute mit Na^+ - Ionen und SO_4^{2-} - Ionen.

Gefriertemperaturen. Seit dem Beginn des 19. Jahrhunderts war bekannt, dass in Wasser oder in anderen Lösungsmitteln gelöste Stoffe die Gefriertemperatur erniedrigen. Dabei verhielt sich die Gefrierpunktserniedrigung proportional zur Menge der gelösten Substanzen in einem bestimmten Volumen Lösungsmittel. Der Franzose FRANCOIS MARIE RAOULT (1831-1901) konnte zeigen, dass ein Molekül eines beliebigen Stoffes, welches in 100 Molekülen gelöst worden war, eine Gefrierpunktserniedrigung um einen annähernd konstanten Wert hervorrief [5]. Für RAOULT wurde damit klar, dass nicht die Zahl und Anordnung der Atome in den Molekülen für die Erniedrigung der Gefriertemperatur verantwortlich war, sondern die absolute Anzahl gelöster Moleküle und das Lösungsmittel. Als er seine Untersuchungen jedoch auf Salze, Säuren und Laugen erweiterte, stellte er fest, dass diese Stoffe eine höhere Gefrierpunktserniedrigung aufwiesen als Lösungen wie Ethanol- oder Glucose-Lösung.

Osmotische Drucke. Der niederländische Chemiker JACOBUS HENDRICUS VAN´T HOFF (1852-1911) wurde auf eine ähnliche Schwierigkeit bei der Interpretation osmotischer Drucke aufmerksam. VAN´T HOFF nutzte bei seiner Untersuchung des osmotischen Druckes im Jahre

1886 die so genannte Pfeffer'sche Zelle, indem er sie mit einer 1-prozentigen wässrigen Zuckerlösung füllte. Dabei erhielt er einen osmotischen Druck von zwei Dritteln des Atmosphärendruckes. Er formulierte diesen Sachverhalt so: „Bei gleichem osmotischen Druck und gleicher Temperatur enthalten gleiche Volumina von Lösungen gleich viele Moleküle“ [5]. Das hieß nichts anderes, als dass die Moleküle des gelösten Stoffes in einer Lösung sich so verhalten, als seien sie Gasmoleküle in einem geschlossenen Gefäß desselben Volumens. VAN'T HOFF erkannte ebenfalls, dass die Analogie zu den idealen Gasgesetzen nur für stark verdünnte Lösungen galt. Zu seiner Verwirrung stellte er aber fest, dass die organischen Lösungen diesen Gesetzen folgten, die große Zahl der anorganischen Salze, Säuren und Basen jedoch nicht. Ähnlich wie RAOULT herausgefunden hatte, dass diese Stoffe die Gefrieremperaturen stärker erniedrigten als die organischen Substanzen gleicher Konzentration vermochten, stellte VAN'T HOFF bei ihnen viel höhere osmotische Drucke fest als seine Theorie vorsah.

Elektrische Leitfähigkeiten. Bevor der Ionenbegriff als Erklärung für die elektrische Leitfähigkeit in Elektrolyt-Lösungen greifen konnte, bedurfte es einiger technischer und theoretischer Innovationen auf dem Gebiet der Elektrizitätslehre. In den 30iger Jahren des 19. Jahrhunderts entwickelte GEORG SIMON OHM (1792-1872) das Ohm'sche Gesetz, welches Strom, Spannung und elektrischen Widerstand miteinander in Beziehung setzte. In Verbindung mit der Wheatstone'schen Brückenschaltung war es möglich, die Leitfähigkeit als Reziprokwert des spezifischen Widerstandes zu betrachten. Da aber durch den Einsatz von Gleichspannung in wässrigen Lösungen spezifische Sekundärreaktionen wie beispielsweise Gasentwicklungen hervorgerufen wurden, die die Widerstandsmessungen massiv störten, scheiterten erste Versuche zur reproduzierbaren Leitfähigkeitsmessung.

Erst durch den Einsatz von Wechselspannung, die durch eine Induktionsspule erzeugt wurde, gelang es FRIEDRICH KOHLRAUSCH (1840-1910) dieses Problem 1868 zu lösen. Er fand heraus, dass die molare Leitfähigkeit λ bei konstanter Temperatur mit wachsender Verdünnung bis zu einem Grenzwert λ_{∞} zunahm. Die molare Leitfähigkeit λ (Einheit: $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) wird dabei gebildet aus dem Quotienten von spezifischem Widerstand σ und Konzentration c der Lösung: $\lambda = \sigma / c$.

22.2 ARRHENIUS und der heutige Ionenbegriff

SVANTE AUGUST ARRHENIUS wurde am 19. Februar 1859 auf Schloss Wyk am Mälarsee in der Nähe von Uppsala/Mittelschweden als zweites Kind des Ingenieurs Sven Gustaf Arrhenius und seiner Frau Caroline, geborene Thumberg, geboren. Da die Familie seit

alters her in der Landwirtschaft tätig war, übte sein Vater den Beruf eines Gutsverwalters aus. Bald nach der Geburt von SVANTE siedelte die Familie nach Uppsala über, wo der Vater als Vermögensverwalter der Universität arbeitete. Durch den Erwerb mehrerer Anwesen und durch seine geschäftliche Tüchtigkeit, brachte er ein hinreichendes Vermögen zusammen, so dass seine Frau und seine drei Kinder nach seinem Ableben 1885 sozial abgesichert waren [6].

SVANTE galt schon früh als Wunderkind. Bereits im Alter von drei Jahren brachte er sich durch Selbstunterricht das Zeitunglesen bei. Mit sechs Jahren war er fähig, die langen Zahlenkolonnen aus den Amtbüchern seines Vaters fehlerlos zu addieren. Zu seiner Schulzeit beschäftigte er sich intensiv mit Mathematik und Physik und machte mit 17 Jahren im Jahre 1876 sein Abitur [7].

Danach studierte er an der dortigen Universität und legte das Kandidatenexamen, für das eigentlich vier Semester veranschlagt wurden, nach drei Semestern im Januar 1878 ab. In den ersten Semestern belegte er vorwiegend Mathematik und Chemie, zum Examen wählte er Physik als Hauptfach [6]. Nach den Abschlussexamina verließ er die Universität Uppsala, um an der Stockholmer Akademie der Wissenschaften im Laboratorium des Physikers Prof. EDLUND sein Hauptfach mit einer Promotion abzuschließen.

Als Thema seiner Experimentalarbeit wählte er das Abklingen der galvanischen Polarisation, wodurch er einen Weg zur Bestimmung Molarer Massen zu finden suchte. In dieser Arbeit von 1882/83 bestimmte er die Leitfähigkeit von Elektrolyten bis zur äußersten Verdünnung und erweiterte damit Untersuchungen von KOHLRAUSCH [6]. Obwohl er sein Ausgangsproblem nicht lösen konnte, zeigten seine Experimente, dass die molekularen Leitfähigkeiten der Elektrolyte mit zunehmender Verdünnung stieg [7].

Die Ergebnisse der Doktorarbeit wurden am 6. Juli 1883 in zwei auf Französisch verfasste Aufsätze durch die Schwedische Akademie der Wissenschaften zur Veröffentlichung angenommen. Sie tragen die Titel „Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes. Première partie : La conductibilité des solutions aqueuses extrêmement diluées“ und „Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes. Second Partie : Théorie chimique des électrolytes“. In deutscher Sprache sind beide Aufsätze unter dem Titel „Untersuchungen über die Galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte“ in „Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften“ zusammengefasst [8].

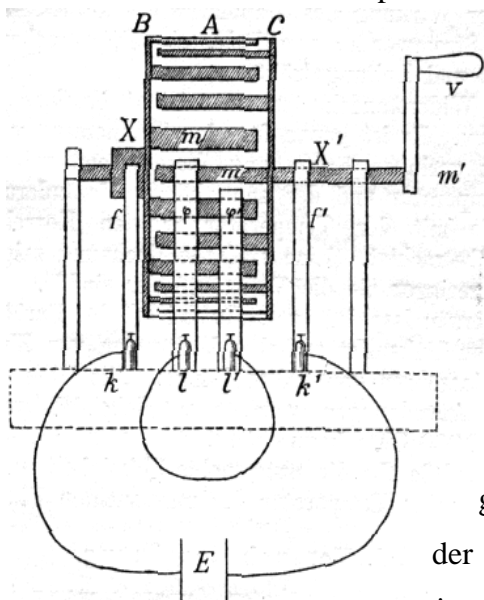
In der Arbeit, die mit „Bestimmung der Leitfähigkeit äußerst verdünnter Lösungen mit Hilfe des Depolarisators“ betitelt ist, wird die Ausführung der experimentellen Untersuchungen beschrieben. Sie dient als Grundlage für die theoretische Darstellung im zweiten Teil der Arbeit, der den Titel „Chemische Theorie der Elektrolyte“ trägt. Anhand von

56 Thesen, die sich mit fortlaufender Nummerierung durch die ganze Arbeit ziehen, werden die neuen theoretischen Ansichten zusammengefasst [9].

Der erste Teil der Dissertation ist in drei Kapitel unterteilt. In Kapitel I beschreibt ARRHENIUS die angewendete Methode zur Messung des Widerstandes der Elektrolyte und diskutiert die Vor- und Nachteile seiner Messmethode gegenüber anderen Methoden. In Kapitel II beschäftigt er sich mit der Durchführung der Untersuchung und den Resultaten der Beobachtungen [8]. In Kapitel III, das mit dem Titel „Theorie“ überschrieben ist, gibt er anhand der ersten 13 Thesen einen Einblick in seine theoretischen Ansichten. Erst der zweite Teil der Dissertation, welcher den Titel „Chemische Theorie der Elektrolyte“ trägt, fasst durch seine Erklärungen die Resultate als Theorie der elektrolytischen Dissoziation zusammen [9].

Doch zunächst zum experimentellen ersten Teil der Arbeit. In seiner Einführung schreibt ARRHENIUS, dass die physikalische Literatur in Bezug auf das elektrische Leitvermögen verdünnter und äußerst verdünnter wässriger Lösungen sehr lückenhaft sei. Außerdem kritisierte er, dass die Verdünnung nicht bis zum Äußersten betrieben worden sei. Mit Hilfe von Wechselspannungen und Widerstandsmessungen ermittelte ARRHENIUS die Leitfähigkeiten von äußerst verdünnten wässrigen Elektrolytlösungen [8].

Versuchsanordnung. Die Herzstücke der Apparatur bildeten das so genannte Differential-Galvanometer und der Depolarisator. Ein Galvanometer wurde als Instrument zur Messung

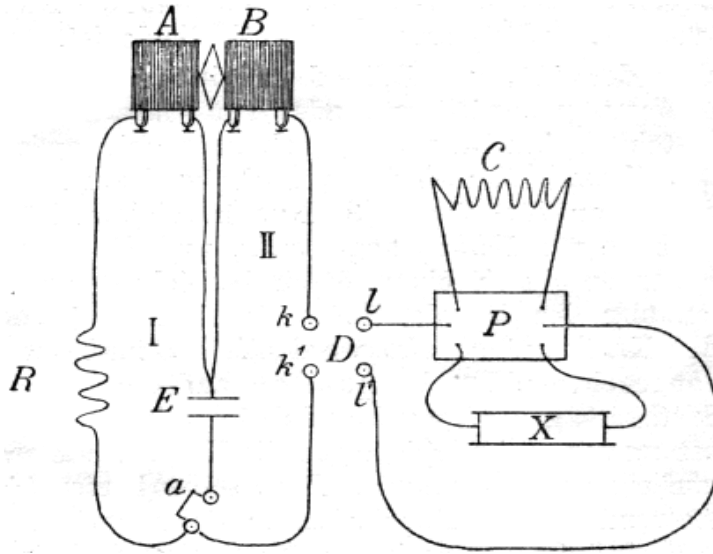


schwacher elektrischer Ströme und Spannungen genutzt. Dabei wurde die Kraftwirkung zwischen einem Magneten und einem vom zu messenden Strom durchflossenen Leiter zur Anzeige ausgenutzt. Beim Zeiger-Galvanometer wurde die Drehung einer frei beweglichen Spule über einen Zeiger auf einer Skala angezeigt.

Wie die Abbildung zeigt, bestand der Depolarisator aus zwei gegenüber montierten und voneinander getrennten kreisrunden Metallplatten B und C, die in mit der metallischen Aufhängungen X und X' in ein Gestell eingehängt war. Auf den Rändern der beiden Metallplatten waren je 12 Metallstreifen m und m' in abwechselnder Reihenfolge angebracht, so dass sich diese nicht berührten. Der Aufbau ähnelte einem Laufrad oder einer Lostrommel.

Die Aufhängungen waren mit Hilfe der Federn f und f' mit den Klemmschrauben k und k' verbunden, die wiederum an eine Elektrizitätsquelle E angeschlossen wurden. Die Federn ϕ

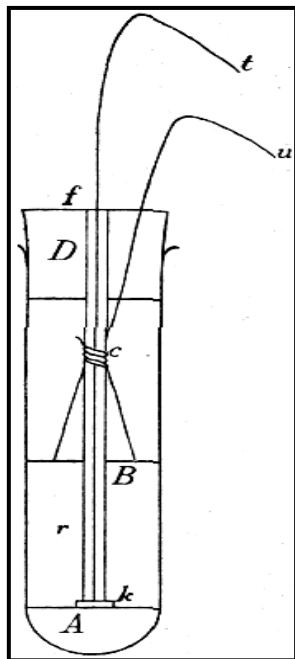
und ϕ' schiffen abwechselnd auf den Metallscheiben und waren mit den Klemmschrauben I und I' verbunden. Zur Wirkung dieser Vorrichtung schrieb ARRHENIUS: „Ist ein Element E in einem Stromkreis zwischen k und k' eingeschaltet und sind I und I' mit einem anderen Stromkreis verbunden, so wird der Strom im Teil II' 24mal die Richtung ändern, während der Depolarisator ABC mittels Kurbel V einen Umlauf vollführt“ [8]. Den Aufbau der gesamten Versuchsanordnung erklärte er mit folgender Abbildung.



Als Elektrizitätsquelle E benutzte ARRHENIUS ein Daniell-Element, von dem 2 Stromkreise ausgingen. Der Stromkreis I durchlief die Spule A des so genannten Differential-Galvanometers, der Stromkreis II durchlief die Spule B des selbigen. Der Unterbrecher a diente als An/Aus-Schalter für den Stromfluss beider Stromkreise.

Die Stromzweige waren so angeordnet, dass die Stromwirkung der Spule A auf die Galvanometernadel entgegengesetzt der Wirkung der Spule B wirkte. Mit Hilfe des mit D gekennzeichneten Depolarisators konnte – wie oben schon erwähnt – der Gleichstrom in Wechselstrom umgewandelt werden. Mit dem Pohl'schen Stromwender P konnte man den Strom entweder durch das Widerstandsglas X, in dem sich die zu untersuchende Flüssigkeit befand oder durch den veränderlichen Widerstand ρ im Widerstandskasten C geleitet werden.

ARRHENIUS beschreibt die Messung wie folgt: „Setzt man nun die Kurbel des Depolarisators (gleichmäßig) in Bewegung, und schließt man den Strom mittels des Unterbrechers a, so erhält man einen Ausschlag des Galvanometers. Wenn nun X sich im Teil II' befindet, so kann man den Widerstand R vergrößern oder verkleinern, bis die Ströme, die durch den Zweig II laufen, und die im Teile IXI' beständig die Richtung wechseln, denselben Einfluss auf die Galvanometernadel ausüben wie der durch den Zweig I laufende Strom. Der Ausschlag ist dann gleich Null. Schaltet man nun den Stromwender (P) um, so findet man leicht den Widerstand ρ , der mit dem Widerstand R das Gleichgewicht hält. Man nimmt dann an, der Widerstand ρ sei gleich dem zu bestimmenden Widerstande der in Röhre X untersuchten Flüssigkeit“ [8].



Das Widerstandsgefäß X (siehe Bild) hatte die Form eines Reagenzglases. Die untere Elektrode A und die obere Elektrode B bestanden aus einem platinieren Platinblech und nahmen fast den gesamten Querschnitt des Reagenzglases ein. Die untere Elektrode A war senkrecht an einem in einem engen Glasrohr r befindlichen Platindraht t angeschweißt. Eine Kautschukplatte k schloss das Gefäß nach unten ab. Die Elektrode B hatte in der Mitte eine Öffnung, durch die das Glasrohr r hindurch stieß. Die Elektrode B wurde durch den an Punkt c fixierten Platindraht u an den Pohl'schen Stromwender angeschlossen. Nachdem man das Widerstandsgefäß mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt hatte, tauchte man es wegen der Temperaturabhängigkeit der Widerstandsmessung in ein konstant temperiertes Wasserbad [8].

Interpretation. Seine Ergebnisse interpretierte ARRHENIUS zunächst in mehreren Thesen, wobei die Thesen 1 und 2 noch heute als allgemein gültig angesehen werden können: „Die Leitfähigkeit einer Salzlösung ist proportional der Menge an gelöstem Salz, d.h. gleich der Zahl der darin enthaltenen elektrolytischen Molekeln, wenn die anderen Einflüsse als unveränderlich angenommen werden. Sind zwei oder mehrere Salze in demselben nicht leitenden Lösungsmittel gelöst, so ist die Leitfähigkeit der Lösung gleich der Summe der Leitfähigkeiten, die die Lösung besitzen würde, wenn nur das eine Salz, das andere Mal das andere Salz allein gelöst wäre“ [8].

In These 15 wird dann der Grundgedanke der Theorie der elektrolytischen Dissoziation formuliert. Er ist zunächst auf Lösungen von Hydraten beschränkt: „Die wässrige Lösung irgend eines Hydrates setzt sich außer aus dem Wasser aus zwei Bestandteilen zusammen, einem aktiven, elektrolytischen und einem inaktiven, nicht elektrolytischen. Diese drei Bestandteile, das Wasser, das aktive Hydrat und das inaktive Hydrat bilden ein chemisches Gleichgewicht in der Weise, dass bei Verdünnung der aktive Teil sich vermehrt, und der inaktive Teil sich vermindert“ [8].

Im Anschluss daran erweitert er diese These auf andere Salze und definiert den Aktivitätskoeffizienten eines Elektrolyten wie folgt: „Der Aktivitätskoeffizient eines Elektrolyten gibt das Verhältnis der Anzahl der Ionen an, die tatsächlich im Elektrolyten vorhanden sind, zu der Anzahl Ionen, die darin wären, wenn der gesamte Elektrolyt in einfache elektrolytische Molekeln gespalten wäre“ [8].

An dieser Stelle ist zu bemerken, dass der von ARRHENIUS benutzte Begriff Aktivitätskoeffizient heute als Dissoziationsgrad α bezeichnet wird. Der von ihm bezeichnete „aktiv elektrolytische Teil“ der Lösung wird heute der Wirkung der Ionen zugeordnet, der „inaktive Teil“ den verbleibenden Molekülen im Gleichgewicht.

Aus heutiger Sicht könnte man sich fragen, warum ARRHENIUS den Begriff Aktivitätskoeffizient dem des Dissoziationsgrades vorzog. Die Antwort darauf gab er im Jahre 1890: „Dies würde folgerichtig dahin führen, dass gewisse Salze (KCl, NaCl, usw.) in 1%iger Lösung zu ungefähr neunzig Prozent zerfallen sein müssten. Indessen schien eine solche Ansicht zu diesem Zeitpunkt so gegen die „Grundwahrheiten“ zu streiten, dass ich es vorzog, anstatt zerfallene Moleküle „aktive“ zu sagen“ [9]. Das ist nachzuvollziehen, wenn man bedenkt, welch scharfer Gegenwind bereits bei der Bewertung der Dissertation aufkam.

Das bedeutendste Ergebnis all dieser theoretischen Betrachtungen gibt ARRHENIUS in seiner Zusammenfassung der Theorie in folgenden Worten abschließend noch einmal wieder: „In der vorliegenden Arbeit habe ich zuerst die Annahme wahrscheinlich gemacht, dass Elektrolyte in zwei verschiedenen Formen auftreten können: in einer aktiven und in einer inaktiven, so dass der aktive Teil unter denselben äußeren Bedingungen (Temperatur und Verdünnung) immer einen gewissen Bruchteil der Gesamtmenge des Elektrolyten ausmacht. Der aktive Teil leitet die Elektrizität und ist mithin tatsächlich elektrolytisch, der inaktive jedoch nicht“ [8].

Etablierung der Ionentheorie. Drei wesentliche Einwände zeigen auf, wie skeptisch die Chemiker der damaligen Zeit die Ionentheorie von ARRHENIUS ansahen [9]. Der erste Einwand war die „Schwierigkeit sich vorzustellen, dass beispielsweise Kochsalz, welches man sich gewöhnt hatte, als einen besonders beständigen Stoff zu betrachten, bei der Auflösung in Wasser ohne weiteres in die Bestandteile (präzisiert in seine Ionen) spalten sollte“ [9].

Beim zweiten Einwand konnten sich die damaligen Chemiker nicht vorstellen, dass Natrium- und Chlorid-Ionen völlig andere Eigenschaften haben sollten als die zugeordneten Natrium- und Chlor-Atome bzw. den Substanzen Natrium und Chlor, deren markante Reaktionen mit Wasser jedermann bekannt waren: makroskopische und submikroskopische Eigenschaften wurden damals als identisch aufgefasst..

Der dritte Einwand bestand darin, dass sich „die Natrium- und Chlorid-Ionen durch Diffusion trennen lassen müssten“ [9]. In der Tat ist es evident, dass sich unterschiedlich geladene Ionen anziehen und nicht ohne weiteres trennen. Legt man allerdings die heute bekannten hydratisierten Ionen zugrunde, dann kann deren Ladung als durch die Dipol-

Moleküle des Wassers soweit abgeschirmt angenommen werden, dass sich auch entgegengesetzt geladene, aber hydratisierte Ionen fast frei von Wechselwirkungen in einer verdünnten Salzlösung bewegen – wie die Moleküle der Gase im abgeschlossenen Raum.

Rücksichtnehmend auf die gewohnten Anschauungen der Chemiker, und aus der Angst, seine Dissertation könnte vielleicht komplett abgelehnt werden, formulierte ARRHENIUS seine Grundidee von dem Zerfall der „leitenden Salzmoleküle“ in Ionen möglichst wenig provokant. Die relativ unbestimmten Ausdrücke „aktive“ und „inaktive Salzmoleküle“ sowie der Ausdruck „Aktivitätskoeffizient“ machen dies deutlich. Während ARRHENIUS' Arbeit zumindest bei OSTWALD und ähnlich gesinnten Kollegen wie KOHLRAUSCH oder BOLTZMANN auf positive Resonanz traf, erregte die neue Theorie bei anderen Zeitgenossen weder Aufsehen noch wurde ihre Bedeutung richtig wahrgenommen [10]. Erst als im Jahre 1887 ARRHENIUS' Theorie der elektrolytischen Dissoziation „mit van't Hoff's Theorie des osmotischen Drucks als Erweiterung der Gasgesetze und mit Ostwalds Verdünnungsgesetz in Zusammenhang gebracht wurde“, gelang der Ionentheorie der Befreiungsschlag [5].

Um für seine Ansichten in Europa zu werben, begab sich ARRHENIUS aufgrund eines gut dotierten Reisestipendiums der schwedischen Akademie der Wissenschaften ab 1885 für einige Jahre auf Studienreisen zu den Chemikern, die sich mit verwandten physikalisch-chemischen Fragestellungen beschäftigten. Er arbeitete bei OSTWALD in Riga (1885), bei KOHLRAUSCH in Würzburg (1886), bei BOLTZMANN in Graz (1887) und 1888 bei VAN'T HOFF in Amsterdam und wiederum bei OSTWALD, der in der Zwischenzeit eine Professur in Leipzig erhalten hatte. In dieser Zeit vertiefte und erweiterte er sein Wissen über die elektrolytische Dissoziation und führte mehrere weitere Arbeiten durch ([11] – [13]).

Im Briefkontakt zu VAN'T HOFF erfuhr ARRHENIUS von Untersuchungen zum osmotischen Druck. In dieser Arbeit war VAN'T HOFF auf ihm unerklärliche Schwierigkeiten gestoßen. Es hatte sich herausgestellt, dass Lösungen von Salzen, Basen und Säuren größere osmotische Drücke und größere Dampfdruck- und Gefrierpunktserniedrigungen aufwiesen als die, die er – aufgrund seines Theorieverständnisses – erwartet hatte [9].

Bei seinen Untersuchungen osmotischer Drucke stieß er auf die Analogie zu den Gasgesetzen und erkannte, dass die Gesetze der Thermodynamik auch auf Lösungen anwendbar waren: „Die thermodynamische Analyse ergab, dass Dampfdruck und osmotischer Druck zusammenhängen“ [5]. Der osmotische Druck sollte also über das ideale Gasgesetz zutreffend beschrieben werden (mit p = Gasdruck bzw. osmotischer Druck, V = Volumen, n = Stoffmenge, R = Gaskonstante und T = Temperatur): $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

VAN'T HOFF erkannte ebenfalls, dass die Analogie zu den idealen Gasgesetzen nur für stark verdünnte Lösungen galt. Allerdings stellte er fest, dass die meisten organischen Lösungen den Gasgesetzen folgten, die große Zahl der anorganischen Salze, Säuren und Basen jedoch nicht. Ähnlich wie RAOULT herausgefunden hatte, dass diese Stoffe die Gefriertemperatur stärker erniedrigten als das organische Substanzen vermochten, stellte VAN'T HOFF bei ihnen viel höhere osmotische Drücke fest als sie seine Theorie vorsah. Zur Lösung dieses Problems verwies er auf die idealen Gasgesetze und behalf sich mit einem empirischen Faktor i , den er in die Gleichung des Gasgesetzes hinzufügte: $p \cdot V = i \cdot R \cdot T$

Die empirisch erhobenen Werte von i mussten immer größer als 1 sein, damit die Beziehung aufrechterhalten werden konnte. Für Salzsäure (HCl) galt z.B. der Wert $i = 1,98$, für Natriumnitrat (NaNO_3) $i = 1,82$. Zu dieser Zeit war nicht aufgefallen, dass sich die Werte von i nahe bei 2 bewegten und die Spaltung in zwei Ionenarten nahe legten [5].

Im Frühjahr 1887 erhielt ARRHENIUS durch den regen Austausch von Briefen und Sonderdrucken mit VAN'T HOFF die beschriebene Arbeit mit dem Titel: „Die Rolle des osmotischen Druckes in Analogie zwischen Lösungen und Gasen“ [10]. Kurz darauf verfasste er im März 1887 seinen heute berühmten Kommentar „Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe“, welcher im ersten Band der neuen „Zeitschrift für Physikalische Chemie“ veröffentlicht worden ist. Arrhenius hatte beim Studium der van't Hoff'schen Abhandlung sehr schnell festgestellt, dass diese eine von seinen eigenen Berechnungen vollkommen unabhängige Bestätigung für seine Theorie der Dissoziation der in Wasser gelösten Stoffe lieferte [6]. Direkt am Anfang seiner Abhandlung zitiert er VAN'T HOFF mit den Worten: „Der Druck, welchen ein Gas bei einer gegebenen Temperatur besitzt, wenn eine bestimmte Anzahl von Molekülen in einem bestimmten Volumen verbreitet ist, ist gleich groß mit dem osmotischen Druck, welcher unter denselben Umständen von der Mehrzahl der Körper ausgeübt wird, wenn sie in einer beliebigen Flüssigkeit, einerlei welcher, aufgelöst sind“ [11].

ARRHENIUS bemerkt an dieser Stelle, dass die Begrifflichkeit „Mehrzahl der Körper“ sich darauf bezieht, dass das Gesetz nur auf die untersuchten organischen Substanzen anwendbar ist. Die wässrigen Lösungen der Salze, Säuren und Basen jedoch übten einen höheren osmotischen Druck aus. Aus diesem Sachverhalt folgert ARRHENIUS nun, dass auch die dissoziierten Ionen einen entsprechenden osmotischen Druck auf eine Gefäßwand ausüben und deshalb den Druck erhöhen.

An dieser Stelle verbindet er seine Theorie der Dissoziation mit der Theorie des osmotischen Druckes: „In einer früheren Arbeit habe ich solche Moleküle, deren Ionen in ihren Bewegungen voneinander unabhängig sind, aktiv, die übrigen Moleküle, deren Ionen

miteinander fest verbunden sind, inaktiv genannt. Ebenso habe ich die Wahrscheinlichkeit hervorgehoben, dass in äußerster Verdünnung alle inaktiven Moleküle eines Elektrolyts in aktive verwandelt werden. Mit Aktivitätskoeffizient habe ich das Verhältnis zwischen der Anzahl der aktiven und der Summe aktiver und inaktiver Moleküle bezeichnet. Bei unendlicher Verdünnung würde also bei einem molekularen Grenzleitvermögen der Aktivitätskoeffizient α eines Elektrolyts den Wert 1 annehmen, da störende Einflüsse, wie z.B. die innere Reibung, vernachlässigbar wären. Für geringere Verdünnungen muss ein Wert für das molekulare Leitungsvermögen kleiner als 1 angenommen werden. Es gilt daher für nicht allzu konzentrierte Lösungen:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$$

Wenn dieser Aktivitätskoeffizient (α) bekannt ist, kann man also den Wert des von van't Hoff tabellierten Koeffizienten i , d.h. das Verhältnis zwischen dem von einem Körper tatsächlich ausgeübten osmotischen Drucke und dem osmotischen Drucke, den er ausüben würde, wenn er aus lauter inaktiven (nicht-dissoziierten) Molekülen bestände, in folgender Weise berechnen“ [11].

Tab. 22.1: Auszug aus dem Vergleich von i -Werten nach Arrhenius ([5] und [11])

		i (Gefrieren)	$i = 1 + (k-1) \cdot \alpha$
<i>Basen (15)</i>			
Bariumhydroxid	Ba(OH) ₂	2,69	2,67
Natriumhydroxid	NaOH	1,69	1,88
Ammoniak	NH ₃	1,03	1,01
Methylamin	CH ₃ NH ₂	1,00	1,03
<i>Säuren (23)</i>			
Salzsäure	HCl	1,98	1,90
Salpetersäure	HNO ₃	1,94	1,92
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	2,06	2,19
Essigsäure	CH ₃ COOH	1,03	1,01
<i>Salze (40)</i>			
Kaliumchlorid	KCl	1,82	1,86
Natriumchlorid	NaCl	1,90	1,82
Kaliumcyanid	KCN	1,74	1,88
Ammoniumsulfat	(NH ₄) ₂ SO ₄	2,00	2,17
<i>Organische Verbindungen</i>			
Methylalkohol	CH ₃ OH	0,94	1,00
Ethylalkohol	C ₂ H ₅ OH	0,94	1,00
Aceton	C ₂ H ₅ CHO	0,92	1,00

Wenn man den nicht-dissoziierten Molekülen die Variable m , den dissoziierten Molekülen n und der Anzahl der aus der Dissoziation hervorgegangenen Ionen die Variable k zuordnet (beispielsweise ergibt sich für HCl der Wert $k = 2$ und für H_2SO_4 der Wert $k = 3$), erhält man eine Gleichung der Form (vgl. Tab. 22.1):

$$i = \frac{(m + k \cdot n)}{m + n} \quad (1)$$

Der Aktivitätskoeffizient α lässt sich demnach auch als Quotient von dissoziierten Molekülen n durch die Summe aus dissoziierten Molekülen und nicht-dissoziierten Molekülen ausdrücken:

$$\alpha = \frac{n}{m + n} \quad (2)$$

Durch Einsetzen der Gleichung (2) in Gleichung (1) erhält man für i :

$$i = 1 + (k - 1) \cdot \alpha$$

Zusätzlich zu den Werten für i ließen sich auch RAOULT's Ergebnisse aus seiner Arbeit über die Gefrierpunktserniedrigungen durch das Lösen von Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln in die Auswertung mit einbeziehen. Wenn man Wasser als Lösungsmittel verwendet und 1 mol organischer Substanz (Glucose, Methanol oder Ethanol) in 1 kg Wasser löst, so findet man die molare Gefrierpunktserniedrigung von 1,86 K. Teilt man gemessene Werte Δt durch RAOULT's kryoskopische Konstante [14], so erhält man ebenfalls einen i -Wert: $i = \Delta t / 1,86 \text{ K}$ (vgl. Tab. 22.1).

Ermittelt man beispielsweise von Natriumchlorid-Lösung mit $c = 1 \text{ mol NaCl / kg}$ Wasser die Gefrierpunktserniedrigung von $\Delta t = 3,72 \text{ K}$, so ergibt sich der Wert für $i = 2$ und damit die Aussage, dass sich gedanklich aus 1 mol NaCl -„Moleküle“ 2 mol Ionen bilden.

Arrhenius erkannte die große Bedeutung der guten Übereinstimmung der i -Werte aus zwei völlig verschiedenen experimentellen Messreihen (vgl. Tab. 22.1): die i -Werte für Organische Verbindungen liegen nahe dem Wert 1 und dissoziieren nicht. Die Säuren, Laugen und Salze weisen entweder Werte nahe 2 oder nahe 3 auf: sie dissoziieren in die entsprechende Anzahl von Ionen [11]. Heute weiß man, dass eine vollständige Dissoziation der Salze wie Natriumchlorid und Kaliumchlorid vorliegt. DEBYE-HÜCKEL und ONSAGER erklären, weshalb die entsprechenden in der Tab. 22.1 genannten i -Werte kleiner als 2 gemessen werden: „In einer Elektrolytlösung sind die Ionen nicht völlig ungeordnet verteilt. In der Nähe eines negativen Ions findet man mehr positive Ionen als anderswo und umgekehrt. Jedes Ion ist so von einer Gegenionenwolke umgeben. Wenn ein Ion wandern muss, schleppt es seine Gegenionenwolke etwas nach, weil zu ihrem Aufbau eine gewisse Relaxationszeit nötig ist.“

Die Gegenionenwolke erzeugt also ein hemmendes Feld, das umso stärker ist, je dichter die Wolke ist. Erst bei ‚unendlich großer Verdünnung‘ wirkt allein das äußere Feld“ [15].

Für ARRHENIUS war damit bewiesen, dass VAN'T HOFFS Gesetz nicht nur für die „Mehrzahl der Körper“ [11], sondern für alle Substanzen gilt. Außerdem wurde durch die Arbeiten von VAN'T HOFF und RAOULT, die völlig unabhängig von seiner verfasst worden waren, die Richtigkeit seiner Theorie über die elektrolytische Dissoziation bestätigt. In dieser Hinsicht charakterisierte ARRHENIUS den Zerfall von „Salzmolekülen“ in Ionen wie folgt: „Obgleich der gelöste Körper gegen die Wand des Gefäßes einen osmotischen Druck ausübt, ganz als ob er in seinen Ionen teilweise dissoziiert wäre, so ist doch die Dissoziation, die hier in Frage kommt, nicht völlig gleich derjenigen, die beispielsweise bei dem Zerfallen eines Ammoniumsalzes [hier ist der Zerfall des Ammoniumchlorids in die Gase Ammoniak und Chlorwasserstoff gemeint] bei höherer Temperatur vorkommt. Im ersten Falle sind nämlich die Produkte der Dissoziation (die Ionen) mit sehr großen Quantitäten Elektrizität von untereinander entgegengesetzter Art geladen, wodurch gewisse Bedingungen auftreten, aus denen folgt, dass die Ionen nicht ohne sehr großen Aufwand von Energie in merkbarem Grade voneinander getrennt werden können“ [11].

Die notwendige Gitterenergie, um die Ionen aus dem Ionengitter herauszulösen, ist die Hydratationsenthalpie, die ARRHENIUS zu diesem Zeitpunkt allerdings noch nicht bekannt war. Auch die Tatsache, dass Salze im festen Zustand aus Ionen bestehen, war ihm zu diesem Zeitpunkt noch unbekannt. Erst mit der Röntgenstrukturanalyse der Salzkristalle durch VON LAUE (1912) und BRAGG (1914) wurde dieser Sachverhalt nachgewiesen (Kap. 24).

Ein weiterer interessanter Punkt bei der Etablierung der Dissoziationstheorie liegt darin, dass ARRHENIUS den Begriff des Aktivitätskoeffizienten α , den er in der Dissertationsschrift aus den bekannten Gründen vorzog, in den folgenden Arbeiten durch den noch heute bekannten Begriff Dissoziationskonstante α ersetzte. Ab diesem Zeitpunkt war sich ARRHENIUS durch die unabhängige Bestätigung seiner Dissoziationstheorie so sicher, dass er die Theorie ohne Vorbehalte vertrat und sie in eindeutigen Begrifflichkeiten formulierte.

Der unabhängige Beweis der Richtigkeit der Theorie führte dazu, dass eine allseitige Prüfung der Thesen einsetzte und die Akzeptanz der Theorie unter den Chemikern in Europa stetig wuchs. Allen voran setzte sich OSTWALD als Direktor am neu gegründeten Institut für Physikalische Chemie in Leipzig für diese neue Theorie ein [10].

Als wirkungsvollstes Instrument der Verbreitung des ab 1887 unter dem Namen „Physikalische Chemie“ sich etablierenden Zweiges der Chemie, diente die von OSTWALD und VAN'T HOFF gegründete „Zeitschrift für physikalische Chemie“ [5]. In ihr veröffentlichten in

den Jahren nach dem Erscheinen des Artikels „Über die Dissoziation in Wasser gelöster Stoffe“ eine stetig wachsende Anzahl von Anhängern der Dissoziationstheorie ihre Beiträge zur Erweiterung und Vertiefung der Theorie [5].

ARRHENIUS beleuchtete bis in die späten 1890er Jahren in zahlreichen Aufsätzen verschiedenste Aspekte der Dissoziationstheorie und verteidigte seine Theorie unermüdlich durch zahlreiche Kommentare gegenüber Einwänden und Angriffen seiner Gegner. So untersuchte er beispielsweise Energieumsätze bei Dissoziationen und den Einfluss der Temperatur auf den Dissoziationsgrad [12].

In der Folgezeit wurde ARRHENIUS mit vielen Ehrungen, Ehrendoktorwürden und Ehrenmitgliedschaften überhäuft und zu zahlreichen Vortragsreisen eingeladen. 1902 erhielt ARRHENIUS die Davy-Medaille der Royal Society in London, im Jahre 1903 als erster Schwede den dritten Nobelpreis für Chemie für die Entwicklung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation [7]. Im Jahre 1905 wurde extra für ARRHENIUS neben den neu gegründeten Nobelinstituten für Chemie und Physik von der Nobelstiftung ein zusätzliches Institut für Physikalische Chemie in Stockholm eingerichtet, welches er bis kurz vor seinem Tod im Jahre 1927 leitete. Nach kurzer Krankheit verstarb ARRHENIUS mit 68 Jahren am 2. Oktober 1927 in seiner Heimat Uppsala, wo er auch begraben worden ist [9].

Säuren und Laugen. Auch eine neue Definition der Säuren und Basen resultierte durch die Annahme von H^+ -Ionen und OH^- -Ionen: eine saure Lösung ist ein Stoff, der in wässrigen Lösungen H^+ -Ionen enthält, eine alkalische Lösung gilt im Gegenzug als Stoff, der in wässrigen Lösungen OH^- -Ionen enthält, bei der Neutralisation vereinigen sich die H^+ -Ionen und die OH^- -Ionen zu H_2O -Molekülen.

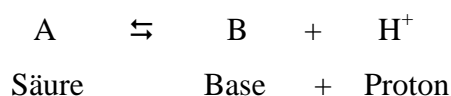
Es wurden schließlich das „Ionenprodukt des Wassers“, die Begriffe „starke und schwache Säuren und Basen“ und deren Gleichgewichtskonstanten abgeleitet, später pH-Werte als negative Logarithmen der H^+ -Ionen-Konzentrationen definiert: die neue ARRHENIUS-Theorie konnte alle ungelösten Phänomenen der Säuren, Basen, Salze und ihrer wässrigen Lösungen erfolgreich interpretieren. Mit den Ionen gab es ab 1887 neben den Atomen und Molekülen eine dritte Art von kleinsten Teilchen, mit Hilfe derer viele experimentelle Beobachtungen vergangener Zeiten endlich zufriedenstellend interpretiert werden konnten.

22.3 BRÖNSTED: Säure-Teilchen und Base-Teilchen

Die Säure-Base-Theorie von ARRHENIUS war ein großer Fortschritt zu allen anderen Überlegungen zuvor – allerdings gab es einige Einschränkungen: a) die Definition war an das

Lösungsmittel Wasser gebunden: erst in wässriger Lösung sollten sich die Ionen bilden, b) die bekannte Ammoniak-Lösung enthält Hydroxid-Ionen: diese lassen sich aber nicht durch Abspalten von NH_3 -Molekülen erklären, wie es die Theorie bei den Metallhydroxiden vorsieht. Ein Ausweg war, nicht die Stoffe selbst als Säuren und Basen aufzufassen, sondern die entsprechend beteiligten Moleküle oder Ionen. Die Idee wurde im Jahre 1923 von dem dänischen Wissenschaftler JOHANNES NICOLAUS BRÖNSTED entwickelt (siehe Abb. 22.2).

In seinem Aufsatz “Zur Theorie der Säure-Basen-Funktion” [15] hebt BRÖNSTED bereits mit dem Titel auf die *Funktion* ab und diskutiert im Folgenden nicht wie üblich Eigenschaften von sauren und alkalischen Lösungen, sondern die Funktion von Säure- und Basen-Moleküle. Insbesondere kennzeichnet er die Funktion durch eine zentrale Modellvorstellung:



Durch Abgabe eines Protons entsteht aus dem Säure-Teilchen ein Base-Teilchen: “Die A- und B-Moleküle werden korrespondierende Säuren und Basen genannt.....Durch diese Definition verliert das OH^- -Ion die Sonderstellung, jedes vom Proton befreite Molekül A wird

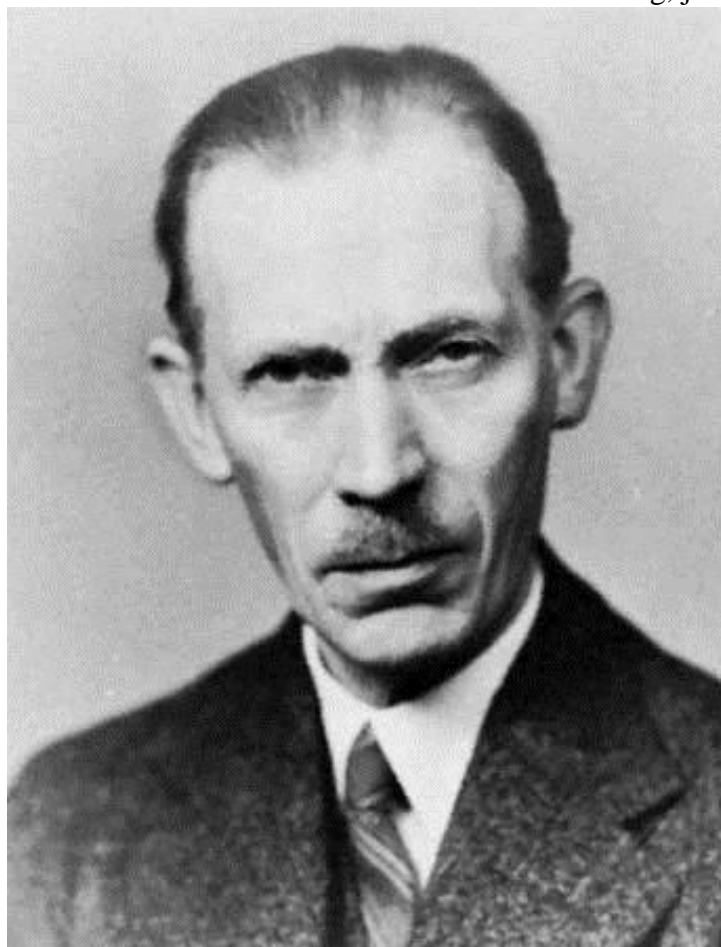
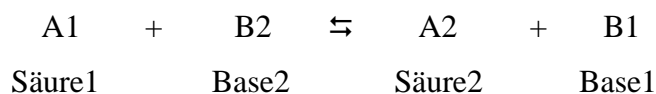


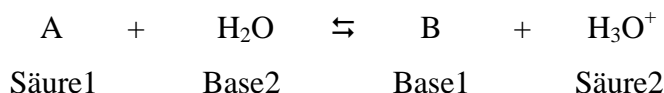
Abb. 22.2: BRÖNSTED (1879 – 1947) [16]

zu einem geladenen Base-Molekül” [15]. Zum einen erkennt man, dass mit A und B keine Substanzen, sondern Moleküle oder Ionen gemeint sind. Zum anderen wird BRÖNSTED klar, “dass es den Molekülen gestattet ist, mit elektrischen Ladungen aufzutreten” – also Ionen zu bilden. Heute würden wir schreiben, dass ein Schwefelsäure-Molekül H_2SO_4 nach Abgabe eines Protons zum Hydrogensulfat-Ion HSO_4^- wird. Das Notieren dieser zusammengesetzten Ionen war damals noch unüblich – aber die neue Säure-Base-Definition fordert diese Ionenschreibweise geradezu heraus.

BRÖNSTED beschäftigt sich auch mit den “freien H^+ -Ionen”, die seiner Ansicht nach nicht in einer Lösung existieren. Er fordert deshalb, “dass das Säure-Molekül A nur dann ein Proton entbinden kann, wenn es gleichzeitig von einem Base-Molekül aufgenommen wird”:

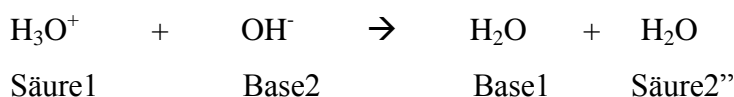


Aus dem Nichtexistieren eines Protons in Lösung folgt auch die Formulierung des Hydronium-Ions, des H_3O^+ -Ions:



Dazu schreibt BRÖNSTED: ”Wenn ein Proton von einem elektrisch neutralen Molekül zu einem anderen elektrisch neutralen Molekül überführt wird, so entstehen unzweifelhaft zwei Ionen entgegengesetzter Ladung”. Reagieren also H_2SO_4 -Moleküle mit H_2O -Molekülen, können sogar drei Ionenarten entstehen: H_3O^+ -Ionen, HSO_4^- -Ionen und SO_4^{2-} -Ionen.

Zur Neutralisationsreaktion äußert sich BRÖNSTED sehr modern: “Wenn Salzsäure ($H_3O^+ + Cl^-$) und Natriumhydroxid ($Na^+ + OH^-$) in wässriger Lösung gemischt werden, so ist die Bildung des Salzes $Na^+ + Cl^-$ ja nur ein rein mechanischer Mischungsvorgang..... der typische Neutralisationsvorgang starker Säuren und Basen ist also nicht die Salzbildung, die nachherige eigentliche Säure-Basen-Reaktion ist:



BRÖNSTED hat also bereits 1927 die Bildung der Wasser-Moleküle in den Vordergrund gestellt, während so manches Curriculum heute immer noch mit der “Salzbildung” bei der Neutralisation argumentiert. Er hat auch durchgängig die Moleküle und Ionen als Säure- und Base-Teilchen angesehen – fortschrittlicher als mancher Chemielehrer oder Dozent einhundert Jahre später.

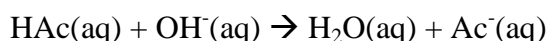
22.4 Chemiedidaktische Relevanz der neuen Säure-Base-Theorien

Die ARRHENIUS-Theorie wird im Unterricht gern zugrunde gelegt, aber nicht angemessen aufgrund der Dissoziation beschrieben, sondern falsch mit dem Protonenübergang, umgekehrt wird beim Referieren der BRÖNSTED-Theorie nicht von der Protolyse gesprochen, sondern von der Dissoziation: „Salzsäure liegt in dissoziierter Form vor, starke Säuren dissoziieren vollständig in Lösung, Salzsäure dissoziiert vollständig, Essigsäure nicht, schwache Säuren sind durch das Verhältnis dissoziierter und undissoziierter Teilchen gekennzeichnet“ [3]. Es werden die Begriffe beider Theorien vermischt ohne den historischen

Weg der Begriffsgenese verstanden zu haben. Auch der Begriff „Ampholyt“ nach BRÖNSTED wird oft falsch verwendet: „Wasser ist ein Ampholyt, es kann sowohl als Säure als auch als Base reagieren“ (anstatt das H_2O -Molekül als Ampholyt zu kennzeichnen), die Autoprotolyse des „Wassers“ wird angeführt (und nicht die der H_2O -Moleküle), „die Konzentration des Wassers beträgt 55 mol/L“ wird berechnet (anstelle der Konzentration von 55 mol H_2O -Moleküle pro 1 L Wasser). Auch Bemerkungen wie „Salzsäure gibt ein Proton ab, Citronensäure kann bis zu drei Protonen abgeben“ sind problematisch: in Salzsäure sind es die H_3O^+ (aq)-Ionen, die ein Proton abgeben können, ein Citronensäure-Molekül H_3Cit kann maximal drei Protonen abgeben. Schwefelsäure ist didaktisch ganz schwierig zu vermitteln: in reiner Schwefelsäure sind die H_2SO_4 -Moleküle die Protonendonatoren, in halbkonzentrierter Säure die HSO_4^- (aq)-Ionen und H_3O^+ (aq)-Ionen, in verdünnter Schwefelsäure nur die H_3O^+ (aq)-Ionen – wie in jeder verdünnten Lösung starker Säuren.

Bei der *Neutralisation* schreiben die Studierenden gern „Säure und Base liegen im Gleichgewicht vor“ – als seien nach dem Zusammengeben Säure und Base in äquivalenten Mengen noch vorhanden. Es wird auch häufig die „Salzbildung“ als Kriterium für eine Neutralisationsreaktion angegeben, obwohl bis auf den Fall des ausfallenden Bariumsulfats meistens eine Salzlösung übrig bleibt und das Entstehen der H_2O -Moleküle die Neutralisation bestimmt. Notiert der Student oder die Studentin das Ergebnis der Neutralisationsreaktion mit „ $\text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O}$ “, so sind gedanklich oftmals „ NaCl -Moleküle“ gemeint [3].

Bei der Neutralisation von Essigsäure-Lösung wird die Reaktion der H_3O^+ (aq)-Ionen in den Vordergrund gestellt, und die Reaktion der Essigsäure-Moleküle ignoriert. Da bei einem Protolysegrad von 1 % die Essigsäure-Moleküle und Ionen im Zahlenverhältnis 99 : 1 vorliegen, reagieren vorzüglich die Essigsäure-Moleküle bei der Neutralisation:



Die *Stärke von Säuren* wird gern mit einem pH-Wert gekennzeichnet: „schwache Säuren haben einen pH-Wert von 3 und höher“ [3]. Es wird übersehen, dass jede Lösung einer starken Säure auf den „pH-Wert 3 und höher“ verdünnt werden kann, dass das Protolyse-Gleichgewicht und der Protolysegrad die Parameter für schwache Säuren sind.

22.4.1 Fehlvorstellungen zum Ionenbegriff

Aufgrund der Theorie der Wertigkeiten von KEKULÉ aus dem Jahr 1865 und der Postulierung vieler zutreffender Molekülstrukturen (siehe Kap. 20) sind in der gesamten wissenschaftlichen Welt zunächst Molekülvorstellungen auch von Substanzen beschrieben worden, die sich später als Ionenverbindungen herausstellten.

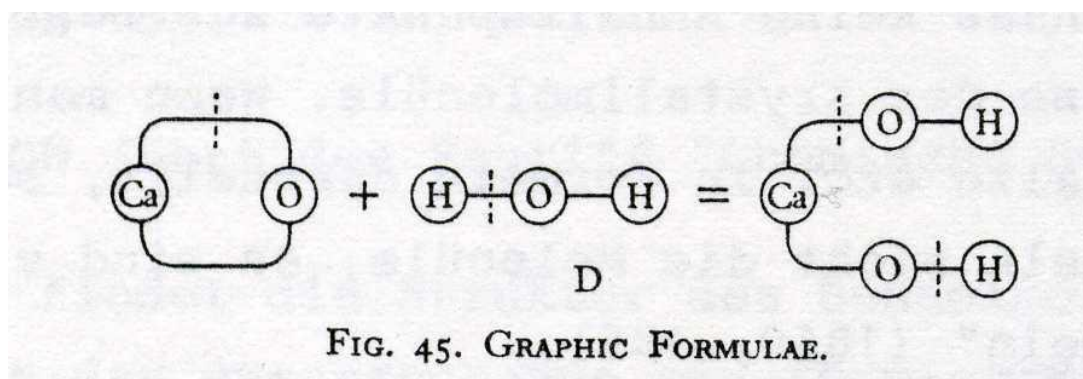
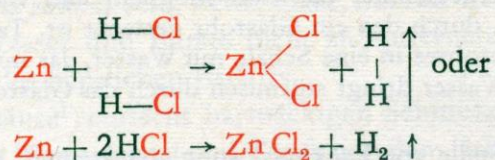


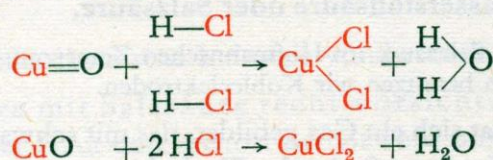
Abb. 22.3: Struktursymbole von Crum Brown aus dem Jahr 1869 [17]

Kommt z. B. Salzsäure mit Zink in Berührung, **dann tritt das Metall an die Stelle von H, und H wird frei.** Weil aber Zn zweiwertig, Cl dagegen nur einwertig ist, so müssen wir in der Gleichung zu einem Molekül Zn zwei Moleküle HCl addieren.



Metall + Säure → Salz + Wasserstoff ↑

Wenn die Säure ein Oxyd auflöst, so verbindet sich der Sauerstoff des Oxydes mit dem H der Säure zu Wasser; gleichzeitig entsteht aus dem Rest der Säure und dem Metall das entsprechende Chlorid:



Metalloxyd + Säure → Salz + Wasser

Abb. 22.4: Molekülsymbole für „Salzmoleküle“ in Schulbüchern von 1960 [18]

Mit der neuen Valenzlehre war es zu verlockend, alle Substanzen und deren Zusammensetzung zu beschreiben. Vor allem der Engländer CRUM BROWN [17] übertrug in den 80er Jahren die Bindigkeiten der Atome auch auf Metall-Atome und beschrieb beispielsweise die Substanzen Calciumoxid und Calciumhydroxid mit „Molekülsymbolen wie $\text{Ca}=\text{O}$ oder $\text{H}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{H}$ “ (siehe Abb. 22.3).

Die Fachwelt der damaligen Zeit freute sich über diese anschaulichen Symbole und arbeitete fortan auch in den Jahren nach der Entdeckung des Ionenbegriffs damit: es war bequemer, diese Molekülsymbole zu formulieren als die neuen Ionensymbole zu verwenden.

Noch in den 50er und 60er Jahren des 20. Jahrhunderts war in Schulbüchern zu beobachten, dass Molekülsymbole für Salze oder Salzlösungen verwendet wurden (vgl. Abb. 22.4).

Auch aktuelle Erhebungen im 21. Jahrhundert weisen bei Schülern und Schülerinnen an Gymnasien aus, dass man sich eher Moleküle als Ionen für den Aufbau von Säuren, Basen und Salzen vorstellt. Beispielsweise wurden Jugendlichen der gymnasialen Oberstufe beteiligte Ionen in einer Kochsalzlösung durch Ionensymbole vorgegeben (vgl. Abb. 22.5 „vor dem Verdampfen“). Dann wurde danach gefragt, was mit den Ionen geschieht, wenn das Wasser aus der Lösung verdampft wird [3].

Neben einigen richtigen Antworten, die die Kristallisation von Natriumchlorid sachgemäß mit den Ionen wiedergegeben hatten, musste ein hoher Prozentsatz von Antworten festgestellt werden, die vom paarweise Zusammengehen der Ionen und von NaCl-Molekülen im festen Salzkristall ausgehen (vgl. Abb. 22.5).

In einer weiteren Befragung an Gymnasien in Klassenstufen, in denen der Ionenbegriff behandelt worden ist, wurde das Etikett einer „Bonaqua“-Mineralwasserflasche vorgestellt mit der Aufschrift: „Enthält Calciumchlorid, Magnesium-chlorid, Natriumchlorid, Natriumhydrogencarbonat und Kohlensäure“ [3]. Neben anderen Aufgaben wurden die Jugendlichen um die Zeichnung ihrer Modellvorstellung von den kleinsten Teilchen in einer Probe des Mineralwassers gebeten (siehe Abb. 22.6).

Kristallisation von Kochsalz aus der Lösung

2

4. Eine Natriumchloridlösung enthält Na^+ -Ionen und Cl^- -Ionen. Verdampft das Wasser, so bilden sich weiße Natriumchloridkristalle.

a) Zeichnen Sie Ihre Teilchenvorstellung auf, b) kreuzen Sie an.

a)

Na^+
 Cl^-
 Na^+
 Cl^-
 Na^+
 Cl^-
 Na^+
 Cl^-

---->

NaCl
 Na^+Cl^-
 NaCl

---->

NaCl
 NaCl
 NaCl

vor d. Verdampfen
während
nach d. Verdampfen

- b) Die Lösung ist "neutral": ☒ ja, ☒ nein
 Der Kristall ist "neutral": ☒ ja, ☐ nein

Begründen Sie:

*zunächst
sind die Teilchen in der
Lösung frei und geladen.
In der Verdampfung gleichen sich die L.
aus.*

Abb. 22.5: Modellvorstellungen vom Verdampfen des Wassers einer Kochsalzlösung [3]

Diese Aufgabe sollte prüfen, inwieweit der Ionenbegriff vorliegt und in Form der Ionensymbole verwendet wird. Nur ein kleiner Prozentsatz kreuzte die Auswahlantworten richtig an und zeichnete ein angemessenes Modell mit Hilfe des Ionenbegriffs. Überwiegend wurden Molekülsymbole wie NaCl oder Na-Cl, CaCl₂ oder Cl-Ca-Cl, MgCl₂ oder Cl-Mg-Cl als Modelle angeboten (vgl. Abb. 22.6).

Der Besucher VIKTOR DAVYDOW aus St. Petersburg konnte das nicht glauben, da in Russland alle Schüler in der Klassenstufe 8 bereits das differenzierte Atommodell mit Atomkern und differenzierter Atomhülle kennen lernen. Er übersetzte den Fragebogen in die russische Sprache und befragte Jugendliche der Klassenstufen 9 und 10. Das Ergebnis musste ihn überraschen (vgl. Abb. 22.7): auch hier formulierten die Jugendlichen eher Molekülsymbole als Ionensymbole oder beide Symbolarten zugleich.

Es scheint nicht nur in Deutschland oder Russland so zu sein, dass sich Jugendliche eher an Molekülsymbole erinnern und sie anwenden – auf der ganzen Welt scheinen Ionensymbole weniger bekannt zu sein als Molekülsymbole.

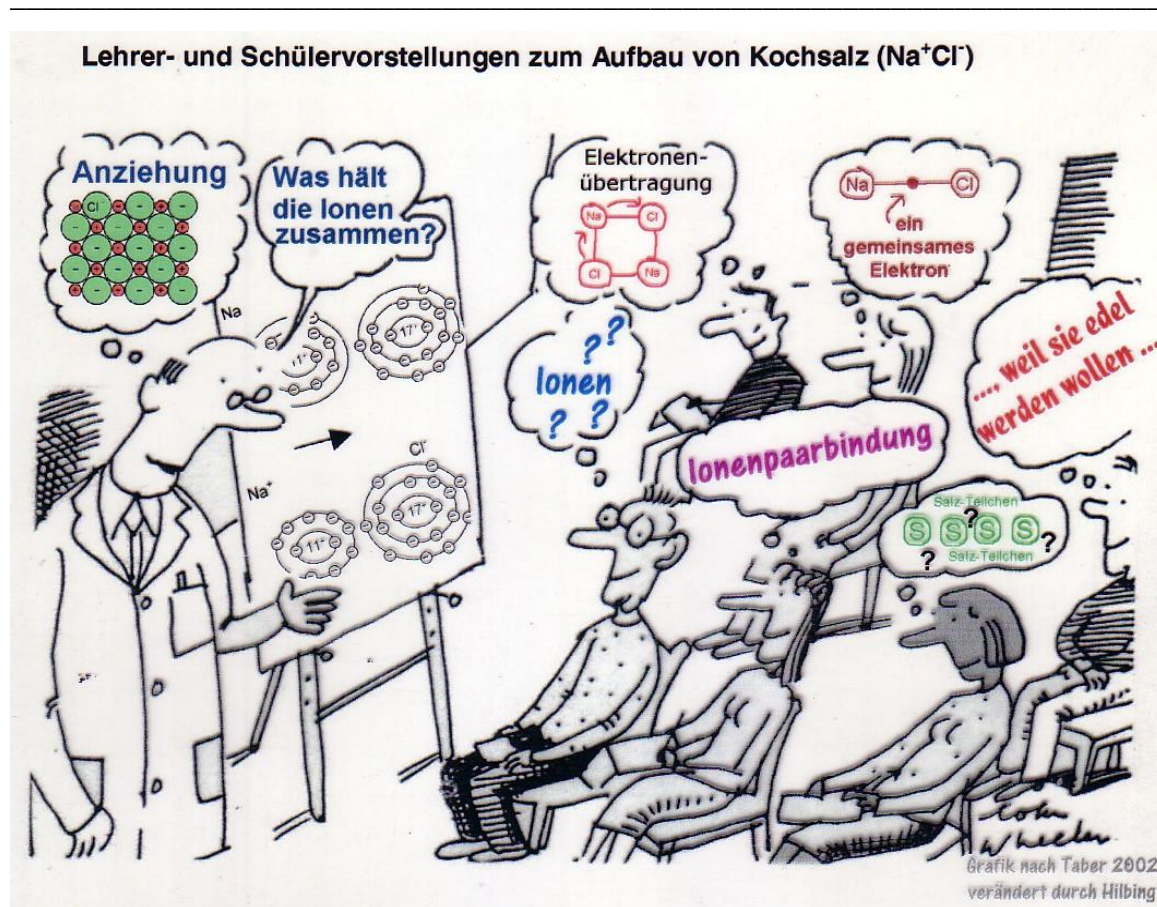


Abb. 22.8: Zusammenfassung der Fehlvorstellungen zum Aufbau von Kochsalz [20]

Weitere neue Untersuchungen sowohl von KEITH TABER in England [19] als auch von CLAUS HILBING in Deutschland [20] zeigten, dass oftmals durch Reaktion der Elemente zu entsprechenden Salzen erst die *Bildung* der Ionen aus Atomen vermittelt wird, um dann im zweiten Schritt die *Ionenbindung* zu behandeln. Somit differenzierten die Lernenden nicht ausreichend die *Ionenbildung* und die *Ionenbindung* voneinander, sprechen bei der Ionenbindung von „gemeinsamen Elektronen, von der Ionenpaarbindung, von momentan übergehenden Elektronen oder von der Bildung der Edelgaskonfiguration“ [20]. HILBING fasste diese „hausgemachten“ – also in der Schule erworbenen – Fehlvorstellungen durch ein Cartoon zusammen (siehe Abb. 22.8). Er schlug weiterhin vor, die Ionen bereits mit den Atomen und Molekülen des Daltonschen Atommodell einzuführen, um bereits an dieser Stelle die *Ionenbindung* zu behandeln. Die *Ionenbildung* ist erst später zu unterrichten, wenn der differenzierte Atombau den Schülern bekannt ist (siehe auch späteren Text dieses Kapitels).

22.4.2 Eine angemessene Einführung des Ionenbegriffs

Es bleibt die Frage, welcher Weg nachhaltig genug ist, um den Ionenbegriff erfolgreich im Chemieunterricht zu vermitteln. Bisher empfehlen Richtlinien und Schulbücher, den Ionenbegriff bei der Erarbeitung des differenzierten Atommodells einzuführen und die Bildung von Ionen aus Atomen zu formulieren. ARRHENIUS hatte den Ionenbegriff durch die zusammenfassende Diskussion der elektrischen Leitfähigkeiten von Elektrolytlösungen, ihrer besonders hohen osmotischen Drucke und der spezifischen Gefrierpunktserniedrigungen (GPE) gefunden – ohne Kenntnisse von einem differenzierten Atommodell. Er konnte keine Elektronen oder Elektronenübertragungsreaktionen kennen, weil das Elektron erst 1896 beschrieben worden ist. Sollte es auch möglich sein, das Ion im Chemieunterricht ohne Elektronenübertragungen bei Redoxreaktionen einzuführen, *Ionenbindung* und *Ionenbildung* dadurch nicht zu vermischen? Sollte es möglich sein, den historisch-problemorientierten Unterricht nach JANSEN [21] zu realisieren?

Von den genannten drei Phänomenen, die ARRHENIUS zugrunde lagen, ist die Leitfähigkeit, insbesondere die Äquivalentleitfähigkeit und Grenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung für Lernende schwer zu vermitteln. Auch das Verständnis für Vorgänge in einer Pfefferschen Zelle und für osmotische Drucke erfordert einen spezifischen fachlichen Vorbereitungsunterricht, der meist auch im Fach Biologie eine große Rolle spielt.

Der für Lernende am besten nachvollziehbare Weg scheint die Messung von Gefrier-temperaturen und deren Vergleich zu sein. Vielleicht ist aus dem Alltag bekannt, dass Ozeanwasser erst unter dem Gefrierpunkt reinen Wassers von 0 °C gefriert: zwischen –1 °C

und $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ bilden sich Eiskristalle und die Salzlösung des Ozeans wird konzentrierter, die Ionen in der Salzlösung verhindern offensichtlich ein Gefrieren bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Auch Mineralwasser gefriert im Gefrierfach des Kühlschranks unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$: die Gefriertemperaturen lassen sich mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung einfach zeigen.

Liegt der Molbegriff im Unterricht vor, dann kann man nun die Idee von ARRHENIUS nachvollziehen. Testet man etwa Lösungen, die in 1000 g Wasser 1 mol Ethanol- oder Glucose-Moleküle enthalten (die Zahl der Lösungsmittel-Moleküle wird für alle weiteren Vergleichsmessungen konstant gehalten, man kann deshalb leider keine üblichen Masslösungen nehmen), so stellt man erstaunt fest, dass derselbe GPE-Wert $\Delta t = 1,86\text{ K}$ oder die molare Gefrierpunktserniedrigung [22] resultiert – gleichgültig ob es Ethanol-Moleküle oder Glucose-Moleküle sind: Eiskristalle fallen bei $-1,86\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus.

Prüft man Lösungen, die 2 mol Moleküle in 1000 g Wasser enthalten, so misst man den doppelten Wert: $\Delta t = 3,72\text{ K}$. Es bestätigt sich, dass es lediglich auf die Anzahl der Moleküle ankommt – und nicht auf die Art, Größe oder Masse der Moleküle.



Abb. 22.9: Beginn der Kristallisation bei $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (in einer Trockeneis-Ethanol-Kältemischung)
(Foto: Ulrike Henkel, Universität Münster)

Jetzt kommt der wichtigste Gedankengang: Es werden Lösungen verwendet, die jeweils 1 mol Natriumchlorid bzw. 1 mol Calciumchlorid in jeweils 1000 g Wasser enthalten. Da in beiden Fällen 1 mol Substanz gelöst worden ist, nimmt man zunächst an, dass für beide Lösungen der gleiche GPE-Wert $\Delta t \approx 2 \text{ K}$ gelten sollte. Zur Überraschung misst man aber die Werte $\Delta t \approx 4 \text{ K}$ bzw. $\Delta t \approx 6 \text{ K}$ (mit genauen Thermometern 3,72 K bzw. 5,58 K).

Die Auswertung dieser Messungen führt – nach heftigen Diskussionen der Schüler und Schülerinnen – zu dem Schluss, dass die NaCl-Lösung 2 mol an Teilchen besitzen muss, die CaCl₂-Lösung gar 3 mol Teilchen. Die Lehrperson bietet dann die Interpretation des Problems an, wie sie auch ARRHENIUS im Jahre 1887 kreiert hat:

In der NaCl-Lösung liegen 2 mol Ionen vor: 1 mol Na⁺-Ionen und 1 mol Cl⁻-Ionen

In der CaCl₂-Lösung liegen 3 mol Ionen vor: 1 mol Ca²⁺-Ionen und 2 mol Cl⁻-Ionen

Experimentelle Durchführung [22]. Man bereitet insgesamt vier Lösungen vor: zwei Glucose-Lösungen (1 mol/1000g Wasser, 2 mol/1000 g Wasser), Natriumchlorid-Lösung (1 mol/1000 g Wasser), Calciumchlorid-Lösung (1 mol/1000 g Wasser). Eine Kältemischung ist herzustellen, etwa wie üblich aus Eis und Kochsalz. Um hinein sehen zu können und ein sinnvolles Foto zu machen (vgl. Abb. 22.9), wird Trockeneis (-78 °C) in Ethanol gegeben und gewartet, bis dessen Temperatur auf etwa -20 °C abgesunken ist. Darin werden jeweils Proben der vorbereiteten Lösungen abgekühlt. Das Foto (Abb. 22.9) zeigt auf der linken Seite das Sublimieren von Trockeneis in Ethanol, auf der rechten Seite ein Probenglas mit Calciumchlorid-Lösung, für die -6 °C gemessen wird.

Beobachtungen: Die beiden Glucose-Lösungen beginnen bei -2 °C und bei -4 °C zu gefrieren, die Natriumchlorid-Lösung bei -4 °C, die Calciumchlorid-Lösung bei -6 °C.

Erklärung: Die Lösung von 1 mol Glucose-Moleküle in 1000 g Wasser zeigt die Gefriertemperatur von -2 °C. Verdoppelt man die Anzahl der Moleküle in der gleichen Wassermasse, so sinkt die Gefriertemperatur auf den doppelten Wert, auf -4 °C.

Wenn die Natriumchlorid-Lösung wie die konzentriertere Glucose-Lösung auch bei -4 °C gefriert, muss sie ebenfalls die Konzentration von 2 mol Teilchen aufweisen. In dieser Lösung liegen demnach 2 mol Ionen voneinander getrennt vor:

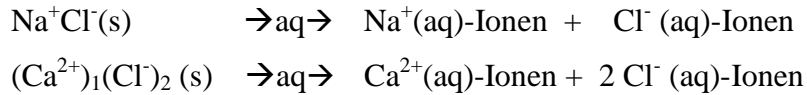
1 mol Na⁺-Ionen und 1 mol Cl⁻-Ionen.

Bestätigt wird die Interpretation durch den Messwert der Calciumchlorid-Lösung: die hergestellte Ausgangslösung muss 3 mol Ionen enthalten:

1 mol Ca²⁺-Ionen und 2 mol Cl⁻-Ionen.

Mit der Idee von ARRHENIUS formuliert man: Natriumchlorid dissoziiert in der wässrigen Lösung in Na⁺-Ionen und Cl⁻-Ionen im Zahlenverhältnis 1 : 1, Calciumchlorid

dissoziiert in Ca^{2+} -Ionen und Cl^- -Ionen im Zahlenverhältnis 1 : 2. Es ist zu vermitteln, dass auch im festen NaCl-Kristall und im festen CaCl_2 -Kristall die Ionen in einem Ionenverband oder Ionengitter existieren – ARRHENIUS konnte das 1887 noch nicht postulieren! Mit den heute üblichen (aq)-Symbolen lassen sich somit folgende Reaktionsgleichungen formulieren:



Räumliche Modelle des NaCl-Kristalls können als Raumgitter oder Kugelpackung gebaut werden (vgl. Abb. 22.10): das Raumgitter zeigt die räumliche Anordnung der Ionen an, Kugelpackung (b) und Elementarzelle (c) zusätzlich das Größenverhältnis der Ionen.

Zählt man in diesen Modellen die Kugeln ab, so gelangt man zum Zahlenverhältnis 14 : 13 – will man das zutreffende Zahlenverhältnis der Ionen von 1 : 1 demonstrieren, so ist die Elementarzelle vorteilhaft [23]. Auch zweidimensionale Modellvorstellungen können helfen, bei den Lernenden anschauliche Mentale Modelle aufzubauen (vgl. Abb. 22.11).

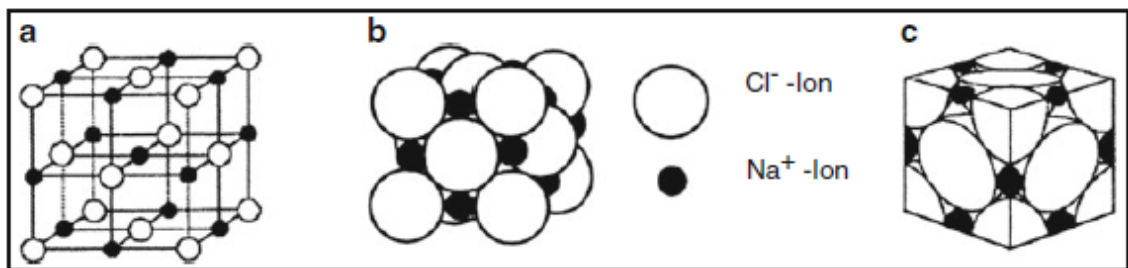


Abb. 22.10: 3-D Modellvorstellungen vom NaCl-Kristall: Raumgitter (a), Kugelpackung (b), Elementarzelle (c: sie enthält $8/8 + 6/2 = 4$ große Kugeln, $12/4 + 1 = 4$ kleine Kugeln)

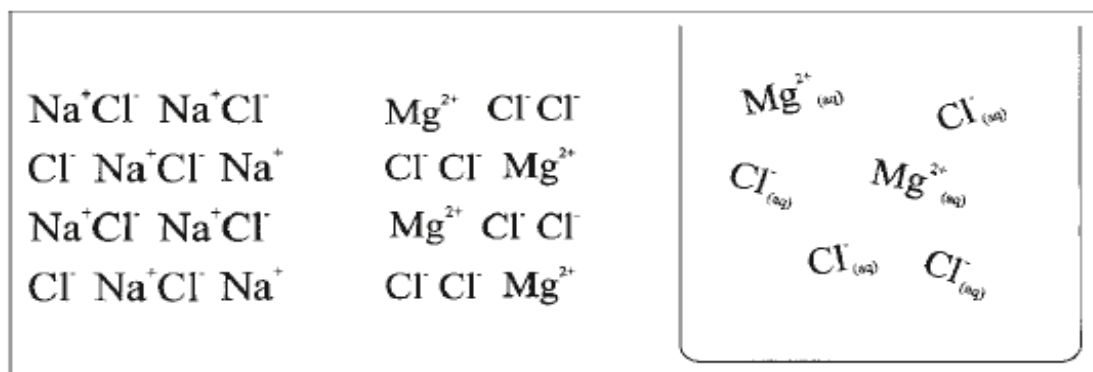


Abb. 22.11: 2-D Modellvorstellungen für feste Salzkristalle und Salzlösungen

Vertiefung. Man kann die elektrische Leitfähigkeit der drei Lösungen prüfen. Da sie für die üblichen Leitfähigkeitsgeräte zu konzentriert sind, werden die hergestellten Ausgangslösungen einmal 1 : 10 verdünnt, ein anderes Mal 1 : 100. Die Glucose-Lösungen zeigen keine Leitfähigkeit, die Salzlösungen bei Zimmertemperatur folgende Messwerte:

NaCl-Lösung: 1 : 10 verdünnt – 12,1 mS, 1 : 100 verdünnt – 1,5 mS

CaCl₂-Lösung: 1 : 10 verdünnt – 14,1 mS, 1 : 100 verdünnt – 1,9 mS

Die Messwerte weisen zum einen aus, dass bei einer Verdünnung die elektrische Leitfähigkeit der Salzlösungen abnimmt: die Konzentration der Ionen wird kleiner. Zum anderen zeigen sie, dass die Calciumchlorid-Lösung jeweils eine höhere Leitfähigkeit hervorbringt als die Natriumchlorid-Lösung: erstere Lösung weist in beiden Fällen eine höhere Konzentration der frei beweglichen Ionen aus.

Der weitere Chemieunterricht zum Ionenbegriff. Ist das Ion erst einmal eingeführt und kennen die Schülerinnen und Schüler das Na⁺-Ion, das Ca²⁺-Ion und das Cl⁻-Ion, so können weitere Salze behandelt und deren Aufbau durch Ionen beschrieben werden. Verknüpft man etwa Mg²⁺-Ionen und Br⁻-Ionen, so benötigt man wegen des Ausgleichs der elektrischen Ladungen die Ionen im Zahlenverhältnis 1 : 2, es entsteht das Ionengitter des Magnesiumbromid-Kristalls mit dem Symbol (Mg²⁺)₁(Br⁻)₂ (s). Kombiniert man Al³⁺-Ionen und O²⁻-Ionen, so gelangt man zum Ionengitter des Aluminiumoxid-Kristalls mit dem Symbol (Al³⁺)₂(O²⁻)₃ (s) oder vereinfacht Al₂O₃.

Man findet also durch das Wissen um die Ladungszahlen der Ionen leicht alle Formeln der üblichen salzartigen Verbindungen und stellt sich gleichzeitig den Aufbau aus Ionen vor. Es sollten deshalb anfangs möglichst die Ionenverhältnissymbole wie (Mg²⁺)₁(Br⁻)₂ oder (Al³⁺)₂(O²⁻)₃ formuliert werden – nur die Symbole MgBr₂ oder Al₂O₃ können zu Fehlvorstellungen von Molekülen wie Br-Mg-Br führen.

Um eine Übersicht über die wichtigsten Ionenarten zu erhalten, kann man den Lernenden ein Periodensystem der „Grundbausteine der Materie“ an die Hand geben, das nicht nur die Modelle von Atomen mit Kreissymbolen enthält, sondern auch Kreismodelle wichtiger Ionen mit Angabe der jeweiligen Ladungszahl (vgl. Abb. 22.12). RÖLLEKE und SEEBERGER bieten mehrere Farbdarstellungen dieses Periodensystems an: www.chemisch-denken.de. Druckt man eine Farbdarstellung im Posterformat aus, dann kann man ein solches Periodensystem auch für alle Zeiten im Unterrichtsraum aufhängen und es als ständige Information für die Lernenden anbieten – auch für Partnerarbeit oder Klausuren.

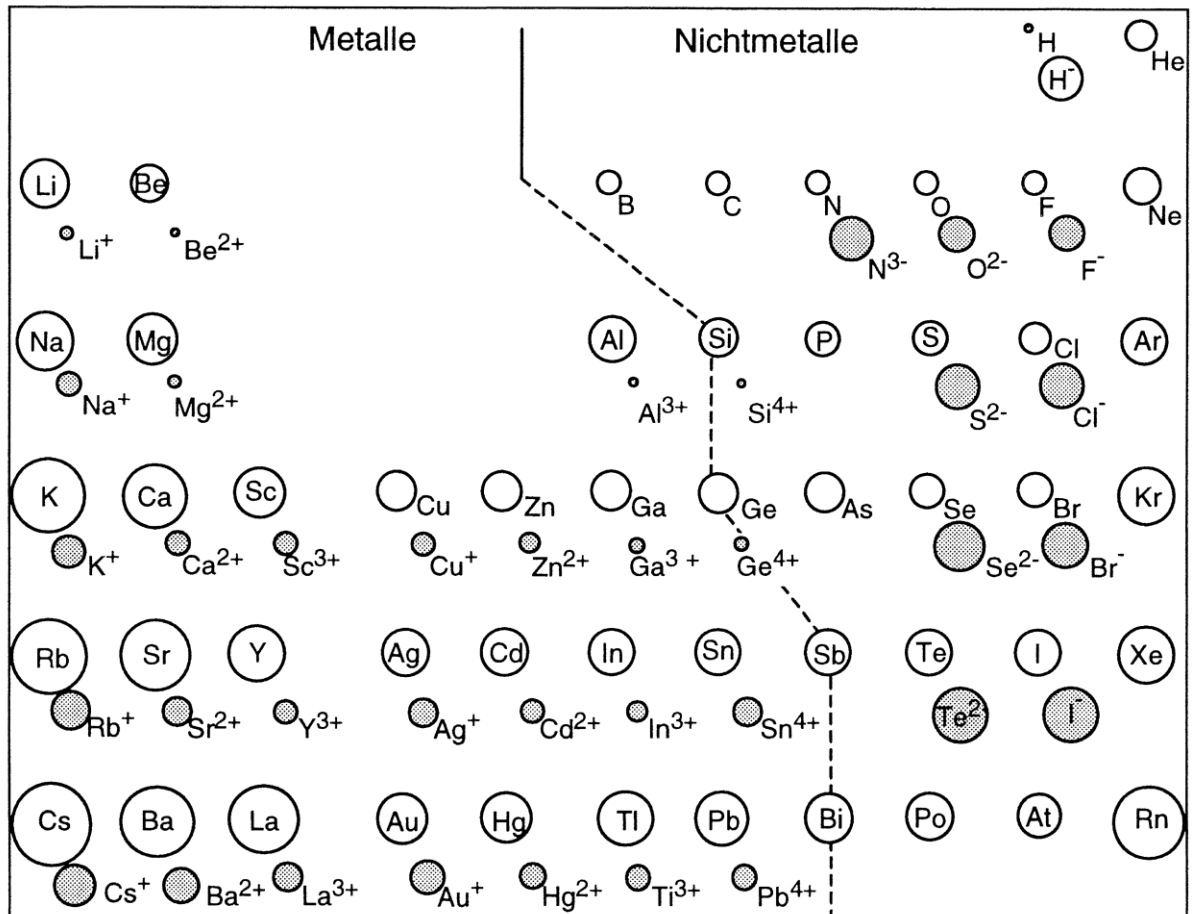


Abb. 22.12: Atome und Ionen als Grundbausteine der Materie, PSE-Ausschnitt [23]

(Andere farbige Darstellungen des PSE siehe auch www.chemisch-denken.de)

Mit drei Kombinationsregeln [23] kann man nun gedanklich die wichtigen drei Verbindungsklassen aufbauen, die die Lernenden im Chemieunterricht kennen sollten:

1. Metall-Atome „links und links im PSE“ kombiniert, führen zu reinen Metallkristallen oder zu Legierungen (siehe Beispiele wie CuAu oder Cu_3Au in [23]).
2. Nichtmetall-Atome „rechts und rechts im PSE“ führen zu vielen Molekülen wie H_2 , O_2 , N_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 und den anderen Molekülen der Organischen Chemie.
3. Ionen „links und rechts im PSE“ führen zu den Salzkristallen wie NaCl, KBr, MgO, CaCl_2 , Al_2O_3 und andere (s.o.).

Soll die Struktur der Atom- oder Ionenverbände unterrichtet werden, so sind für die Modelle der Metall- und Salzkristalle geeignete Kugelpackungen oder Raumgitter zu bauen (siehe Abb. 10), für Molekülmodelle reichen übliche Molekülbaukästen aus (siehe [23]). Ohne die räumlichen Strukturen zu demonstrieren, können auch zweidimensionale Zeichnungen helfen, eine ausreichende Modellvorstellung vom Aufbau der Salzkristalle und Salzlösungen zu entwickeln (vgl. Abb. 22.11).

22.4.3 Chemiedidaktische Relevanz des Säure-Base-Begriffs nach BRÖNSTED

Die ARRHENIUS-Definition der Säuren und Basen geht von Substanzen aus: Lösungen sind sauer, wenn sie $\text{H}^+(\text{aq})$ -Ionen enthalten, Lösungen reagieren alkalisch, wenn $\text{OH}^-(\text{aq})$ -Ionen vorhanden sind. BRÖNSTED hatte als erster den genialen Gedanken, bestimmte Moleküle oder Ionen als Säure- oder Base-Teilchen zu definieren, die entweder Protonen (H^+ - Ionen) abgeben oder aufnehmen können. Lernende vermischen beide Definitionen gern, und es ist im Chemieunterricht nicht einfach, konsequent mit der BRÖNSTED-Definition zu argumentieren. Einige experimentelle Beispiele sollen zu dieser Argumentation hinführen.

Ein Weg zur experimentellen Reflexion der wichtigen Unterscheidung von HCl-Molekülen im Chlorwasserstoff-Gas und $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ -Ionen als Säure-Teilchen in der Salzsäure-Lösung bietet das klassische Experiment der Schwefelsäure-Natriumchlorid-Reaktion: Reine Schwefelsäure wird aus dem Tropftrichter einer Gasentwicklungsapparatur auf festes Natriumchlorid getropft und das gebildete Chlorwasserstoff-Gas im Kolbenprober oder im Standzylinder aufbewahrt. Aus dem Kolbenprober kann es auf die Oberfläche von Leitungswasser in einer Glaswanne geleitet werden, das mit Universalindikator versehen ist (dadurch grün gefärbt ist!) und mit angeschlossenem Leitfähigkeitsprüfer geprüft werden: die Farbe des Indikators schlägt nach rot um, der Prüfer zeigt den Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit. Bei beiden Reaktionen sind mehrere Brönsted-Säuren und Basen beteiligt, die zum besseren Verständnis zunächst mit Molekülmodellen veranschaulicht werden (Abb. 22.13).

Danach können die Reaktionsgleichungen als Verkürzungen der Modelle dienen:

Schwefelsäure(l) + Natriumchlorid(s) \rightarrow Chlorwasserstoff(g) + Natriumhydrogensulfat(s)

H_2SO_4 -Molekül + Cl^- -Ion \rightarrow HCl-Molekül + HSO_4^- -Ion

Säure1 Base2 \rightarrow Säure2 Base1

Chlorwasserstoff (g) + Wasser(l) \rightarrow Salzsäure(aq)

HCl-Molekül + H_2O -Molekül \rightarrow $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ -Ion + $\text{Cl}^-(\text{aq})$ -Ion

Säure1 Base2 \rightarrow Säure2 Base1

Nach Kennzeichnung der beteiligten Moleküle und Ionen als Säure-Teilchen und Base-Teilchen kann neben der Abbildung 22.13 auch ein Becherglasmodell zur weiteren Anschauung dienen. Es werden diesbezüglich Modellvorstellungen von verdünnter Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure-Lösung und verdünnter Natronlauge in Form der Becherglasmodelle erarbeitet (Abb. 22.14).



Abb. 22.13: Veranschaulichung zweier Säure-Base-Reaktionen mit Molekülmodellen (Foto: Ulrike Henkel, Universität Münster)

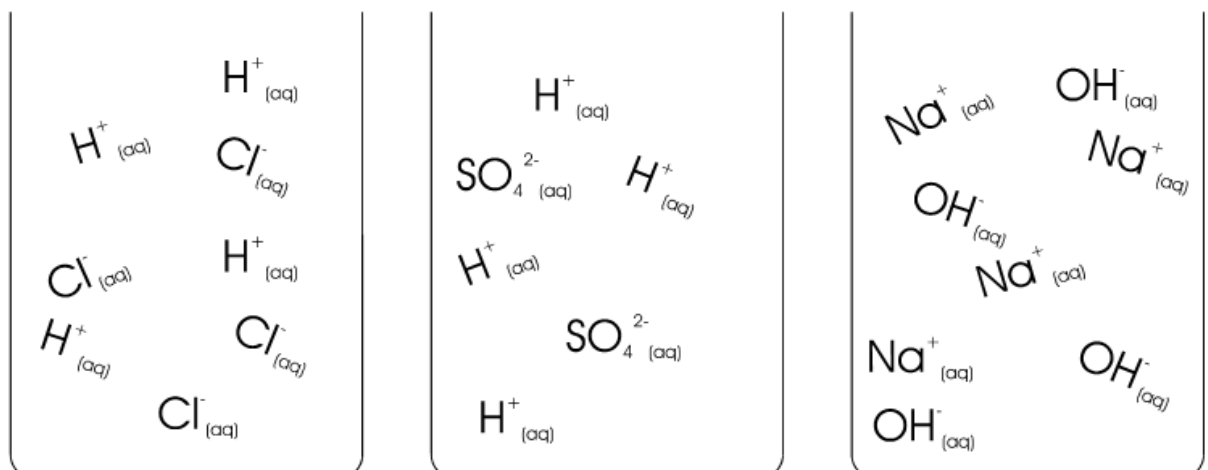


Abb. 22.14: Becherglasmodelle für eine Salzsäure-, Schwefelsäure-, Natriumhydroxid-Lösung

Es ist festzuhalten, dass sowohl in Salzsäure- als auch in Schwefelsäure-Lösung das $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ -Ion das Säure-Teilchen ist, in Natronlauge das $\text{OH}^-(\text{aq})$ -Ion das Base-Teilchen. Die (aq)-Symbole verhelfen den Lernenden zu der Vorstellung, dass bei hydratisierten Ionen die Ladung soweit abgeschirmt ist, dass sie sich frei in der Lösung bewegen und sich nicht aufgrund von Anziehungskräften zum Ionengitter verknüpfen.

Weitere bekannte Reaktionen wie die Natriumhydroxid-Wasser-, die Ammoniak-Wasser- und die Ammoniak-Chlorwasserstoff-Reaktionen mögen folgen, um noch mehr Erfahrungen mit Säure-Base-Reaktionen zu sammeln. Die letztgenannte Reaktion zeigt speziell die Säure-Base-Reaktion ohne Beteiligung des Lösungsmittels Wasser:



Neutralisation. Nach Zusammengeben von Salzsäure und Natronlauge und dem Beobachten der exothermen Reaktion wird zunächst jeweils ein Becherglasmodell zu den beiden Lösungen erarbeitet (Abb. 22.14), ehe die Reaktion mit $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ -Ionen und $\text{OH}^-(\text{aq})$ -Ionen zu H_2O -Molekülen modelliert und formuliert wird (Abb. 22.15). Es wird absichtlich mit H_2O -Molekülen und nicht mit dem „Entstehen von Wasser“ argumentiert, um konsequent auf der submikroskopischen Ebene der kleinsten Teilchen zu bleiben.

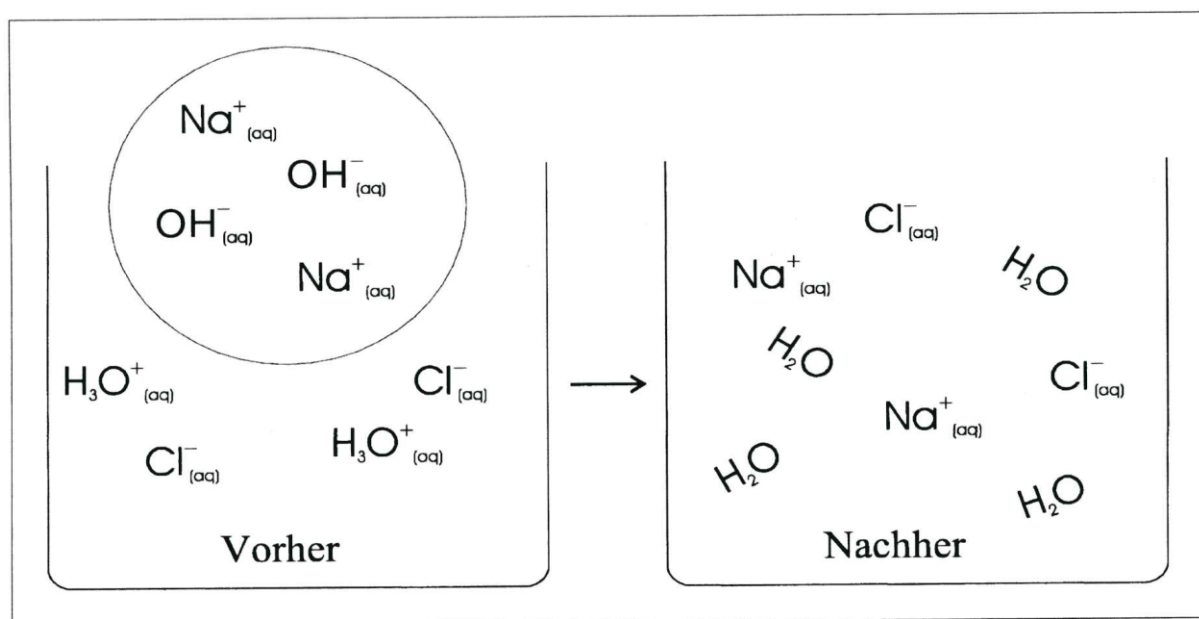
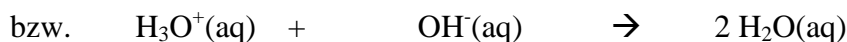
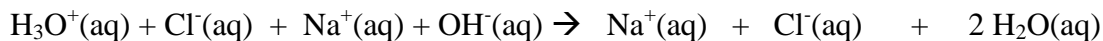


Abb. 22.15: Becherglasmodell für die Neutralisation von Salzsäure und Natronlauge

Auf der Ebene der Substanzen wird folgende Reaktionsgleichung in Worten notiert:



Danach ist das Becherglasmodell zu diskutieren (Abb. 22.15), schließlich die Kennzeichnung kleinster Teilchen im Reaktionssymbol zu reflektieren:



Insbesondere ist hervorzuheben, dass nicht die Anzahl der Ionen kleiner wird und die elektrische Leitfähigkeit deshalb absinkt, sondern dass bei dieser Neutralisation die $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ -Ionen durch $\text{Na}^+(\text{aq})$ -Ionen ersetzt werden: in Abb. 22.15 ist zu erkennen, dass im Modell vor der Neutralisation vier Ionen vorhanden sind, nach der Reaktion aber ebenfalls vier Ionen, dass ein Leitfähigkeitsprüfer die gute Leitfähigkeit der $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ -Ionen vorher anzeigt, und nach der Neutralisation den schwächeren Beitrag zur Leitfähigkeit der $\text{Na}^+(\text{aq})$ -Ionen.

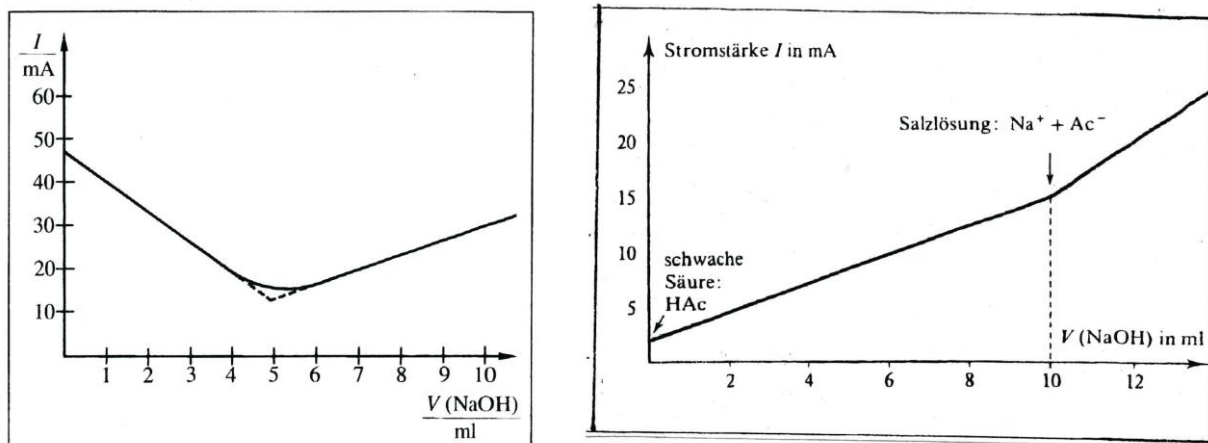


Abb. 22.16: Leitfähigkeiten bei der Neutralisation von 0,1-M Salzsäure und Essigsäure [24]

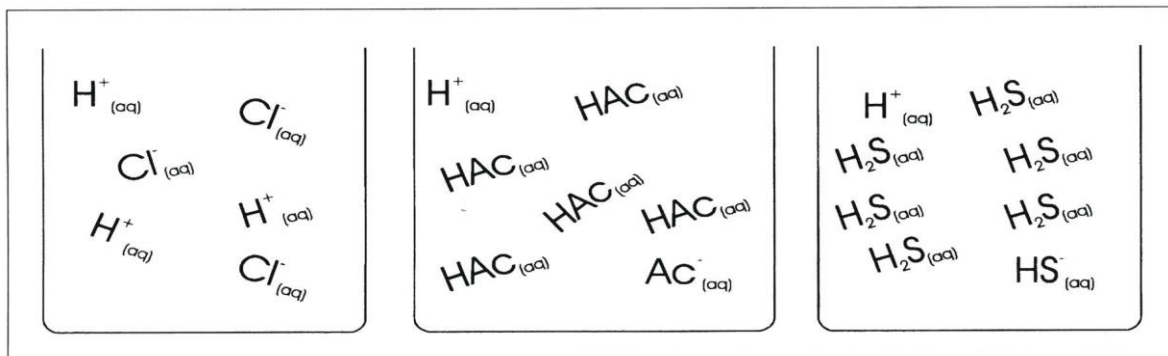


Abb. 22.17: Becherglasmodelle der starken Salzsäure und zweier Lösungen schwacher Säuren

Schwache Säuren. Prüft man die pH-Werte von 0,1-molarer Salzsäure und 0,1-molarer Essigsäure-Lösung, so erhält man die Werte 1 und 3: die Konzentrationen der $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ -Ionen unterscheiden sich um den Faktor 100. Nimmt man die Messwerte der elektrischen Leitfähigkeiten bei der Neutralisation beider Lösungen mit Natronlauge auf, so ergeben sich vollkommen unterschiedliche Graphen (Abb. 22.16).

Beide Beobachtungen sind nur dadurch zu erklären, dass bei der Essigsäure-Lösung ein Gleichgewicht zwischen Molekülen und Ionen vorliegt, das stark auf der Seite der Moleküle liegt: $\text{HAc}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Ac}^-(\text{aq})$.

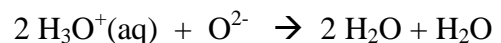
Zur Veranschaulichung der Existenz von Molekülen und Ionen in Lösungen schwacher Säuren sollen wieder Becherglasmodelle dienen (siehe Abb. 22.17). In der Diskussion der Becherglasmodelle ist zu klären, dass bei einem Protolysegrad von etwa 1 % für verdünnte Essigsäure-Lösung im Modell 99 HAc-Moleküle gekennzeichnet werden müssten, ehe 1 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ -Ion und 1 $\text{Ac}^-(\text{aq})$ -Ion zu symbolisieren sind. Für das Modell der Schwefelwasserstoff-Lösung müssten beim Protolysegrad von 0,1 % die Anzahl von 999

pK_S	Säure-Teilchen	korrespondierendes Base-Teilchen	pK_B
Vollständige Protonenabgabe	HClO_4	ClO_4^-	
	HI	I^-	
	HCl	Cl^-	
	H_2SO_4	HSO_4^-	
-1,74	H_3O^+	H_2O	15,74
-1,32	HNO_3	NO_3^-	15,32
1,92	HSO_4^-	SO_4^{2-}	12,08
2,13	H_3PO_4	H_2PO_4^-	11,87
2,22	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	11,78
3,14	HF	F^-	10,86
3,35	HNO_2	NO_2^-	10,65
3,75	HCOOH	HCOO^-	10,25
4,75	CH_3COOH	CH_3COO^-	9,25
4,85	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	9,15
6,52	$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{CO}_2$	HCO_3^-	7,48
6,92	H_2S	HS^-	7,08
7,00	HSO_3^-	SO_3^{2-}	7,00
7,20	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	6,80
9,25	NH_4^+	NH_3	4,75
9,40	HCN	CN^-	4,60
10,40	HCO_3^-	CO_3^{2-}	3,60
12,36	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	1,64
13,00	HS^-	S^{2-}	1,00
15,74	H_2O	OH^-	-1,74
Keine Protonenabgabe	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	
	NH_3	NH_2^-	
	OH^-	O^{2-}	
	H_2	H^-	
		Vollständige Protonenaufnahme	

Abb. 22.18: pK_S - und pK_B -Werte

H_2S -Molekülen pro $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ -Ion und $\text{HS}^-(\text{aq})$ -Ion veranschaulicht werden (siehe Abb. 22.17). Diese Becherglasmodelle helfen, die Begriffe Säure-Base-Gleichgewicht und Protolysegrad für Lernende zu veranschaulichen.

Vorhersage von Säure-Base-Reaktionen. Notiert man Symbole der starken Säuren in einer Tabelle links oben und die der starken Basen rechts unten (Abb. 22.18), so wird evident, dass Säure-Teilchen „links oben“ mit den Base-Teilchen „rechts unten“ vollständig reagieren. Beispielsweise setzen sich Metalloxide wie Calciumoxid sowohl mit verdünnten Säure-Lösungen als auch mit Wasser um:



Alle Säure- und Base-Teilchen in der Mitte der Tabelle bilden bei chemischen Reaktionen spezifische Gleichgewichte aus, die quantitativ nur mit den Gleichgewichtskonstanten zu erfassen sind – sehr anspruchsvolle Inhalte des Chemieunterrichts, die hier nicht mehr ausgeführt werden können!

22.5 Schluss

Gern zitiert man die Vorteile der Säure-Base-Theorie von BRÖNSTED, vermischt in der Argumentation dann allerdings Protolyse und Protolysegrad (BRÖNSTED) mit Dissoziation und Dissoziationsgrad (ARRHENIUS), spricht von Substanzen als Säuren und Basen anstelle von involvierten Molekülen oder Ionen („Schwefelsäure gibt zwei Protonen ab, Wasser ist ein Ampholyt“), oder nimmt die „Salzbildung“ als Kriterium für eine Neutralisation.

BRÖNSTED hat in seiner berühmten Grundgleichung $A \rightleftharpoons B + H^+$ mit den Symbolen A und B immer Moleküle oder Ionen angesprochen – und damit der Theorie den eigentlichen Sinn verliehen. So ist es für Lehre und Unterricht ebenfalls nur sinnvoll, Moleküle und Ionen zu benennen, die in Reaktionen als Protonendonatoren oder Akzeptoren fungieren, die als Ampholyte wirken können, die konjugierte Säure-Base-Paare sind.

Hilft man den Lernenden bei Säure-Base-Reaktionen jeweils die Teilchenart zu suchen, die ein oder zwei Protonen abgibt, und die andere Teilchenart, die Protonen aufnimmt, so verstehen sie die Chemie besser, als nach der Bruttogleichung zu fragen und vom „Einrichten der Gleichung aufgrund gleicher Atomzahlen links und rechts“ auszugehen. Notiert man zunächst die Reaktionsgleichung in Worten, und formuliert man unter die Worte die jeweiligen Formeln für die reagierenden Säure- und Base-Teilchen, so wird das Ionenverständnis und damit das Chemieverständnis optimal!

Die grundsätzliche Einführung des Ionenbegriffs ist in der Chemiedidaktik umstritten: viele Fachdidaktiker behaupten, sie sei nur nach Einführung des differenzierten Atommodells möglich, andere sagen, die Salze sind eine so wichtige Verbindungsklasse für den Anfangsunterricht, dass man sie von Anfang an mit den Ionen beschreiben sollte.

ARRHENIUS kannte weder das Atommodell noch den Elektronenbegriff und hat es trotzdem im Jahre 1887 geleistet, den Ionenbegriff für die Beschreibung wässriger Lösungen von Salzen einzuführen (den Salzkristall stellte er sich noch nicht aus Ionen aufgebaut vor). Vielleicht kann man an diesem Beispiel dem genialen Forscher folgen, und mit dem Atombegriff nach DALTON auch das Ion einführen, wie es im Text beschrieben ist. Aus unserer Erfahrung fragen die Schüler und Schülerinnen in einer Klasse 7 oder 8 nicht nach der Begründung, warum ein Natrium-Ion einfach positiv, aber das Calcium-Ion zweifach positiv

geladen ist: sie haben das Periodensystem der Atome und Ionen (vgl. Abb. 22.12) zur Verfügung, sehen die Ladungszahlen einfach nach und kombinieren damit die Verhältnisformeln für die Ionengitter der Salze oder für die Salzlösungen. STREHLE [25] und RÖLLEKE [26] konnten dieses Verständnis in der Klassenstufe 8 empirisch nachweisen.

Es wäre damit möglich, nicht nur die „Atome und Ionen als Grundbausteine aller Materie“ für die Lernenden deutlich zu machen. Es wäre auch endlich soweit, ihnen beim Thema Salze im Anfangsunterricht den Aufbau dieser Substanzklasse wissenschaftlich zutreffend zu vermitteln und zu vermeiden, dass sich die in der ganzen Welt beobachtbaren Fehlvorstellungen von „NaCl-Molekülen oder CaCl₂-Molekülen“ entwickeln.

Literatur

- [1] Pieper, Ch.: Der Ionenbegriff – bei Arrhenius in der Geschichte der Chemie und im Chemieunterricht heute. Staatsexamensarbeit. Münster 2006
- [2] Barke, H.-D., Pieper, Ch.: Der Ionenbegriff - historischer Spätzünder und gegenwärtiger Außenseiter. CHEMKON 15 (2008), H.3, 119
- [3] Barke, H.-D.: Chemiedidaktik – Diagnose und Korrektur von Schülervorstellungen. Heidelberg 2006. (Springer)
- [4] Christen, H. R., Baars, G.: Chemie. Frankfurt 1997 (Diesterweg & Sauerländer)
- [5] Brock, W.H.: Viewegs Geschichte der Chemie. Braunschweig 1997 (Vieweg)
- [6] Riesenfeld, E.H.: Svante Arrhenius. Leipzig 1931 (Akademischer Verlagsgesellschaft)
- [7] Leitze, M.: Svante Arrhenius (1859 bis 1927). In: PdN – Chemie. 34 (1985), 30
- [8] Arrhenius, S.: Untersuchungen über die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte (1884) In: Sackur, O.: Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften Nr.160. Leipzig 1907 (Engelmann)
- [9] Palmaer, W.: Arrhenius. In: Bugge, G.: Das Buch der großen Chemiker. Bd.2. Weinheim 1995 (Chemie)
- [10] Walden, P.: Die Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge. In: Herz, W.: Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge 15 (1910).
- [11] Arrhenius, S.: Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe. Zeitschrift für physikalische Chemie 1 (1887), 631
- [12] Arrhenius, S.: Über die Dissoziationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissoziationsgrad der Elektrolyte. Zeitschrift für physikalische Chemie 4 (1889), 96
- [13] Arrhenius, S.: Untersuchungen über Diffusion von in Wasser gelösten Stoffen. Zeitschrift für physikalische Chemie 10 (1889) S.51.
- [14] Meschede, D.: Gerthsen Physik. Heidelberg 2006 (Springer)
- [15] Brönsted, J.N.: Zur Theorie der Säure-Basen-Funktion. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 61 (1928)

- [16] www.wikichemie.de: Brönsted
- [17] Partington, J.R.: History of Chemistry. New York 1964
- [18] Halberstadt, E., Wältermann, Th.: Chemie für Mädchen. Frankfurt 1967 (Diesterweg)
- [19] Taber, K.: Chemical misconceptions – prevention, diagnosis and cure. London 2002 (Royal Society of Chemistry)
- [20] Hilbing, C.: Alternative Schülervorstellungen zum Aufbau der Salze als Ergebnis von Chemieunterricht. Münster 2003 (Schüling)
- [21] Jansen, W. et al: Geschichte der Chemie im Chemieunterricht – das historisch-problemorientierte Unterrichtsverfahren, Teile 1 und 2, MNU 39 (1986), 321, 391
- [22] Barke, H.-D.: Einführung des Ionenbegriffs durch Experimente zur Gefrierpunkts-erniedrigung. NiU-Chemie 23 (1992), 45
- [23] Barke, H.-D.: Fachsprache und Symbole. In: Barke, H.-D., Harsch, G.: Chemiedidaktik Heute. Lernprozesse in Theorie und Praxis. Heidelberg 2001 (Springer)
- [24] Asselborn, W., u.a.: Chemie heute. SII. Braunschweig 2012 (Schroedel)
- [25] Strehle, N.: Der Ionenbegriff im Chemieunterricht. MNU 58 (2005), 45
- [26] Strehle, N., Rölleke, R.: Das Ion im Chemieunterricht – noch Vorstellungen von gestern? MNU 60 (2007), 366