

leichter dissoziierenden Säure wieder in undissoziiertes, farbloses Phenolphthalein übergeführt werden.

Nichtdissoziiertes Methylorange (Dimethylaminoazobenzolsulfonsäure) ist eine schwache, rotgefärbte Säure, die durch Spuren von Basen gelb wird, indem das entstehende Salz sofort in Metallkationen der Base und in gelbe Anionen des Methylorange dissoziiert, welche letztere wieder durch die H-Ionen einer leichter dissoziierenden Säure in undissoziiertes Methylorange übergehen. Ist hiergegen die Säure schwach, also wenig dissoziiert, so genügen geringe Mengen der betreffenden Säure nicht, um Rötung zu erzeugen, da die vorhandenen H-Ionen nicht genügen, um eine sichtbare Menge von undissoziiertem Methylorange zu bilden (S. 145).

Auch für die physiologische Chemie bringt die Ionenlehre manche Aufklärung; z. B. ist die Giftigkeit gewisser Metallsalze ihrem Dissoziationsgrad parallel, daher wirken alkoh., also wenig dissoziierte Lös. von Merkurichlorid oder Silbernitrat im Gegensatz zu ihren wäss. Lös. nicht tödend auf Milzbrandbazillen; viele Metallsalze, deren Kationen giftig sind, z. B. Cu^+ , Ag^+ , Hg^+ , verlieren ebenfalls ihre Giftigkeit, wenn sie komplexe Anionen (selbst mit dem giftigen Cyan CN') bilden; das Silberion Ag' der Silber-salze, z. B. von AgNO_3 , besitzt eine stärkere desinfizierende Kraft als das komplexe Ion $\text{Ag}(\text{CN})_2'$ des Kaliumsilbercyanids $\text{KAg}(\text{CN})_2$, das Anion Cyan CN' ist ein furchtbares Gift, das Anion $\text{FeC}_6\text{N}_6'$ des Ferrocyankaliums $\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6$ ist ungiftig.

II. Verwandtschaftslehre.

Die Verwandtschaftslehre beschäftigt sich mit den Stoffen im Zustande des Werdens, d. h. sie betrachtet die Veränderungen, welche die Stoffe durch die Wirkung der chem. Kräfte „der chem. Affinität oder chem. Verwandtschaft“ erfahren; diese Veränderungen sind einerseits solche des Stoffes (Umwandlungen der Materie), andererseits solche der Zustände (Umwandlungen der Energie).

Die chem. Dynamik oder Kinetik betrachtet die Umwandlungen der Materie, also die Arten, Ursachen u. den Verlauf chem. Vorgänge, letzteren namentlich in bezug auf seine Geschwindigkeit u. auf die nach dem Verlauf eintretenden Gleichgewichtsverhältnisse.

Die chem. Energetik betrachtet die Umwandlungen

der Energie (S. 154), bei chem. Vorgängen, also die Beziehungen der chem. Energie zu den anderen Energiearten.

Das Ziel der Verwandtschaftslehre ist die bei chem. Vorgängen durch die Affinitätskräfte geleistete Arbeit (das Produkt aus chem. Affinität mit bestimmten Stoffmengen, entsprechend der chem. Energie S. 157) zu erforschen, um so zur Kenntnis der Arbeit (Energie) zu gelangen, welche für den Verlauf eines chem. Vorgangs aufgewendet werden muß; denn chem. Vorgänge dienen einerseits dazu, aus ihnen Arbeit zu gewinnen, z. B. durch Verbrennen von Kohle, andererseits muß zur Durchführung vieler chem. Vorgänge Arbeit aufgewendet werden, z. B. zur Darstellung von Aluminium aus Aluminiumoxyd, von Chlor u. Natrium aus Kochsalz.

Da das Wesen der Affinität, wie das der Schwerkraft, unbekannt ist, man also nur ihre Wirkung u. ihre Abhängigkeit von anderen Größen kennt, so sucht man die Arbeit der chem. Affinität durch die physik. leicht meßbare Arbeit anderer Kräfte festzustellen, d. h. es lassen sich die in der Chemie u. Physik bekannten Gesetze alle auf eine Form bringen, welche die durch diese Gesetze geregelten Vorgänge als Umwandlungen der vorhandenen Energiearten erscheinen lassen.

Arten chemischer Vorgänge.

Jeder chem. Vorgang, d. h. die Bildung oder Zerlegung einer Verb., ist eine Umsetzung zwischen verschiedenartigen Mol., zuweilen aber auch zwischen gleichartigen Mol. oder innerhalb ungleichartiger Mol., wobei deren Atome sich in einer anderen Weise zu neuen Mol. mit anderer Zusammensetzung u. anderen Eigensch. umlagern, während bei physik. Vorgängen die Zusammensetzung der Mol. unverändert bleibt.

Während man im allgemeinen chem. Vorgänge als synthetische u. analytische unterscheidet (S. 6), kann man im speziellen, je nach den Veränderungen, welche die an den Vorgängen beteiligten Mol. erleiden, nachfolgend erwähnte Arten chem. Vorgänge unterscheiden.

Jedoch können die chem. Vorgänge öfters zu mehreren Arten gehörend betrachtet werden u. auch oft mehrere Vorgänge gleichzeitig nebeneinander verlaufen, wodurch der Gesamtvorgang sehr verwickelt wird; ferner ist eine chem. Vereinigung stets mit einer vorübergehenden Zerlegung der aufeinander wirkenden Mol. u. eine Zerlegung mit einer nachfolgenden Vereinigung etwa abgespaltener gleichartiger Atome zu Mol. verknüpft.

Treten mehrere ungleichartige Mol. zu einem einzigen, neuen Mol. zusammen, so heißt dies Vereinigung oder Verbindung; z. B. $\text{Hg} + \text{Cl}_2 = \text{HgCl}_2$; $\text{BaO}_2 + \text{SO}_2 =$

BaSO₄; tritt dabei ein Mol. oder Atom eines Elements zu einem Mol. einer Verb. hinzu, so heißt dies auch Addition, z. B. Ag₂S + 2O₂ = Ag₂SO₄; 2NO₂ + Cl₂ = 2NO₂Cl.

Treten mehrere gleichartige Mol. zu einem einzigen neuen Mol. zusammen, so heißt dies Polymerisation; z. B. 6CH₂O = C₆H₁₂O₆; 2NO₂ = N₂O₄; über die der Polymerisation nahestehende Kondensation s. S. 75.

Tauschen versch. Mol. einige ihrer Atome gegenseitig aus, so heißt dies Umsatz und je nach der Anzahl der in die Reaktion eintretenden versch. Mol. zweifacher, bzw. mehrfacher Umsatz; z. B. CH₃-OH + HNO₃ = CH₃-NO₃ + HOH; 2NaCl + MnO₂ + 2H₂SO₄ = Na₂SO₄ + MnSO₄ + 2H₂O + Cl₂.

Tritt ein Atom oder eine Atomgruppe an Stelle eines anderen Atoms oder einer Atomgruppe in ein Mol. ein, so heißt dies Substitution; z. B. HgBr₂ + Cl₂ = HgCl₂ + Br₂; HgCl₂ + Cu = CuCl₂ + Hg.

Man bezeichnet aber auch den Umsatz, wenn dabei im Mol. einer org. Verb. Atome oder Atomgruppen durch andere ersetzt werden, als Substitution (S. 73).

Findet innerhalb des Mol. einer Verb. eine Änderung der Verkettung der Atome u. dementspr. die Bildung einer neuen Verb. statt, so heißt dies isomere Umlagerung; z. B. N=C-S-C₃H₅ (Sulfocyanallyl) = S-C-N-C₃H₅.

Wird ein Mol. in einfacher aufgebaute Mol. oder in die Mol. bzw. Atome seiner Elemente gespalten, so heißt dies Zerlegung oder Zersetzung; z. B. 2O₃ (Ozon) = 3O₂ (Sauerstoff); 2HgO = 2Hg + O₂; NH₄(NO₃) = N₂O + 2H₂O; findet dabei eine Vereinigung der Spaltprodukte zum ursprünglichen Mol. wieder statt, sobald die spaltende Ursache aufhört, so heißt die Zerlegung Dissoziation.

Findet innerhalb des Mol. eines Elements eine Änderung der Verkettung der Atome statt, so heißt dies allotrope Umlagerung; z. B. 3O=O = 2O⁻O.

Verlauf chemischer Vorgänge.

Chem. Vorgänge sind nicht nur abhängig von der Natur der dabei beteiligten Stoffe u. von den sie begleitenden Energieänderungen, sondern auch von der Konz. der beteiligten Stoffe (S. 8), welche verursacht, daß der Vorgang

mit einer bestimmten Geschwindigkeit u. meistens nur bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand verläuft.

Die Kenntnis der Gesetze, welche das chem. Gleichgewicht u. die Geschwindigkeit chem. Vorgänge (die Reaktionsgeschwindigkeit) beherrschen, ist von großer Bedeutung, da sie es ermöglicht, den Verlauf eines chem. Vorgangs vorauszusagen.

Die Gleichgewichtszustände bei chem. Vorgängen sind nicht, wie bei mech. Vorgängen als solche aufzufassen, bei denen sich die beteiligten Massen im Ruhezustande befinden; jeder chem. Gleichgewichtszustand ist daher nicht als statischer, sondern als dynamischer zu betrachten, indem im Gleichgewichtszustande die stoffliche Umwandlung nicht aufhört, sondern sich in der einen Richtung mit derselben Geschwindigkeit vollzieht, wie in der anderen, so daß nur infolge dessen keine Änderung mehr in dem betr. chem. wahrnehmbar ist (S. 159); die chem. Gleichgewichtszustände gehören daher zur chem. Dynamik, während die chem. Statik die Stoffe im Zustande des Seins, also im fertigen Zustande betrachtet.

Da der Gleichgewichtszustand und auch die Reaktionsgeschwindigkeit namentlich abhängig sind von der Konz. der bei einem chem. Vorgang in der Raumeinheit vorhandenen, aufeinander wirkenden Massen u. eine Änderung der Konz. durch Änderung des Volums erfolgen kann, so ist die Energieart, welche diese Änderungen bewirkt, eine mech. Energieform, die Volumenergie, weshalb die Lehre vom Gleichgew. u. der Reaktionsgeschwindigkeit in der Mechanochemie betrachtet wird.

Ursachen chemischer Vorgänge.

Die Hauptursache chem. Vorgänge sucht man in einer den Atomen zukommenden Anziehungskraft, welche chem. Verwandtschaft oder chem. Affinität genannt wird (s. S. 8); diese Kraft ist die Ursache, daß sich die gleichen oder versch. Atome zu einem Mol. verbinden u. daß die Eigensch. gleichartiger Atome in deren versch. Verb., je nach ihrer Bindung in den betr. Mol., stark variieren, sowie daß die Eigensch. der Verb. häufig sehr versch. sind von den Eigensch. der ihre Mol. bildenden freien Elemente.

Zur Erklärung der versch. Reaktionsfähigkeit der Elemente u. der versch. Festigkeit, mit der die Atome in den einzelnen Verb. aneinander gekettet sind, muß man annehmen,

daß die gegenseitige Affinität der Atome mit deren Natur sich bedeutend ändert, u. zur Erklärung, daß sich auch gleichartige Atome zu einem Mol. vereinigen können, muß man annehmen, daß auch zwischen gleichartigen Atomen eine Affinität vorhanden ist, welche sich ebenfalls mit der Natur der Atome bedeutend ändert.

Die Feststellung der Größe, mit welcher die Affinität sich je nach der Natur der aufeinander wirkenden Atome ändert, wird dadurch erschwert, daß bei den meisten chem. Vorgängen nicht eine einzige Affinitätswirkung, sondern der Unterschied mehrerer Affinitätswirkungen in Betracht kommt; z. B. ist bei der Reaktion $H_2 + J_2 = 2HJ$ nicht nur die Affinität zwischen Wasserstoff u. Jod maßgebend, da, bevor je ein Atom dieser Elemente seine Affinität äußern kann, das Band gelockert werden muß, welches je zwei Atome der Elemente im Mol. zu H_2 u. J_2 zusammenhält, so daß aus dem Verlauf eines chem. Vorganges in komplizierteren Fällen kein Schluß auf die Größe der Affinität möglich ist (s. S. 157).

Der Verlauf eines chem. Vorganges ist aber nicht nur von der Größe der Affinität der reagierenden Stoffe, sondern auch von den vorhandenen Massen dieser Stoffe, sowie den am Vorgange sich beteiligenden anderen Kräften abhängig.

Die Affinität muß meistens durch Wärme oder Elektrizität oder Licht oder mech. Erschütterung angeregt, öfters aber auch dauernd unterstützt werden.

Häufig wirken einige dieser Kräfte zugleich, namentlich Wärme ist fast stets beteiligt; die Wirkung dieser Kräfte, welche ja nur versch. Bewegungsformen darstellen, besteht in Mitteilung von Bewegung auf die Atome (S. 16), welche diese nicht nur zur Vereinigung anregt, sondern unter Umständen so heftig werden kann, daß durch die verstärkte Bewegung wieder eine Zerlegung der zuerst entstandenen Mol. erfolgt (s. unten).

Die Affinität kann ferner durch andere Umstände unterstützt oder verändert werden, nämlich in Lösungen durch die Größe der elektrol. Dissoz. (S. 142), durch den Grad der Löslichkeit oder Flüchtigkeit der entstehenden Stoffe (S. 161), sowie durch die Gegenwart von Katalysatoren (S. 173), ferner durch den Umstand ob Stoffe schon fertig gebildet oder erst im Augenblicke ihres Entstehens aufeinander einwirken (S. 16).

Die Hauptursachen, welche die chem. Zerlegung zusammenges. Stoffe in einfachere bewirken, also zu der hierbei stattfindenden Verminderung oder Aufhebung der Affinität beitragen, sind ebenfalls Wärme, Elektrizität, Licht, mech. Er-

schütterung, da diese Kräfte die Bewegung der Atome im Molekularartig steigern können, daß letztere zerfallen.

Die Beziehung der Affinität zur chem. Energie, sowie die Möglichkeit der Messung der Affinität auf indirektem Wege, welche bereits zu befriedigenden u. wichtigen Resultaten führte, wird bei der chem. Energie (S. 157) besprochen.

Umwandlung der Energiearten.

Die Fähigkeit eines physik. oder chem. Vorgangs Arbeit zu leisten, heißt Energie (S. 9); Energie ist Arbeit u. alles andere, was aus Arbeit entstehen u. sich wieder in Arbeit zurückverwandeln lassen kann; die Erforschung der Arbeitsleistung eines chem. Vorgangs ist ebenso wichtig, wie die Erforschung der dabei stattfindenden stofflichen Veränderungen; denn kennt man von einem chem. Vorgang die Arbeitsleistung u. den Temperaturkoeffizienten dieser Arbeit (d. h. den Betrag, um den sich der Vorgang mit der Änderung der Temp. um 1° ändert), so weiß man, unter welchen Bedingungen der betr. chem. Vorgang stattfinden kann. Die Arbeitsleistung oder Energie kann auftreten als mechanische, thermische, elekt. (magnetische), strahlende u. chem. Energie.

Bei allen chem. Vorgängen finden Änderungen der vorhandenen Gesamtenergie statt, welche einem veränderten Gehalt des chem. Systems (S. 159) an chem. Energie zuzuschreiben sind, soweit nicht andere Energiearten bei dem Vorgange in Betracht kommen. Es findet eine Abgabe oder Aufnahme von mech. Energie, Wärme, Elekt. oder Licht statt, wobei sich diese Energiearten aus der chem. Energie oder einem Teil derselben bilden, bzw. in diese übergehen.

Während die Thermodynamik oder mech. Wärmetheorie ursprünglich nur für die Beziehungen zwischen Wärmeenergie u. mech. Energie aufgestellt wurde u. daher ihren Namen erhielt, finden ihre Gesetze jetzt auf die gegenseitigen Beziehungen aller Energiearten Anwendung.

Die Beziehungen zwischen der chem. Energie u. den anderen Energiearten betrachtet die chem. Energetik, welche je nach der Energie, welche mit chem. Energie in Beziehung tritt, als Mechanochemie, Thermochemie, Elektrochemie u. Photochemie unterschieden wird, wozu noch

die Radiochemie kommt, welche die Beziehungen der chem. Energie zu den Energieformen betrachtet, welche vom Radium u. ähnlichen Elementen ausgestrahlt werden.

Die versch. Energiearten lassen sich quantitativ ineinander umwandeln, nur bildet die Wärmeenergie insofern eine Ausnahme, als dieselbe nicht quantitativ in eine oder mehrere andere Energiearten übergeführt werden kann, obwohl alle anderen Energiearten sich quantitativ in Wärmeenergie überführen lassen (Zweiter Hauptsatz der mech. Wärmetheorie, auch CARNOT-CLAUSIUSscher Satz oder Prinzip der Vermehrung der Entropie genannt).

Der Teil der Energie, der nicht mehr in andere Energie umgewandelt werden kann, heißt Entropie (*τροπή*, Verwandlung); die Entropie des Weltalls strebt einem Maximum zu, d. h. es bereitet sich ein Zustand vor, in dem alle ursprünglich vorhandene Energie in Form von nicht mehr umwandelbarer Wärme vorhanden ist, womit also das Aufhören aller anderen Energien u. somit auch aller Vorgänge im Weltall eintritt.

Außerdem sind aber auch sämtliche Energiearten unfähig ineinander überzugehen, also Arbeit in irgend einer Form zu leisten, wenn sie nicht freiwillig verlaufen können u. kein freiwillig verlaufender Vorgang kann unter den gleichen Umständen in umgekehrter Richtung verlaufen; z. B. fließt Wasser freiwillig abwärts u. kann dabei Arbeit leisten, um es aber aufwärts zu bringen, muß man es hinauf tragen oder pumpen, wozu immer Arbeit nötig ist; ebenso wie Wasser nur Arbeit leistet, wenn es vom höheren auf ein niederes Niveau sinkt, so kann Elekt. nur arbeiten, wenn sie von höherer auf niederere Spannung sinkt, Wärme nur, wenn sie von höherer auf niedrigere Temp. sinkt usw.

Die nicht in andere Energie verwandelbare, also keine Arbeit leistende Energie, heißt gebundene, während die umwandlungsfähige als freie Energie bezeichnet wird; die freie Energie entspricht, da sie frei u. unbeschränkt in äußere Arbeit (lebendige Kraft, Wärmeenergie usw.) überführbar ist, dem Maximum äußerer Arbeit (der maximalen Arbeit), welche irgend ein Vorgang ohne Zufuhr äußerer Energie leisten kann.

Während der erste Hauptsatz der mech. Wärmetheorie (S. 9) die qualitativen Beziehungen der versch. Energiearten kennen lernt, ermöglicht der zweite Satz der mech. Wärmetheorie die Umwandlungsfähigkeit der versch. Energien quantitativ zu bestimmen.

Erst durch die Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf chem. Vorgänge wurde es der Chemie ermöglicht, ihre Aufgaben mathematisch durchzuführen, denn bei jedem chem. Vorgang wird in irgend einer Weise Arbeit geleistet u. Wärme entwickelt oder ge-

bunden u. die zahlenmäßige Verbindung dieser Energieänderungen die Berechnung der maximalen Arbeit, welche ein bestimmter chem. Vorgang leisten kann, erfolgt stets auf Grund des zweiten Hauptsatzes.

Alle Energiearten lassen sich in zwei Faktoren zerlegen, deren Produkt der Zahlenwert der betr. Energie ist, wie sich aus der Betrachtung der Volumenergie ergibt.

Das in der Gasgleichung $p v = RT$ auftretende Produkt von Druck u. Volum hat den Charakter einer Energie, denn um z. B. unter dem Druck der Atm. eine bestimmte Gasmasse herzustellen, muß der Druck p über dem Volum v zurückgeschoben, also überwunden werden; diese Arbeit ist $p v$, also einerseits proportional dem Druck p u. andererseits dem vom Gase eingenommenen Volum v u. heißt Volumenergie; der eine Faktor der Volumenergie heißt Kapazitätsfaktor (K) u. ist das Volum, der andere Faktor heißt Intensitätsfaktor (I) oder Potential u. ist der Druck.

Analog kann man alle Energiearten in zwei solche Faktoren zerlegen; die Faktoren der thermischen Energie sind die Wärmekapazität (K) u. die Temp. (I), der elekt. Energie die Elektrizitätsmenge (K) u. die elektromotorische Kraft (I), der strahlenden Energie wahrscheinlich die Absorptions- oder Emmissionsgröße (K) u. die Intensität der Strahlung (I), bei der chem. Energie das Äquivalentgew. (K) u. die chem. Affinität (I). Die Änderung des Kapazitätsfaktors ist ohne Einfluß auf ein etwa vorhandenes Gleichgew., hingegen hängt dasselbe, bzw. dessen Bestand oder Unbestand, von der Gleichheit oder Verschiedenheit des Intensitätsfaktors ab; z. B. wird die Größe zweier benachbarter Volume nicht geändert, sofern der Druck, der auf beiden lastet, gleich groß ist u. ebenso wird der Wärmehalt sich berührender Stoffe nicht geändert, wenn dieselbe gleiche Temp. haben, gleichviel wie groß die Wärmekapazität der Stoffe ist (S. 93).

Während die Gesamtbeträge der versch. Stoffmengen, ohne Rücksicht auf die Form der Stoffe, immer in Gewichtseinheiten ausgedrückt werden können, hat jede Energieform ihre besondere Einheit, welche sich aus den ihren beiden Faktoren zukommenden Einheiten zusammensetzt; z. B. ist die Einheit der Volumenergie (Ausdehnungsarbeit) die aus Volum u. Druck abgeleitete Literatmosphäre, der thermischen Energie die aus Wärmekapazität u. Temp. abgeleitete Kalorie, der elekt. Energie das aus Elektrizitätsmenge u. elektromot. Kraft (Spannung) abgeleitete Voltcoulomb; die strahlende Energie ist noch ohne Einheit, die chem. Energie mißt man in Voltcoulomb (s. S. 157).

Um die Mengen der versch. Energieformen vergleichen, bzw. ineinander umrechnen zu können, muß man eine Einheit haben, durch welche alle Energieformen ausgedrückt werden können u. diese Einheit ist das Erg.

Erg heißt die Arbeit, welche geleistet wird, wenn man gegen die Kraft 1 Dyne den Weg von 1 cm zurücklegt; Dyne ist die Kraft, welche der Masse von 1 g die Beschleunigung von 1 cm in der Sekunde erteilt; die Schwerkraft beträgt 981 Dynen.

1 Grammkalorie entspricht . . .	42 Millionen Ergs,
1 Literatmosph. entspricht . . .	101 „ „ ,
1 Voltcoulomb „ . . .	10 „ „ .

Die chem. Energie mißt man in Voltcoulombs, also durch die Einheit der elekt. Energie, denn man kann dieselbe bis jetzt nur bei solchen aufeinander reagierenden Stoffen messen, aus denen sich gewisse galvanische Elemente aufbauen lassen, in denen die chem. Energie vollkommen in Form eines elekt. Stroms erhalten, also in elekt. Energie übergeführt werden kann u. umgekehrt; der mit solchen galvanischen Elementen erhaltene elekt. Strom kann also dieselben chem. Vorgänge wieder quantitativ vollbringen, die zu seiner Hervorbringung nötig waren (s. Umwandlung chem. Energie in elekt. Energie).

Die chem. Affinität läßt sich ebenfalls in bezug auf ihre Größe aus der in Voltcoulombs gemessenen chem. Energie ableiten, da sich beweisen läßt, daß sie, als Intensitätsfaktor der chem. Energie, gleichwertig dem Intensitätsfaktor der elekt. Energie, also der Spannung (elektromotorischen Kraft) ist u. daher in Volts gemessen werden kann.

Auch aus der Gleichgewichtskonstante (S. 160) läßt sich die Affinitätsgröße, welche bei der betr. Reaktion in Betracht kommt, berechnen, weshalb sie auch Affinitätskonstante heißt; denn diese Konstante ermöglicht die Berechnung der maximalen Arbeit (S. 155), welche die in den vorerwähnten galvanischen Elementen verlaufenden chem. Vorgänge liefern; die maximale Arbeit entspricht aber der elektromotorischen Kraft der reagierenden Stoffe u. diese der chem. Affinitätsgröße.

Früher nahm man an, daß die bei chem. Vorgängen auftretende Wärmemenge der maximalen äußern Arbeit der Vorgänge entspreche u. daher ein Maß für die chem. Affinität sei; diese Annahme ist jedoch in zahlreichen Fällen nicht zutreffend (S. 176).

Auch die Reaktionsgeschwindigkeit eines chem. Vorgangs ist kein Maß für die denselben bewirkende Affinität, denn erstere hängt wesentlich ab von den Reibungswiderständen, die sich dem Verlauf des Vorgangs entgegenstellen.

Eine Messung der chem. Energie u. Affinität der Atome selbst wird mit zunehmender Kenntnis der Volumänderungen der Atome u. Moleküle bei chem. Vorgängen möglich werden (s. S. 176).

*Mechanochemie oder Beziehungen
zwischen chem. Energie u. mech. Energie.*

Die mech. Energie tritt als Flächen-, Distanz-, Bewegungs- u. Volumenergie auf, von denen praktisch nur die Beziehungen der chem. Energie zur Volumenergie in Betracht kommen, denn die bei allen chem. Vorgängen auftretenden Änderungen der Konz. der dabei beteiligten Stoffe sind als Äußerungen der Volumenergie zu betrachten; die Beziehungen der chem. Energie zu den anderen mech. Energiearten sind bis jetzt nur wenig gekannt.

1. Umwandlung von mech. Energie in chem. Energie.

a. Massenwirkungsgesetz u. chem. Gleichgewicht.

Ganz allgemein zeigt sich bei den verschiedensten chem. Vorgängen eine Abhängigkeit des Verlaufs derselben bei gasförmigen Stoffen vom Druck, bei gelösten Stoffen von der Konz. der Lösung.

Infolge der Beziehungen zwischen den Gasgesetzen u. den Lösungsgesetzen (S. 131) ergibt sich, daß in Lös. deren dem osmot. Druck proportionale Konzentration die Stelle des Drucks bei Gasen einnimmt.

Chem. Vorgänge werden außer von der Natur der beteiligten Stoffe u. abgesehen von etwaigen äußeren Energieeinwirkungen vom Druck, bzw. der Konz. der beteiligten Stoffe beherrscht; die Abhängigkeit des Verlaufs chem. Vorgänge von dem Druck, bzw. der Konz. der Stoffe wird durch das Gesetz der Massenwirkung (Gesetz von GULDBERG u. WAAGE) ausgedrückt, welches besagt, daß die chem. Wirkung der an einem chem. Vorgange teilnehmenden Stoffe proportional ist deren wirksamer Masse, d. h. der in der Raumeinheit enthaltenen Mengen der betr. Stoffe, z. B. der im Liter jeder der aufeinander einwirkenden Lös. enthaltenen Grammmoleküle. (Siehe ferner Elektrochemie, 3 b.).

Das Massenwirkungsgesetz zeigt die Bedeutung der Konz. der

Stoffe für den Verlauf der chem. Reaktionen, legt Grund zu den Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Reaktion u. das chem. Gleichgewicht u. ist von weittragender Bedeutung, denn mit Hilfe dieses Gesetzes lassen sich, unter Berücksichtigung der Natur der beteiligten Stoffe, der Temp. u. des Druckes, die Beziehungen zwischen den Mengen der reagierenden Stoffe u. ihren Wirkungen mathematisch ableiten.

Da nach dem Massenwirkungsgesetz die Tendenz, mit welcher sich ein vorhandener Stoff umzuwandeln strebt, mit seiner Konz. wächst, so wird bei einem chem. Vorgange infolge der Verminderung der Ausgangsstoffe deren Tendenz zur Umwandlung immer geringer u. andererseits infolge der Vermehrung der Produkte deren Tendenz zur Rückverwandlung immer größer; schließlich wird dadurch die gegenseitige Einwirk. der Stoffe aufgehoben, denn die Produkte haben nun, in dem Maße wie sie sich bilden, das Bestreben die Ausgangsstoffe wieder zurückzubilden, u. es tritt daher ein scheinbarer Stillstand des chem. Vorganges ein, bevor er sich vollenden konnte, d. h. es tritt Gleichgewicht ein.

Es verläuft daher die chem. Umsetzung mehrerer Stoffe zu neuen Stoffen nicht vollständig, wenn die Bedingungen, unter denen sie stattfindet, solche sind, daß die neuentstandenen Stoffe ebenfalls aufeinander einwirken können; wirken z. B. die beiden Verb. AB u. CD nur unter Bild. der Verb. AD u. BC aufeinander ein, so werden bei normalem Verlaufe der Reaktion nicht nur diese entstehen, sondern es werden in dem chem. System oder Gebilde (d. h. in der Anzahl von Stoffen, welche sich an dem chem. Vorgange beteiligen), auch die ursprünglichen Stoffe AB u. CD vorhanden sein, denn A besitzt sowohl für B als auch für D Affinität; da diese Affinitäten gleichzeitig wirksam sind, so tritt ein Gleichgewicht im System ein, wenn sich bestimmte Mengen der vier möglichen Verbindungen gebildet haben.

In jedem solchen Gleichgewichtszustand ist genau genommen kein Stillstand vorhanden (S. 152), indem dabei die stoffliche Umwandlung nicht aufhört, sondern sich in der einen Richtung mit derselben Geschwindigkeit vollzieht, wie in der anderen, so daß nur infolgedessen keine Änderung mehr in dem betr. chem. System wahrnehmbar ist.

Man kann den Gleichgewichtszustand als den Zustand bezeichnen, in welchem die Reaktionsgeschwindigkeit auf

beiden Seiten des betr. Systems gleich groß geworden ist, und hieraus ergibt sich, daß bei allen Vorgängen, die zu einem Gleichgewichtszustande führen, dieser erreicht werden wird, gleichviel ob die Reaktion ihren Anfang bei den Ausgangsstoffen oder bei den Endprodukten nimmt.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Reaktion $AB + CD = AD + BC$ von links nach rechts verläuft, hängt offenbar von der Zahl der in der Zeiteinheit zwischen den Mol. AB u. CD vorkommenden Zusammenstöße ab, welche von der Zahl der in der Volumeneinheit vorhandenen Mol. AB u. CD bedingt ist, also von der Konz. der betr. Stoffe.

Befinden sich in einem Liter des Systems a Grammoleküle von AB u. b Grammoleküle von CD , so wird ein Mol. AB für den Zusammenstoß mit einem Mol. CD die Chance b haben u. für a Mol. AB wird mithin die Chance $= ab$ sein.

Von diesem Produkt ab hängt nun die Geschwindigkeit der Reaktion von links nach rechts ab, aber außerdem noch von einer Konstante (der Geschwindigkeitskonstanten) k , die von der Natur der Stoffe, der Temp. usw. abhängt, so daß sich die Geschwindigkeit durch kab ausdrücken läßt; ebenso wird die Geschwindigkeit der Reaktion von rechts nach links $= k_1 a_1 b_1$ sein, wobei k_1 die für die Umwandlung von $AD + BC$ u. $AB + CD$ geltende Konstante ist u. a_1 die Konz. von AD , b_1 die Konz. von BC bedeutet; ist Gleichgew. erreicht, so verläuft der Vorgang nach beiden Seiten hin gleich schnell, folglich besteht dann die Gleichung $kab = k_1 a_1 b_1$, oder $k_1/k = ab/a_1 b_1$; k_1/k heißt Gleichgewichtskonstante u. wird mit K bezeichnet u. die einfache Gleichung $K = ab/a_1 b_1$ ist der Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes u. das Grundgesetz des chem. Gleichgewichts. Der Wert von K , des Verhältnisses der beiden Geschwindigkeitsfaktoren, ist bei unveränderter Temp. unabhängig von den absoluten Werten der Konzentrationen.

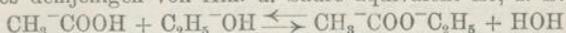
Die Gleichung gilt auch für Vorgänge, bei denen eine Abscheidung eines unlöslichen Stoffes stattfindet, denn da es keine absolute Unlöslichkeit gibt (S. 124), so wird von dem unlöslich abgeschiedenen Stoff stets noch etwas in dem System (S. 159) gelöst bleiben u. derselbe demnach mit einer bestimmten, wenn auch oft äußerst kleinen Konz. in der Gleichung funktionieren.

Nach vorstehend gegebener Ableitung der Gleichung ist die Lehre vom chem. Gleichgewicht eigentlich eine Unterabteilung der Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit.

Reaktionen, welche zu demselben Endzustande führen, gleichviel ob man von den Ausgangsstoffen oder von deren Produkten ausgeht, heißen umkehrbare (inverse oder reversible).

Man bezeichnet umkehrbare Reaktionen, indem man in den Gleichungen das Zeichen $=$ durch \rightleftharpoons ersetzt.

Mischt man z. B. einen Alkohol mit einer Säure, so entsteht ein Ester u. Wasser, aber es bleibt dabei stets ein T. Alk. u. Säure unverändert (vorausgesetzt, daß nicht Säure oder Alk. in sehr großem Überschusse vorhanden ist, S. 162), solange auch die gegenseitige Einwirk. dauern mag; die Menge des gebildeten Esters u. Wassers hängt von den ursprünglich anwesenden Mengen Alk. u. Säure ab u. nähert sich einer bestimmten Grenze, die für jedes andere Gemenge eine andere ist; dieselbe Grenze wird erreicht, wenn man Ester u. Wasser in einem Verhältnis zusammenbringt, welches demjenigen von Alk. u. Säure äquivalent ist; z. B.



Essigsäure + Äthylalkohol \rightleftharpoons Essigsäureester + Wasser.

Läßt man feinverteiltes glühendes Eisen (Fe) u. Wasserdampf (H_2O) in einem verschlossenen Raume aufeinander einwirken, so entsteht ein Gleichgewichtssystem, welches neben dem entstandenen Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4) u. Wasserstoff (H) stets noch Eisen u. Wasserdampf enthält: $3\text{Fe} + 4\text{HOH} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$; dasselbe Gleichgewichtssystem wird erhalten, wenn man glühendes Eisenoxyduloxyd mit Wasserstoff in einem verschlossenen Raume erhitzt.

Wenn bei der gegenseitigen Einwirkung der Stoffe unter den entstehenden Stoffen sich unlösliche oder flüchtige Produkte befinden, so verläuft ein chem. Vorgang nicht nur bis zum Gleichgew., sondern vollkommen, da in diesem Falle die betr. Produkte aus der Wirkungssphäre ausgeschieden werden, so daß dieselbe Reaktion, welche die Bildung der ersten Mengen unlösl. oder flücht. Stoffe bewirkte, sich stets aufs neue wiederholen kann, bis die Reaktion vollständig verlaufen ist.

Wird Natriumbikarbonat (NaHCO_3) erhitzt, so geht es vollständig in Natriumkarbonat (Na_2CO_3) über, wenn das gebildete Kohlendioxyd (CO_2) entweichen kann: $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; wird dasselbe aber am Entweichen gehindert, so tritt Gleichgewicht ein, da Natriumbikarbonat zum Teil zurückgebildet wird: $2\text{NaHCO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Läßt man auf glühendes Eisen Wasserdampf in einer offenen Röhre einwirken, so daß der entstehende Wasserstoff entweichen kann, so wird das Gleichgew. der Gase gestört u. es muß sich zur Herstellung desselben immer neuer Wasserstoff bilden; da aber die Gase stets entweichen, so ist das Gleichgew. nicht erreichbar u. der Vorgang muß daher vollkommen verlaufen: $3\text{Fe} + 4\text{HOH} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$; dasselbe ist der Fall, wenn man auf glühendes Eisenoxyduloxyd Wasserstoff einwirken läßt: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 = 3\text{Fe} + 4\text{HOH}$, da dann der entstehende Wasserdampf entweichen kann (s. oben). Die Menge der in einem System vorhandenen festen Stoffe übt keinen Einfluß auf den zum Gleichgewicht führenden Zustand aus, da die Konzen-

trationsänderung fester Stoffe unter gew. Verhältnissen zu geringfügig ist; demgemäß ist es für das Gleichgew. zwischen Eisen, Wasser, Eisenoxyduloxyd u. Wasserstoff ganz gleichgültig, wieviel von den beiden festen Stoffen Eisen u. Eisenoxyduloxyd u. in welchen Verhältnissen sie vorhanden sind.

Auch wenn keine unlösl. oder flüchtigen Stoffe entstehen, kann die Reaktion oft vollkommen oder fast vollkommen verlaufen, wenn ein großer Überschuß eines der Stoffe vorhanden ist.

Bringt man eine Säure mit einem Alk. zusammen, so entsteht W. u. ein Ester, z. B. $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{-OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-COO-C}_2\text{H}_5 + \text{HOH}$; diese Reaktion geht bei gew. Temp. nur langsam bis zum Gleichgewichtszustande vor sich, erhitzt man aber in einem geschlossenen Gefäße auf 100° , so tritt bereits nach einigen Stunden der Gleichgewichtszustand ein; das Verhältnis der vorhandenen Mengen der vier reagierenden Stoffe ist in jedem Augenblicke bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes ein für die Ausgangsstoffe abnehmendes, für die Produkte zunehmendes; vermehrt man die Menge (also die Konzentration) eines der reagierenden Stoffe, so kann man die Reaktion beliebig nach der einen oder anderen Richtung über den Gleichgewichtszustand hinaus fortschreiten lassen; z. B. verläuft bei Einwirk. von viel Säure auf wenig Alk., oder von viel Alk. auf wenig Säure der Vorgang der Esterbild. fast vollständig u. andererseits wird bei Einwirk. von viel Wasser auf wenig Ester der letztere fast vollständig wieder in Alkohol u. Säure zerlegt.

Bei den meisten chem. Vorgängen handelt es sich jedoch um Gleichgewichtszustände, vollkommene Umsetzungen gehören zu den Seltenheiten; jedenfalls macht bei letzteren in den meisten Fällen die Reaktion ebenfalls Halt, bevor die Grenze des möglichen Umsatzes erreicht ist, allein die Mengen, die bei einem solchen Gleichgewichtszustande unverbunden bleiben, entziehen sich wegen ihrer Geringfügigkeit dem direkten Nachweise.

Vollkommen verlaufende, nicht umkehrbare, chem. Reaktionen finden bei solchen chem. Vorgängen statt, welche nur unter andauernder Energiezufuhr erfolgen können (s. endotherm. Verb., S. 177).

Zu den umkehrbaren Reaktionen gehören sowohl die thermischen (S. 180), als auch die elektrol. (S. 138) Dissoziationen, welche daher gleichfalls dem Massenwirkungsgesetz folgen u. bis zu einem Gleichgewichtszustande verlaufen.

Ist für den Gleichgewichtszustand der Dissoziationsgrad α u. das gesamte Volum v , so wird sowohl bei der thermischen Dissoz.

(z. B. $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$), wie auch bei der elektrol. Dissoz. (z. B. $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) die Konz. der nicht dissoz. Mol. = $1 - \alpha/v$ sein, die der Spaltungsprodukte α/v u. α'/v , wobei indessen hier α u. α' gleich groß sein werden.

Nach dem Massenwirkungsgesetz wird man hier für den Gleichgewichtszustand folgende Gleichung erhalten, wobei die sich daraus ergebende Gleichgewichtskonstante k/k' (S. 160) Dissoziationskonstante heißt u. ebenfalls mit K bezeichnet wird:

$$k \frac{1 - \alpha}{v} = k' \frac{\alpha \alpha'}{v^2} \quad \text{oder} \quad \frac{k}{k_1} = \frac{\alpha \alpha'}{(1 - \alpha)v}$$

Aus dieser Gleichung können versch. wichtige Schlüsse gezogen werden; wird nämlich v vergrößert, so muß $1 - \alpha$ kleiner, α also größer werden, u. die Dissoz. schreitet weiter fort; wird v verkleinert, so muß $1 - \alpha$ größer, mithin α kleiner werden u. die Dissoz. geht zurück, was vollständig der Wirkung der Verdünnung auf die elektrol. Dissoz. u. dem Einfluß des Druckes u. der Temp. auf die thermische Dissoz. (s. diese) entspricht.

Wird bei gleichbleibendem Volum die Menge eines der Spaltungsprodukte vermehrt, so wird $\alpha \alpha'$ größer werden, folglich muß auch $1 - \alpha$ größer, also α kleiner werden, u. die Dissoz. geht zurück (s. S. 142); daher hat man z. B. auch die Dampfdichte von NH_4Cl erst dann normal gefunden, als man sie bei Gegenwart von NH_3 bestimmte (S. 181).

Wird bei unverändertem Volum eines der Spaltungsprodukte entfernt, so wird $\alpha \alpha'$ kleiner, ebenso auch $1 - \alpha$, mithin α größer, u. die Dissoz. schreitet weiter fort u. wird schließlich eine vollständige; wird z. B. NH_4Cl bei Anwesenheit von KOH erhitzt (welches den Chlorwasserstoff des dissoziierten NH_4Cl bindet), so ist schon bei schwacher Erwärmung die Dissoz. vollkommen.

Bei der elektrol. Dissoz. sind diese Beziehungen besonders wichtig; spaltet sich z. B. ein Elektrolyt AB bei Auflösung in die Ionen $A + B$, u. sind die betr. Konzentrationen a, a', b' , so ist nach dem Massenwirkungsgesetz $K a' = a b'$; ist die Lös. mit AB bei der gegebenen Temp. gesättigt, so wird ein Niederschlag erscheinen, wenn das Produkt $a' b'$ (das Löslichkeitsprodukt) überschritten wird. Andererseits wird der Niederschlag sich lösen, wenn das Löslichkeitsprodukt sich verkleinert; daher kann eine schwerlösliche Base oder ein schwerlösliches basisches Salz sich in Säuren lösen, indem die H^+ -Ionen der letzteren sich mit den HO^- -Ionen der Base oder des basischen Salzes zu nicht dissoziiertem Wasser verbinden; es muß sich dann mehr von dem Niederschlage lösen, damit das Löslichkeitsprodukt erreicht werden kann, aber der dissoziierte Teil des gelösten Niederschlages gibt wieder seine HO^- -Ionen an die H^+ -Ionen der Säure ab, u. dies wiederholt sich, bis der Niederschlag ganz gelöst ist.

Das Massenwirkungsgesetz ist ein spezieller Fall des Prinzips des beweglichen Gleichgewichts von LE CHATELIER-VAN'T HOFF: Wird das Gleichgewicht

in einem System durch einen äußeren Einfluß gestört, so entstehen Wirkungen, welche diesem Einfluß entgegenarbeiten. — Das Prinzip läßt sich auch folgendermaßen zusammenfassen: Jeder Zwang, der auf ein im Gleichgewicht befindliches System ausgeübt wird, ruft im System einen Vorgang hervor, der den Erfolg des Zwangs zum Teil aufhebt; man nennt daher das Prinzip auch das Gesetz vom Widerstand gegen den Zwang. Befindet sich ein umkehrbares System im Gleichgewicht, so können aus dem Prinzip folgende Schlüsse gezogen werden:

Rührt der Zwang von dem Zusatz eines der Bestandteile her, so geht die Reaktion nach der Richtung, in welcher dieser Bestandteil verbraucht wird.

Wird der Zwang durch Entfernung eines Bestandteils verursacht, so geht die Reaktion nach der Richtung, in welcher dieser Bestandteil gebildet wird.

Wird der Zwang durch Druckverminderung veranlaßt, so geht die Reaktion nach der Richtung, wo eine Volumvermehrung stattfindet, also sich z. B. ein Gas bildet, durch eine Druckvermehrung geht die Reaktion nach der Richtung, in welcher eine Volumverminderung erfolgt, also z. B. die Menge der vorhandenen Gase sich vermindert.

Rührt der Zwang von einer Erwärmung her, so schlägt die Reaktion die Richtung ein, in welcher sich Verb. bilden, die zu ihrer Bildung Wärme verbrauchen (endotherme Verb. S. 176).

Rührt der Zwang von einer Abkühlung her, so schlägt die Reaktion die Richtung ein, in welcher sich Verb. bilden, die bei ihrer Bildung Wärme entwickeln (exotherme Verb. S. 176).

In dem System CaCO_3 (fest) \rightleftharpoons CaO (fest) + CO_2 (Gas) wird bei gleichbleibendem Drucke eine Temperaturerhöhung einen zunehmenden Zerfall des CaCO_3 in CaO + CO_2 veranlassen, eine Erhöhung des Druckes hingegen bei konstanter Temp. eine zunehmende Bild. des Calciumkarbonats, bis der ursprüngliche Druck sich wieder hergestellt hat. Salze, welche mit ihrer gesättigten Lös. in Berührung sind, werden in größerer Menge durch Drucksteigerung gelöst, wenn das Gesamtvolum des Salzes u. die zu dessen Lös. erforderlichen Wassermenge größer ist, als das Volum der entstehenden Lösung.

b. Die Phasenregel.

Die von GIBBS aufgestellte Phasenregel dient als Wegweiser auf dem Gebiete des physik. u. chem. Gleichgew.;

für dieselben, bzw. für die Phasenregel, sind folgende drei Begriffe von Bedeutung:

1. Die Zahl der Phasen, d. h. derjenigen chemisch u. physikalisch in sich gleichartigen Teile des Gleichgew., welche sich auf physik., bzw. mech. Wege voneinander trennen lassen.

Phasen können sowohl chem. Stoffe als auch Lös. sein, denn auch Lös. sind physik. u. chem. in sich gleichartig, weshalb sie auch physik. oder chem. Gemenge heißen (s. S. 122).

Z. B. besteht das physik. Gleichgewicht $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (d. h. eine ges. Lös. von NaCl in H_2O , welche noch ungelöstes NaCl enthält) aus den drei Phasen festes NaCl, wäßrige Lös. von NaCl u. Wasserdampf, das chem. Gleichgew. CaCO_3 (fest) \rightleftharpoons CaO (fest) + CO_2 (Gas) aus drei Phasen, das chem. Gleichgew. 3Fe (fest) + 4HOH (Wasserdampf) = Fe_3O_4 (fest) + 4H_2 (Wasserstoffgas) aus drei Phasen, denn Wasserdampf u. Wasserstoffgas bilden wie alle Gase nur eine Phase, da sie ein in allen Teilen chem. u. physik. homogenes Gasgemenge darstellen; das Gleichgew. N_2O_4 (Gas) \rightleftharpoons 2NO_2 (Gas) besteht aus einer Phase.

Phasen veränderlicher Konz. sind zunächst die Gase, sodann die flüss. Lös.; feste Lös. haben konstante Konz., da sie den festen Stoffen selbst entsprechen.

Die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Phasen veränderlicher Konzentration ist unabhängig von der Gegenwart anderer Stoffe (Verteilungssatz).

Alle Phasen, welche miteinander im Gleichgew. stehen, können sich bei beliebigen anderen Gleichgew., bei denen ein denselben gemeinsamer Bestandteil in Betracht kommt, vertreten.

2. Die Zahl der Bestandteile (Komponenten); deren Feststellung machtzuweilen bei Gleichgewichten Schwierigkeiten, da nicht alle vorhandenen Molekül-gattungen als Bestandteile angesehen werden dürfen, sondern nur die geringste Anzahl von Molekül-gattungen, mit der sich sowohl die Gleichgewichtsformel, als auch jede vorhandene Phase ausdrücken läßt.

Z. B. besteht das chem. Gleichgewicht $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ aus drei Molekül-gattungen, hat aber nur die zwei Bestandteile CaO u. CO_2 ; nur aus dem CaCO_3 bestehend läßt sich das Gleichgew. nicht betrachten, da sich durch CaCO_3 nicht die Zusammensetzung der vorhandenen gasförmigen Phase ausdrücken läßt; das gasförmige Gleichgew. $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ besteht aus zwei Molekül-gattungen, hat aber nur einen Bestandteil, denn schon aus NO_2 läßt sich das Gleichgew. aufbauen u. $(\text{NO}_2)_x$ drückt die Zusammensetzung der einzigen vorhandenen (gasförmigen) Phase aus.

Aus vorstehenden Beispielen ergibt sich die fast allgemein geltende Regel, daß bei chem. Gleichgewichten die Zahl der

Bestandteile um eine Einheit kleiner ist, als die Zahl aller vorhandenen Molekül-gattungen.

Bei einphasigen Gleichgew. müssen die Bestandteile unabhängig voneinander sein, d. h. ihre Mengen müssen sich ändern lassen, ohne daß sich eine chem. äquivalente Menge eines anderen anwesenden Stoffes ändern muß; das gasförmige oder flüss. Gleichgew. $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, sowie das gasförmige Gleichgewicht $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$ haben daher nur einen Bestandteil, da sich weder N_2O_4 u. NO_2 noch NH_3 u. HCl unabhängig voneinander ändern lassen, das flüss. Gleichgew. $NaCl + H_2O$ (S. 165) hat nur zwei Bestandteile, da die vorhandenen Ionen $Na^+ + Cl^-$ voneinander abhängig sind.

3. Die Zahl der Freiheiten (Freiheitsgrade oder Variablen), d. h. die Zahl der Existenzbedingungen, für welche man die Freiheit hat, gleichzeitig eine oder einige in ihrer Größe zu ändern, ohne daß dadurch das Gleichgewicht gestört wird.

Die Bedingungen, von denen die Existenz des Gleichgew. abhängt, sind Druck, Temp. u. die Konzentrationen der einzelnen Bestandteile in den Phasen.

Z. B. hat das zweiphasige System Wasser + Wasserdampf eine Freiheit, d. h. man kann entweder den Druck oder die Temp. des Systems nach freiem Ermessen ändern, ohne daß sich das System ändert; ist der Druck festgelegt, so kann das System nur bei einer ganz best. Temp. bestehen, ist die Temp. festgelegt, so kann das System nur bei einem ganz best. Druck bestehen; das dreiphasige System Eis + Wasser + Wasserdampf hat keine Freiheit u. ist daher nur bei einem ganz best. Druck (bei 4,6 mm) u. einer gleichzeitig vorhandenen best. Temp. (+ 0,007°) existenzfähig.

Auch jeder einheitliche Stoff hat für jeden Aggregatzustand zwei Freiheiten, d. h. von seinen drei veränderlichen Existenzbedingungen können zwei nach freiem Ermessen geändert werden, ohne daß der betr. Aggregatzustand sich ändert.

Alle Gleichgew. mit gleichen Freiheiten zeigen vollständige Übereinstimmung in ihrem Verhalten, wenn man ihre Freiheiten sich kontinuierlich ändern läßt; so kann man dadurch einen Punkt erreichen (den kritischen Punkt), bei welchem zwei Phasen zusammenfließen, also einander gleich werden; z. B. verschwindet der Unterschied zwischen der flüss. u. gasförmigen Phase eines Stoffes, bei dessen kritischer Temp. (S. 105).

Jedes Gleichgewichtssystem aus einem Bestandteile hat mit zwei Phasen eine Freiheit, mit drei Phasen keine Freiheit; für jeden weiteren Bestandteil wächst die Zahl der Freiheiten um eine; daher hat das aus zwei Bestandteilen u. drei Phasen bestehende System $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$ eine Freiheit (S. 165).

Hieraus ergibt sich die Phasenregel von GIBBS:

Gleichgewicht ist vorhanden, wenn die Summe der Phasen (P) u. Freiheiten (F) eines Systems zwei mehr beträgt als die der Bestandteile (B , s. S. 165), also wenn $P + F = B + 2$.

Die Phasenregel gestattet die Einteilung der Gleichgew. nach der Anzahl der Phasen od. der Bestandteile.

Nach der Anzahl der Phasen unterscheidet man homogene (einphasige) und heterogene (inhomogene oder mehrphasige), nach der Anzahl der Bestandteile unterscheidet man Gleichgewichte 1., 2., 3. Ordnung usw.

Homogene Gleichgewichte sind solche, bei denen alle Bestandteile sich in demselben Aggregatzustand befinden u. so ein gleichartiges (homogenes) System bilden, z. B. als Gase, als gemischte Flüss., als Lös. usw.; solche Gleichgew. sind die in den gasförmigen chem. Systemen $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}$ u. $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, oder in dem flüss. chemischen System $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH} + \text{CH}_3\text{-COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-COO-C}_2\text{H}_5 + \text{HOH}$ (S. 162).

Für den festen Zustand sind bis jetzt nur folgende Gleichgew. bekannt: $\text{BaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$; $\text{BaCO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{BaCrO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3$.

Die Existenz fester Lös. (S. 125) und die, wenn auch nur in sehr geringem Grade vorhandene, Diffusionsfähigkeit (S. 123) fester Stoffe ineinander lassen annehmen, daß es auch in homogenen starren Gemischen (z. B. in Legierungen) zu gegenseitiger chem. Einwirkung und schließlich zur Herstellung eines Gleichgewichtes kommen kann, allein die chem. Vorgänge verlaufen hier so langsam.

Heterogene Gleichgewichte sind solche, bei denen sich Bestandteile in versch. Aggregatzuständen befinden und so ein ungleichartiges (heterogenes) System bilden; solche Gleichgew. sind die in dem chem. System CaCO_3 (fest) \rightleftharpoons CaO (fest) + CO_2 (Gas), ferner in den physik. Systemen KNO_3 (fest) \rightleftharpoons KNO_3 (gelöst), H_2O (flüssig) \rightleftharpoons H_2O (Dampf), H_2O (fest) \rightleftharpoons H_2O (flüssig).

Das heterogene Gleichgew. ist unabhängig von den vorhandenen Mengen der einzelnen Phasen.

Kondensierte Gleichgewichte heißen solche heterogene Gleichgewichte, in denen keine gasförmigen Bestandteile auftreten oder in denen von denselben abgesehen werden kann.

Gleichgewichte erster Ordnung sind vom physik. Standpunkte aus solche zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen eines Stoffes, z. B. zwischen Wasser und Wasserdampf; zwischen Eis und Wasser und Wasserdampf; vom chem. Standpunkte aus solche, die bei der Spaltung komplizierterer Mol. in einfachere Mol. gleicher Zusammensetzung eintreten z. B. $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$.

Gleichgewichte zweiter, dritter Ordnung usw., d. h. solche, bei denen zwei, drei usw. Stoffe (Bestandteile) vorhanden

sind, sind vom physik. Standpunkte aus die Gleichgew. zwischen zwei, drei usw. Stoffen, welche miteinander ein physik. Gemenge (S. 122) bilden, z. B. die Mischung von zwei, drei usw. Gasen oder Flüss. miteinander, die Lös. von ein, zwei usw. festen Stoffen in einer Flüss., vom chem. Standpunkte aus die Gleichgewichte, welche unter Einw. von zwei, drei usw. Stoffen aufeinander zustande kommen.

Die Phasenregel gestattet die Einteilung der heterogenen Gleichgewichte nach der Anzahl der Freiheiten, welche man aus der Regel berechnen kann (s. unten), in non-, uni-, bi-, tri- usw.-variable.

Die Phasenregel gestattet die Zahl der Freiheitsgrade einerseits u. der Phasen andererseits, welche für die gegebenen Bestandteile eines Systems im Gleichgewichtszustande vorhanden sein müssen, vorher zu bestimmen, denn $F = B + 2 - P$ u. $P = B + 2 - F$.

Aus letzterer Gleichung ergibt sich: Befindet sich ein heterogenes System im vollständigen Gleichgewichte, so muß eine Phase mehr vorhanden sein als die Zahl der Bestandteile beträgt; sind mehr Phasen vorhanden, so ist Gleichgew. nur bei ganz bestimmten Größen der Temp., des Druckes u. der Konz. der einzelnen Phasen möglich; sind weniger Phasen vorhanden, so ist das Gleichgew. unvollständig.

Ein nonvariables Gleichgewichtssystem ist das von Wasserdampf + Wasser + Eis, welches nur bei $0,007^{\circ}$ u. 4,6 mm Druck koexistieren kann; dieses System hat einen Bestandteil u. drei Phasen, also ist $F = 1 + 2 - 3 = 0$; es kann also weder Druck noch Temp. willkürlich gewählt werden, ohne das Syst. zu zerstören.

Ein monovables System ist CaCO_3 (fest) \rightleftharpoons CaO (fest) + CO_2 (Gas), denn es hat 2 Bestandteile u. 3 Phasen, also ist $F = 2 + 2 - 3 = 1$; es ist also entweder die Temp. wählbar u. dann bei jeder Temp. der Druck, unter dem das System stehen muß, ein ganz bestimmter, oder es ist der Druck wählbar u. dann die Temp. bei jedem Drucke eine ganz bestimmte.

Die Feststellung der in einem Gleichgew. vorhandenen Phasen durch die Phasenregel ist von Bedeutung für solche Fälle, in denen die Natur der Phasen der direkten Beobachtung unzugänglich ist; z. B. nimmt Palladiummetall große Wasserstoffmengen auf, von denen sich nicht beurteilen läßt, ob sie mit dem Palladium eine chem. Verb. von Pd_2H bilden oder ob sie nur vom Palladium zu einer festen Lös. absorbiert sind; im Falle chem. Bindung würde nach partieller Zersetzung das Gleichgew. Pd_2H (fest) \rightleftharpoons Pd_2 (fest) + H (Gas), also 2 Bestandteile u. 3 Phasen vorhanden sein, also müßten die Freiheitsgrade $F = 2 + 2 - 3 = 1$ sein, während in Wirklichkeit keine solchen vorhanden sind, also keine chem. Verb., sondern eine feste Lös. vorhanden sein muß.

Die Phasenregel stellt sich die Aufgabe, die Existenzgrenzen der einzelnen Phasen u. Gleich-

gew. zu bestimmen u. sucht so ein Hauptziel der Chemie zu erreichen, nämlich die Vorausbestimmung des physik. u. chem. Zustandes eines Gleichgewichtssystems unter den versch. Bedingungen von Temperatur, Druck u. Konzentration.

Die Hauptvorgänge bei der Bildung der Erdrinde waren die allmähliche Erstarrung anfangs flüss. Massen u. die Eintrocknung anfangs flüss. Lös., bei welchen Vorgängen es sich um die Verschiebung von physik. Gleichgewichtszuständen handelte, zu denen sich auch Verschiebungen von chem. Gleichgewichtszuständen, namentlich unter dem Einfluß von Temp. u. Konz. gesellten. So haben sich z. B. die großen Salzlager durch Eintrocknen großer Meeresarme gebildet, wobei sich über dem Steinsalz die im Meerwasser vorhandenen anderen Salze (die Abraumsalze) als Mineralschicht absetzten; diese Abscheidungen sind nun zum großen Teil zusammengesetzte Salze, deren Entstehung nicht durch allmähliches Abscheiden der betr. Salze, je nach dem Grade ihrer beim Verdunsten der Lös. zunehmenden Unlöslichkeit, allein erklärt werden kann, während dies möglich ist, wenn man die Temp. u. Konz. der Lös. im Zeitpunkte der Abscheidung berücksichtigt; die Reaktion $2\text{NaCl} + 2\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{aq} \rightleftharpoons \text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{aq} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq} + 4\text{H}_2\text{O}$ verläuft bei Temp. unter 31° von rechts nach links, während oberhalb 31° neben krist. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq}$, nach Blödit, $\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{aq}$, sowie Wasser entsteht.

c. Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit des Verlaufs chem. Vorgänge heißt Reaktionsgeschwindigkeit u. ist das Verhältnis der in der Raumeinheit (Liter) umgesetzten (auch hier in Grammol. berechneten) Stoffmengen zu der dabei verlaufenen Zeit.

Auch die Reaktionsgeschwindigkeit hängt mit der Arbeit, welche ein chem. Vorgang leisten kann, zusammen; dieselbe ist für die Heranziehung chem. Vorgänge zur Arbeitsleistung von größter Bedeutung, denn ein chem. Vorgang, der eine enorme Arbeit zu leisten vermag, ist ohne Nutzen, wenn er erst in langen Zeiträumen abläuft, u. dasselbe gilt von chem. Vorgängen, welche sehr rasch verlaufen, denn die Maschinen sind nicht so vollständig konstruierbar, daß sie solche rasch auftretende Energiemengen bewältigen können, sondern dieselben würden größtenteils statt in Arbeit in Wärme übergehen; z. B. geht die Reaktion $\text{H}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$ bei gew. Temp. zu langsam, bei höherer Temp. zu schnell vor sich, um in Maschinen ausnutzbar zu sein.

Das Massenwirkungsgesetz gibt, wie S. 160 gezeigt

wurde, nicht nur Auskunft darüber, wie der Gleichgewichtszustand sich mit dem Mengenverhältnis der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe sich ändert, sondern auch über die Geschwindigkeit, mit welcher derselbe erreicht wird; es ist also das Grundgesetz sowohl für das Gleichgewicht als auch für die Reaktionsgeschwindigkeit; auch letztere ist der Konz. der vorhandenen, reagierenden Massen proportional, vorausgesetzt, daß der Vorgang bei konstanter Temp. verläuft.

Alle chem. Vorgänge haben in bezug auf ihre Reaktionsgeschw. das Gemeinsame, daß diese zuerst am größten ist u. dann immer kleiner wird; die Gesamtgeschw. einer Reaktion ist äußerst verschieden; z. B. verlaufen Ionenreaktionen fast momentan, Molekularreaktionen dagegen fast stets sehr langsam, weshalb die Reaktionsgeschw. der Salzbild. in wäßriger Lös. sehr groß ist, hingegen sehr klein bei der Bild. u. Zersetzung org. Verb., so daß sich dieselbe hier gut messend verfolgen läßt u. ebenso bei chem. Vorgängen in Gasen, wenn man hohe Temp. vermeidet; andererseits wirken z. B. Wasserstoff und Sauerstoff bei gew. Temp. so träge aufeinander, daß eine Messung der Geschwindigkeit der Reaktion unmöglich wird; Erniedrigung oder Erhöhung der Temp. ermöglicht es in solchen Fällen zuweilen, die Versuchsbedingungen derart zu ändern, daß die Geschwindigkeit eine meßbare wird.

Man nimmt gegenwärtig an, daß alle chem. Vorgänge, welche nur bei höherer Temp. wahrnehmbar erfolgen, auch bei gew. Temp. stattfinden, aber sich dann, infolge der äußerst langsamen Reaktionsgeschw., der Wahrnehmung entziehen; wenn eine Erniedrigung der Temp. um 10° nach S. 173 die Reaktionsgeschw. auf die Hälfte herabsetzt, so muß eine Reaktion, die bei 170° in 15 Minuten erfolgt, bei 160° schon 30 Minuten u. bei 20° etwa ein Jahr ($2^{15} \times 15$) brauchen.

Der meist zu rasch oder zu langsam erfolgende Verlauf chem. Vorgänge erschwert in vielen Fällen die genaue Bestimmung der Größe der Reaktionsgeschw. Am einfachsten ist die Bestimmung beim homogenen Gleichgew. (S. 167) u. hier wieder bei den nicht umkehrbaren, also vollkommen verlaufenden Reaktionen, wenn bei einem einseitig (also nicht umkehrbaren u. daher vollständig) verlaufenden chem. Vorgang nur ein einziger Stoff Konzentrationsänderungen erleidet, z. B. wenn die Geschw. des Prozesses $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Rohr-

zucker) + $H_2O = C_6H_{12}O_6$ (Dextrose) + $C_6H_{12}O_6$ (Lävulose) bei Gegenwart einer Säure messend verfolgt wird.

Je nachdem ein chem. Vorgang von einem (wie im vorstehenden Prozesse) oder von mehreren Mol. ausgeht, unterscheidet man uni-, bi-, tri-, usw. -molekulare Reaktionen; z. B. ist der Vorgang $N_2O_4 = 2NO_2$ eine unimolekulare Reaktion, $2NO_2 = N_2O_4$ eine bimolekulare.

Beträgt die Zahl der die Reaktion bewirkenden Mol. mehr wie drei, wie dies ja bei vielen Reaktionen der Fall ist, so zeigt sich, daß eine solche Reaktion sich aus einer Reihe einfacherer Reaktionen zusammengesetzt betrachten läßt, von denen in keiner mehr als drei Mol. zueinander in Beziehung stehen, weshalb das Studium der uni-, bi- u. trimolekularen Reaktionen für alle Fälle ausreichend ist.

Die Reaktionsgeschw. chem. Vorgänge in heterogenem Gleichgew. (z. B. die Auflös. von Metallen oder Oxyden in Säuren, S. 167) ist noch wenig erforscht, da sie außer von der Temp. noch von vielen anderen Umständen (der Oberfläche der eintauchenden Stoffe, der Erschütterung u. der Diffusionsfähigkeit der Stoffe usw.) abhängt und daher noch große Schwierigkeiten bietet.

Die Auflösungsgeschw. von manchen Metalloxyden in Säuren, u. ebenso diejenige bei dem physik. Vorgang des Lösens fester Stoffe, ist in jedem Zeitmomente proportional dem Unterschiede zwischen der in jenem Momente herrschenden Konz. u. der Konz. der betr. Lös. im gesätt. Zustande; sie wird namentlich durch die Diffusionsgeschw. in der Grenzschicht zwischen den vorhandenen Phasen bestimmt u. ist gleich groß u. gleich der letzteren.

Verläuft ein chem. Vorgang fast oder ganz vollständig, so ist im allgemeinen nach einer Zeit, welche zehnmal so groß ist, wie die zum Ablaufe der halben Reaktion erforderliche, der noch nicht umgesetzte Teil des Systems unter den Betrag des Meßbaren herabgesunken. Bei diesen Reaktionen ist die Geschwindigkeit der entgegenges. Reaktion äußerst klein, daher kommt nur die Reaktionsgeschw. der aufeinander wirkenden Ausgangsstoffe in Betracht, welche in jedem Augenblicke proportional ist dem Produkte der Konz. (der aktiven Masse) der noch nicht chem. umgesetzten Ausgangsstoffe und einem konstanten Geschwindigkeitskoeffizienten (der Geschw.- oder Reaktionskonstante S. 160), der jedoch für uni-, bi-, trimolekulare Reaktionen (s. oben) je einen versch. Wert besitzt.

Mit Hilfe dieses Geschwindigkeitskoeffizienten läßt sich daher

andererseits die oft direkt nicht feststellbare Tatsache bestimmen, ob ein chem. Vorgang uni-, tri- usw. molekular ist; z. B. ist die Annahme berechtigt, daß der Zerfall des Arsenwasserstoffgases AsH_3 eine tetramolekulare Reaktion ist, da das sich dabei auscheidende Arsen als Mol. in festem Zustande mindestens aus vier Atomen besteht (S. 30): $4\text{AsH}_3 = \text{As}_4 + 6\text{H}_2$; die Feststellung des Geschwindigkeitskoeffizienten ergibt jedoch den für unimolekulare Reaktionen zutreffenden; es muß also die Zersetzung verlaufen: $\text{AsH}_3 = \text{As} + \text{H}_3$, so daß jedes Mol. zuerst in seine Atome zerfällt u. sich erst hierauf je zwei H-Atome zu einem H-Mol. u. eine unbekannte Anzahl As-Atome zu einem As-Mol. verbinden.

Verläuft ein chem. Vorgang nur bis zum Gleichgewicht, so muß in diesem die Reaktionsgeschw. auf beiden Seiten des Systems gleich groß geworden sein, d. h. es müssen sich die Ausgangsstoffe der Reaktion ebenso rasch vereinigen, wie sich die Produkte wieder zu den Ausgangsstoffen zurückbilden; z. B. vermischt man ein Grammol. Alkohol u. Essigsäure, so tritt dieser Fall u. also Gleichgewicht ein, sobald sich $\frac{2}{3}$ des bei vollkommenem Umsatze entstehbaren Äthylacetats gebildet haben.

Es läßt sich also beim Gleichgew. zwar direkt weder die Geschwindigkeit des Umsatzes der Ausgangsstoffe, noch die des gleichzeitig stattfindenden Umsatzes der Produkte, messen, aber man kann diesen Vorgang so betrachten, als ob die entgegengesetzt stattfindenden Reaktionen unabhängig nebeneinander verliefen (Prinzip der Koexistenz) u. die Differenz dieser beiden Geschwindigkeiten ist meßbar, da sie ja der Geschwindigkeit entsprechen muß, mit welcher die Reaktion dem Gleichgewichtszustande zustrebt.

Da der in jedem Zeitmoment zu beobachtende chem. Umsatz gleich ist dem Umsatze in der einen Richtung der chem. Gleichung, vermindert um den Umsatz in der anderen Richtung, so kann man durch Feststellung dieser Differenz der chem. Umsätze auch die Differenz der Reaktionsgeschw. erfahren.

Z. B. bestimmt man einerseits wieviel sich in jedem Zeitmoment Äthylacetat aus Essigsäure u. Äthylalkohol bildet u. andererseits, wieviel sich Äthylalkohol u. Essigsäure aus Äthylacetat u. Wasser bildet u. berechnet aus der Differenz der beiderseits entstandenen Massen der Produkte die Reaktionsgeschwindigkeit.

Außer von der Natur und der Konz. der aufeinander wirkenden Stoffe ist die Reaktionsgeschw. abhängig von Temp., Belichtung (s. Photochemie), Katalysatoren, Lösungsmitteln u. bei Gasen vom Druck.

Die Erhöhung der Temp. beschleunigt die Reaktionsgeschwindigkeit stets.

Der Einfluß der Temp. läßt sich nicht allein daraus erklären, daß mit deren Zunahme die Zahl der Zusammenstöße der Mol. der reagierenden Stoffe zunimmt, da diese Geschwindigkeit der Molekularbewegung in Gasen, u. wahrscheinlich auch in Flüss., bei mittlerer Temp. für jeden Wärmegrad nur etwa um $\frac{1}{6}$ Proz. ansteigt, während die wirkliche Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit für jeden Wärmegrad etwa 10 Proz. beträgt u. ebensoviel die Verzögerung derselben bei entspr. Abkühlung; eine Erklärung für diese Erscheinung ist noch nicht gefunden worden.

Daher sucht man Reaktionen, deren Verlauf bei gew. Temp. sehr heftig erfolgt, durch Abkühlen zu mäßigen u. solche, deren Verlauf zu langsam ist, durch Erwärmen zu beschleunigen. Sind die reagierenden Stoffe, bzw. deren Lösungsmittel flüchtig, so nimmt man zur Verhinderung der Verflüchtigung die Erhitzung in verschlossenen Gefäßen oder Röhren vor; das Erhitzen vieler org. Verb., die sich verbinden sollen, erfolgt in solchen Gefäßen nicht wegen des erreichbaren, höheren Drucks, sondern wegen der erreichbaren, höheren Temperatur.

Der Druck ändert die Geschw. nur bei multimolekularen Reaktionen von Gasen, u. zwar bei bimolekularen proportional dem Druck, bei trimolekularen proportional dem Quadrate des Drucks.

Die Natur des Lösungsmittels, sowie kleine Änderungen desselben, beeinflussen die Geschw. der in dem Lösungsmittel stattfindenden Reaktion.

Der bimolekulare Vorgang $N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = N(C_2H_5)_4J$ findet in einer Lös. von Aceton 340mal, von Benzylalkohol 700mal rascher statt, wie in einer Lös. von Hexan; die Umlagerung von Ammoniumcyanat in Harnstoff findet in Wasser, das 10 Proz. Aceton enthält, um die Hälfte rascher statt, wie im gleichen Vol. reinen Wassers.

Gewisse Stoffe üben durch ihre Gegenwart, oft schon in ganz geringen Mengen, eine beschleunigende oder verzögernde Wirkung auf die Reaktionsgeschw. aus, ohne dabei bloß wahrnehmbar verändert zu werden; man nennt diese Erscheinung Katalyse u. die betr. Stoffe Katalysatoren.

Die Einleitung einer Reaktion geht also nicht vom Katalysator aus, sondern wäre auch ohne ihn eingetreten, aber mit einer anderen, oft unmeßbar kleinen Geschwindigkeit.

Katalysatoren beeinflussen nicht die Affinität,

sondern die Reaktionsgeschw.; wird somit die Geschwindigkeitskonstante geändert, so wird andererseits die Gleichgewichtskonstante nicht geändert, denn der Katalysator wird die von links nach rechts verlaufende Gleichgewichtsreaktion in demselben Maße ändern, wie die umgekehrte Reaktion (S. 175).

Auch Belichtung kann wie ein Katalysator wirken.

Es gibt spezielle Katalysatoren, welche nur bei bestimmten Reaktionen wirksam sind, u. allgemeine Katalysatoren, ferner gibt es beschleunigende (positive) u. verzögernde (negative) Katalysatoren.

Zu den allgem. u. pos. Katalysatoren gehören vor allem die Säuren u. Basen, von denen eine geringe Menge fast alle langsam verlaufenden Prozesse beschleunigt, vorausgesetzt, daß sich diese Stoffe nicht mit einem der reagierenden Stoffe verbinden.

Die Metalle der Platingruppe, namentlich Platin u. Palladium, können Oxydationsvorgänge beschleunigen, z. B. die momentane Vereinigung von $H_2 + O$ bewirken.

Viele Metalloxyde beschleunigen die Entwicklung von Sauerstoff aus sauerstoffreichen Verb., z. B. aus $KClO_3$, Chlorkalk usw.

Geringe Wasserdampfmenge beschleunigen viele Reaktionen, z. B. explodiert ein trocknes Gemenge von $CO + O$ nur sehr schwer, trocknes HCl - und NH_3 -Gas vereinigen sich nicht, usw.

Die Oxydation von Na_2S durch Sauerstoff wird durch Spuren von Mannit, Benzylalkohol usw. erheblich verlangsamt; letztere Stoffe sind also hier negative Katalysatoren.

Neutralsalze können in vielen Fällen die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflussen u. zwar meistens beschleunigen; im Gegensatz zu der ähnlichen Wirkung von Säuren u. Basen ist diese Beeinflussung auf die Änderung des Dissoziationsgrades der reagierenden Stoffe zurückzuführen (S. 142).

Viele Katalysatoren spielen in der Technik eine große Rolle, z. B. in der Schwefelsäurefabrikation, bei welcher versch. Katalysatoren (Platin, NO usw.) für die Verbindung von schwefliger Säure mit Sauerstoff Verwendung finden. Sowohl in der Technik als auch in der Biologie sind von größter Bedeutung die Enzyme (ungeformte Fermente) genannten org., kolloidalen Verb., welche den Eiweißstoffen nahe stehen u. in gewissen Pilzen entstehen und aus diesen dargestellt werden; dieselben lassen sich einteilen in Eiweiß verdauende, Saccharide, Glykoside u. Fette spaltende, oxydierende, reduzierende u. koagul. Enzyme.

Da nur bestimmte Enzyme auf bestimmte Verb. einwirken, so muß zwischen beiden eine Analogie in der molekularen Konfigura-

tion bestehen, Enzymol. und Stoffmol. müssen zueinander passen wie Schloß und Schlüssel.

Gewisse Metallsole (S. 134) zeigen ähnliche Wirkungen wie Enzyme u. können wie diese durch giftige Stoffe in ihrer Wirkung geschwächt, bzw. vernichtet werden.

Da Katalysatoren bei Gleichgewichtsreaktionen diese von links nach rechts ebenso beschleunigen, wie umgekehrt, so müssen sie auch instande sein, Verb. aus den Stoffen aufzubauen, welche sie in diese Stoffe spalten, u. man muß also instande sein, auf diese Art aus einfacheren Spaltlingen sehr komplizierte Verb. herzustellen, z. B. Di- u. Polysaccharide aus den Monosacchariden, Glykoside aus ihren Bestandteilen u. Eiweißstoffe aus deren bekannten Spaltlingen; dieses Problem ist bereits teilweise verwirklicht, denn wie man Maltose durch Hefeezym in 2 Mol. Glykose spalten kann, so kann man ausgehend von 2 Mol. Glykose mit Hefeezym zu Isomaltose gelangen: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightleftharpoons 2C_6H_{12}O_6$, Amygdalin wird durch das Enzym Emulsin in Glykose, Benzaldehyd u. HCN gespalten: $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_6H_5-CHO + NCH_3$, u. umgekehrt hat man aus den Spaltlingen das Amygdalin durch gewisse Enzyme aufbauen können.

Zur Erklärung der Wirkung der posit. Katalysatoren nimmt man in manchen Fällen an, daß sie sich zuerst mit einem Bestandteil des einen Stoffes verbinden u. ihn dann an den anderen Stoff abgeben, also unbeständige Zwischenprodukte bilden.

Die Wirkung der meisten pos. Katalysatoren läßt sich mit der Wirkung frischen Öles auf ein Uhrwerk vergleichen, dessen Räderachsen sich infolge dickgewordenen alten Öles vorher mit großer Reibung, also sehr langsam bewegten.

Die Wirkung neg. Katalysatoren beruht vielleicht oft darauf, daß pos. Katalysatoren gebunden oder zerstört werden; die Wirkung der Enzyme hat noch keine Erklärung gefunden.

2. Umwandlung von chem. Energie in mech. Energie.

Die Änderungen der chem. Energie in mech. Energie treten in Form von Volumenergie auf; mit jedem chem. Vorgang ist eine Volumänderung verbunden, welche am größten bei Gasreaktionen ist, wobei das Gas durch Verschiebung des äußeren Drucks (Luftvolums) eine neg. oder pos. äußere Arbeit leistet; bei Reaktionen, an denen nur feste oder flüss. Stoffe teilnehmen, ist die Verschiebung des äußeren Druckes um die Volumdifferenz vor und nach der Reaktion so gering, daß diese äußere Arbeit hier nicht in Betracht kommt, hingegen sind die inneren mech. Arbeiten, welche dadurch bewirkt werden, daß die Affinitätsdrucke (S. 176) u. inneren Drucke (S. 109) um jene Volumdifferenz verschoben werden, oft außerordentlich groß.

Mit Kenntnis der Ausdehnung u. Kontraktion der Molekular- u. Atomvolumen, sowie der Affinitäts- u. inneren Drucke wird daher dereinst eine genaue Berechnung der molekularen Gesamtarbeiten, sowie der atomaren Einzelarbeiten möglich sein. Vorläufig befindet sich die Bearbeitung dieses Gebietes noch im Anfangsstadium.

Das Atomvolumen eines Elements in einer Verb. ist um so kleiner, je größer dessen Affinität zu den Atomen ist, mit welchen es unmittelbar verbunden ist; es äußert sich also die Affinität als ein mit deren Größe zunehmender Druck (Affinitätsdruck) und die Kontraktionen der Atome sind diesen Affinitätsdrucken proportional, so daß die Kenntnis der Kontraktionen der Atomvolumen eines Elements zur Bestimmung von dessen Affinität genügen würde.

Da also für die Atome der Intensitätsfaktor, die Affinität, durch den Druck meßbar wird, welcher das Volum der elastischen Atome vermindert, so muß der Kapazitätsfaktor das Volum der Atome oder eine einfache Funktion derselben u. die chem. Energie der Atome daher das Produkt dieser beiden Faktoren sein (S. 157).

Thermochemie oder Beziehungen zwischen chem. Energie und therm. Energie.

1. Allgemeines.

Von allen Umwandlungen chem. Energie in andere Energien erfolgt die in Wärmeenergie am leichtesten; bei allen chem. Vorgängen tritt Entwicklung oder Absorption von Wärme (oft auch zugleich noch von anderen Energiearten begleitet) auf.

Die in Aufnahme u. Abgabe von Wärme bestehenden Energieänderungen geben wichtige Aufschlüsse über den Verlauf einer Reaktion, die Bildungsweise, Beständigkeit und Natur der entstehenden Verb.; es werden jedoch bei der chem. Verb. von Stoffen, welche die größten Affinitäten (S. 149) zueinander zeigen, keineswegs immer die größten Wärmemengen entbunden, sondern dieselben hängen außerdem von den Zustandsveränderungen der beteiligten Stoffe ab, so daß die entwickelte oder aufgenommene Wärmemenge nicht, wie man früher annahm, als Maß für die Affinität der dabei sich beteiligenden Stoffe dienen kann (S. 157).

Je nachdem bei einer chem. Reaktion Wärme entwickelt oder aufgenommen wird, bezeichnet man die Reaktion als exothermische oder endothermische; ebenso heißt eine Verb. exotherm oder endotherm; je nachdem bei ihrer Bild. Wärme frei oder gebunden wird.

Die einen chem. Vorgang begleitende Änderung des Wärmezustandes heißt Wärmetönung. Exothermische Vorgänge bezeichnet man daher auch als solche mit pos. Wärmetönung, endothermische als solche mit neg. Wärmetönung u. mißt dieselbe nach Wärmeeinheiten oder Kalorien, indem man zum Messen großer Wärmemengen die große Kalorie (Kilogrammkalorie = Cal.) annimmt, d. h. die Wärmemenge, welche 1 kg Wasser um 1° erwärmt, während zum Messen kleiner Wärmemengen die kleine Kalorie (Grammkalorie = cal.) dient, d. h. die Wärmemenge, welche 1 g Wasser um 1° erwärmt.

Die Wärmetönung berechnet man der leichten Vergleichbarkeit halber nicht auf Grammeinheiten, sondern stets auf Grammoleküle. Vorgänge, bei denen die Wärmetönung unendlich klein ist, heißen thermoneutral.

Je nach der Art des Vorgangs, welcher die Wärmetönung veranlaßt, unterscheidet man Lösungs-, Verdünnungs-, Bildungs-, Zersetzungs-, Neutralisations- u. Verbrennungswärme, ferner Hydratationswärme (d. h. die bei der Verb. eines Stoffs mit einer bestimmten Anzahl von Wassermoleküle auftretende Wärmetönung) und Dissoziationswärme (d. h. die bei Spaltung eines gelösten Stoffs in seine Ionen auftretende Wärmetönung); die auf die Grammol. der untersuchten Stoffe berechnete Wärmetönung wird als molekulare Lösungs-, Bildungswärme usw. bezeichnet.

Zur Messung der Wärmetönung in Flüssigkeiten oder Lösungen dient das Mischungskalorimeter, ein Gefäß aus Metall oder Glas, in welchem die aufeinander einwirkenden Stoffe, deren Temp. vorher genau festgestellt wurde, gemischt werden; aus der entstehenden Temp.-Änderung der vorhandenen, genau gemessenen Wassermenge wird die Wärmemenge berechnet.

Zum Messen der Wärmetönung bei Verbrennungen dient das Verbrennungskalorimeter, welches aus einer verschließbaren Stahlkugel besteht (kalorimetrische Bombe), die innen mit Platin oder Emaille überzogen ist; in dieser wird der betr. Stoff in auf etwa 25 Atm. komprimiertem Sauerstoff mit Hilfe von einem durch Elekt. glühend gemachten Draht entzündet u. verbrannt; aus der Temp.-Erhöhung der die Stahlkugel umgebenden Wassermenge, welche sich in einem Mischungskalorimeter befindet, wird dann die entwickelte Wärmemenge berechnet.

Exothermische Verbindungen enthalten weniger Energie als ihre Komponenten, sind also bei gew. Temp. beständiger als diese, u. ihre Bild. verläuft, einmal eingeleitet, ohne weitere Wärme-(Energie-)zufuhr von außen (S. 153) je nach der entwickelten Wärmemenge mit größerer oder ge-

ringerer Geschwindigkeit, welche sich mitunter bis zur Explosion steigern kann (z. B. bei der Bild. von H_2O aus $H_2 + O$, von HCl aus $H + Cl$); ihre Zerlegung erfordert andauernde Zufuhr von Wärme (oder anderer Energie) u. ist also eine endothermische Reaktion, verläuft nur langsam, nie unter Explosion, und ist durch das entgegengesetzte Vereinigungsbestreben der Komponenten begrenzt, denn da diese Komponenten infolge von Wärmeaufnahme energiereicher sind, als die ursprüngliche Verb., können sie sich wieder in diese zurückbilden (s. Dissoziation, S. 180).

Endothermische Verbindungen enthalten mehr Energie als ihre Komponenten, können daher mehr oder minder leicht in diese zerfallen, u. ihre Bild. verläuft nur langsam u. unter andauernder Wärmezufuhr (oder anderer Energiezufuhr) von außen, wobei infolge der Temperaturerhöhung die Vereinigung durch das Zerfallbestreben der entstandenen Verb. oft nur teilweise stattfindet; ihre Zerlegung erfordert keine Zufuhr von Wärme (oder anderer Energie), sondern bedarf nur einer äußeren Anregung, um dann von selbst rasch und vollständig (oft so rasch, daß Explosion erfolgt, S. 183) unter Wärmeentwicklung zu verlaufen, und ist also eine exothermische Reaktion; die hierbei entstandenen Zersetzungsprodukte können sich nicht wieder verbinden, wenn die Temp. niedriger gemacht wird, denn dieselben sind infolge von Wärmeabgabe energieärmer als die ursprüngliche Verb.; hieraus erklärt sich die Existenz vieler nicht umkehrbarer Reaktionen (s. S. 162).

Chem. Gleichungen, welche auch die mit dem betr. Prozesse verbundenen Wärmetönungen angeben, heißen thermochemische Gleichungen.

Die Wärmetönung wird von der Temp. u. dem Aggregatzustand beeinflusst; man bezieht daher dieselben (die Kalorien S. 177) auf den Zustand, in welchem sich die reagierenden Stoffe bei 18° befinden u. fügt, wenn Temp. oder Aggregatzustand sich aus der Gleichung nicht eindeutig ergeben, einen Index zu derselben; z. B. besagen die Gleichungen $H_2O_{fl} = H_2O_{fs} + 1440 \text{ cal.}$ u. $H_2O_{gas} = H_2O_{fl} + 9670 \text{ cal.}$, daß die mol. Schmelzwärme des Wassers 1440, die Verdampfungswärme 9670 kleine Kalorien beträgt.

Kommt ein Stoff in viel Wasser gelöst zur Verwendung, so bezeichnet man dies durch aq. oder + aq. (= aqua); z. B. bedeutet $HCl \text{ aq.} + NaOH \text{ aq.} = NaCl \text{ aq.} + 13700 \text{ cal.}$, daß die Reaktion in wäßriger Lös. erfolgte; die wäßrigen Lös. müssen bei diesen

Reaktionen so verdünnt sein, daß weiterer Wasserzusatz keine Wärmetönung hervorbringt.

Jede Verbindung hat eine bestimmte Bildungswärme, welche ihrer Zersetzungswärme gleich ist (Gesetz von LAVOISIER u. LAPLACE).

Z. B. wenn sich 2,02 g Wasserstoff u. 16 g Sauerstoff zu flüss. Wasser verbinden, so wird eine Wärmemenge von 68 Cal. entwickelt: $2\text{H} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + 68 \text{ Cal}$, während 126,8 g Jod u. 1,01 g Wasserstoff sich unter Absorption einer Wärmemenge von 6 Cal. vereinigen: $\text{J} + \text{H} = \text{HJ} - 6 \text{ Cal}$. Soll 1 Grammol. Wasser = 18 g in seine Elemente zerlegt werden, so muß ihm die entwichene Wärmemenge von 68 Cal. wieder zugeführt werden, welche in den freiwerdenden Elementen (bzw. Mol.) dann als chem. Energie enthalten ist: $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{O} - 68 \text{ Cal}$., während bei der Zerlegung von 1 Grammol. Jodwasserstoff = 127,8 g eine Wärmeentwicklung von 6 Cal. erfolgt: $\text{HJ} = \text{H} + \text{J} + 6 \text{ Cal}$.

Die Wärmeentwicklung, welche einen chem. Vorgang begleitet, ist stets dieselbe, gleichviel ob der Vorgang mit einem Male oder durch Zwischenprozesse verläuft (Gesetz von HESS).

Z. B. werden bei der Lösung von 39 g Kalium in 36,4 g gelöster Chlorwasserstoffsäure 61,8 Cal. entwickelt, gleichviel ob der Prozeß auf einmal verläuft; $\text{K} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{H} + 61,8 \text{ Cal}$. oder in zwei Reaktionen: $\text{K} + \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} + \text{H} + 48,1 \text{ Cal}$; $\text{KOH} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + 13,7 \text{ Cal}$.

Das Gesetz von Hess ist äußerst wichtig, da es in vielen Fällen gestattet, Wärmetönungen zu berechnen, welche auf direktem Wege nicht feststellbar sind; z. B. ist die Bildungswärme des Kohlenoxyds (CO) = 26,3 Cal. hergeleitet aus der Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlendioxyd: $\text{C} + 2\text{O} = \text{CO}_2 + 94,3 \text{ Cal}$. u. aus der Verbrennung von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd: $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2 + 68 \text{ Cal}$., folglich $94,3 \text{ Cal} - 68 \text{ Cal} = 26,3 \text{ Cal}$.

Bei vielen chem. Vorgängen besteht das Bestreben zur Erzeugung desjenigen Stoffs, bei dessen Bildung die größte Wärmeentwicklung erfolgt (Prinzip der größten maximalen Arbeit, THOMSONS Regel, BERTHELOTS Prinzip, Principe du travail maximum).

Z. B. bildet sich in einem System von Kalium + Chlor + Brom nicht Bromkalium KBr, sondern Chlorkalium KCl, denn $\text{K} + \text{Br} = \text{KBr} + 90 \text{ Cal}$; $\text{K} + \text{Cl} = \text{KCl} + 106 \text{ Cal}$.

Demzufolge tritt ein chem. Vorgang meistens um so leichter ein, je leichter die entstehenden Produkte Gelegenheit finden, eine zweite Reaktion einzugehen, da dann eine größere Wärmeentwicklung erfolgt; z. B. zersetzt Chlor das Wasser nur langsam: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} = 2\text{HCl} + \text{O} + 10 \text{ Cal}$.; kann aber der Sauerstoff sofort wieder eine chem. Wirkung ausüben (was z. B. bei Gegenwart von

Schwefeldioxyd SO_2 der Fall ist), so findet rasche Zersetzung des Wassers statt: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} + \text{SO}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl} + 74 \text{ Cal.}$

Das Prinzip der größten Arbeit hat nicht die allgemeine Gültigkeit, welche man demselben zuerst zugeschrieben hatte; es trifft namentlich bei Reaktionen zu, die unter gew. Temp.- u. Druckverhältnissen verlaufen u. bei solchen Stoffen, die gegen Temperaturerhöhung stabil sind; bei hohen Temp. gilt es nicht, es findet hier im Gegenteil, wie schon die vielen Dissoziationsvorgänge (s. unten) zeigen, meist Bildung endothermischer Verbindungen statt, hingegen nimmt seine Gültigkeit mit der Annäherung gegen den absoluten Nullpunkt immer mehr zu. (Siehe ferner S. 157.)

2. Umwandlung von therm. Energie in chem. Energie.

Dieselbe findet statt bei der Entstehung endothermischer Verbindungen u. bei der durch Wärmezufuhr erfolgenden Zerlegung exothermischer Verbindungen, welche ein Dissoziationsvorgang ist.

Dissoziation nennt man die durch gewisse Ursachen erfolgende Spaltung der Moleküle bestimmter Stoffe in einfachere Bestandteile, welche nur so lange andauert, als die spaltenden Ursachen wirksam sind, worauf sich die Spaltlinge wieder zu den ursprünglichen Stoffen vereinigen.

Man unterscheidet die durch Wärmezufuhr hervorbrachte thermische Dissoz., kurzweg als Dissoz. bezeichnet, u. die beim Lösen der Elektrolyte eintretende elektrolytische Dissoziation (S. 138).

Die thermische Dissoziation tritt nicht plötzlich in der ganzen Menge des betr. Stoffes ein, sondern nur allmählich, indem sie mit steigender Temp. beständig zunimmt, u. ebenso verhält es sich mit der Wiedervereinigung der Spaltlinge bei abnehmender Temperatur.

Z. B. Wasserstoffgas u. Sauerstoffgas beginnen bei 200° sich zu Wasserdampf (H_2O) zu vereinigen, von 1200° an aber beginnt wieder ein Zerfall des Wassers in die beiden Elemente, bei 2500° ist schon die Hälfte des Wassers dissoziiert u. schließlich wird mit dem Ansteigen der Temp. alles Wasser zerlegt u. beide Elemente bestehen nebeneinander, wie unter 200° ; mit sinkender Temp. findet wieder Wasserbildung statt: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H} + \text{O}$ u. gegen 1200° haben sich die Elemente wieder vollständig verbunden.

Kristallisierte, wasserfreie Schwefelsäure (H_2SO_4) beginnt bei etwa 40° in Dämpfe von Schwefeltrioxyd (SO_3) u. in Wasser (H_2O) zu

zerfallen; dieser Zerfall wird bei 416° vollkommen; beim Abkühlen findet wieder allmählich die Vereinigung der Spaltlinge statt.

Die Dissoziationsvorgänge gehören also zur Klasse der umkehrbaren Reaktionen (S. 160) u. für jede bestimmte Temp. ist die Dissoziationsgröße eines Stoffes eine ganz bestimmte, so daß dann also ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen dem noch vorhandenen, unzersetzten Stoff und seinen Spaltlingen vorhanden ist.

Wird ein mit Jodwasserstoffgas (HJ) gefülltes verschlossenes Gefäß auf 518° erhitzt, so werden 21 Proz. des Gases in H + J zerlegt; werden die ihren Atomgew. entspr. Gewichtsmengen H + J in einem verschlossenen Gefäße auf 515° erhitzt, so bleiben 21 Proz. des Gasgemisches unverbunden, während der Rest sich in HJ-Gas verwandelt hat: $2HJ \rightleftharpoons 2H + 2J$.

Die Dissoziation ist außer von der Temp. auch vom Drucke abhängig, sobald, was meistens der Fall ist, dabei eine Volumvermehrung stattfindet; wird dann der Druck vermehrt, so nimmt die Dissoz. ab, wird der Druck verringert, so nimmt die Dissoz. zu (S. 164).

Für jeden best. Druck (Dissoziationsdruck, -spannung, -tension) ist bei best. Temp. die Dissoziationsgröße des betr. Stoffes eine ganz bestimmte, tritt also ein best. Gleichgewichtszustand ein.

Jodwasserstoffgas zerfällt bei entspr. starkem Erhitzen ohne Volumvermehrung vollkommen in seine Bestandteile: $2HJ(2 \text{ Mol.} = 4 \text{ Vol.}) = 2H(2 \text{ Vol.}) + 2J(2 \text{ Vol.})$; es wird daher beim Erhitzen desselben auf 518° (s. oben) unter vermehrtem oder vermindertem Drucke sein Zerfall auch stets nur 21 Proz. betragen.

Baryumsuperoxyd zerfällt bei 700° u. gleichzeitigem geringem Drucke vollkommen in Baryumoxyd + Sauerstoff: $BaO_2 = BaO + O$, wobei also eine Volumvermehrung erfolgt; bei derselben Temp. vereinigt sich aber bei genügend starkem Drucke das Baryumoxyd mit dem Sauerstoff vollkommen wieder zu Baryumsuperoxyd.

Die Dissoz. gasförmiger Verb. kann auch bei konstant gehaltenem Volum verringert werden, wenn man der betr. Verb. eines seiner gasförmigen Spaltungsprodukte beimischt, da hierdurch der Gleichgewichtszusand zwischen der noch unzersetzt vorhandenen Verb. u. ihren Spaltungsprodukten verschoben wird.

Fügt man zu HJ-Gas einen seiner Komponenten, bzw. nimmt man dessen Erhitzung in einer H- oder J-Atm. vor, so wird die Dissoz. des HJ entspr. der Menge des Zusatzes vermindert (s. S. 142).

Abnorme (d. h. scheinbar dem AVOGADROSchen Gesetze widersprechende) Gasdichten, welche

manche Stoffe zeigen, indem sie im Gaszustande ein kleineres spezif. Gewicht (= Gasdichte S. 110) haben, als dem auf anderem Wege festgestellten Molekulargew. entspricht, beruhen auf Dissoziationsvorgängen; solche Stoffe zerfallen beim Vergasen mehr oder minder vollständig in einfachere Mol. oder sogar in Atome, wodurch (in einem von dem GAY-LUSSAC-DALTONschen Gesetze abweichenden Verhältnis, S. 137) bei gleichbleibendem Druck das Vol. vermehrt u. folglich das spez. Gew. verringert wird, oder bei gleichbleibendem Vol. der Druck auf die umschließenden Wände vermehrt wird.

Z. B. ist die Gasdichte des Jods bei $600^{\circ} = 254$, entspr. der Molekulargröße $J_2 = 254$; über 600° nimmt sie allmählich ab u. beträgt bei 1500° nur noch die Hälfte u. bleibt dann konstant; es erklärt sich dies durch den allmählichen Zerfall der Jodmoleküle J_2 in die freien Atome $J + J$.

Die Gasdichte des Schwefels bei $190-300^{\circ}$ beträgt 256, bei 500° 192, wird aber bei 1000° konstant u. beträgt dann 64; da das At.-Gew. des Schwefels 32 ist, so ergibt sich für $190-300^{\circ}$ das Mol.-Gew. 256 und besteht daher dann das Mol. aus 8 Atomen, bei 500° das Mol.-Gew. 192 u. besteht dann das Mol. aus 6 Atomen, während bei 1000° sich das Mol.-Gew. 64 ergibt und dann das Molekül aus 2 Atomen besteht.

Die Zunahme der Atome im Mol. gewisser Elementargase bei abnehmender Temp. läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß manche Elemente auch im flüssigen oder festen Zustande mehr Atome im Molekül enthalten, als im gasförmigen.

Aus der abnormen Änderung des Volumens bzw. des spezifischen Gewichtes (der Gasdichte), eines vergasteten Stoffes kann man andererseits den jeweiligen Grad seiner Dissoziation berechnen.

Z. B. ist das spez. Gew. (S. 110) des vergasteten Chlorammoniums (NH_4Cl) nicht seinem Mol.-Gew. entsprechend = 53,4, sondern nur = 26,7, also hat vollständige Dissoz. des Mol. NH_4Cl (= 2 Vol.) in je ein Mol. NH_3 (= 2 Vol.) und 1 Mol. HCl . (= 2 Vol.) stattgefunden, u. daher auch Verdoppelung des Volums u. dementspr. Verringerung des spez. Gew. auf die Hälfte des dem Mol. NH_4Cl zukommenden.

Zur Erklärung der Dissoziation nimmt man an, daß nicht nur die Mol. Bewegungen ausführen (S. 17), sondern auch die Atome innerhalb der Mol.; durch die Wärmezufuhr wird die Bewegung beider vermehrt und schließlich werden die Atom-schwingungen so heftig, daß die Atome aus ihrer gegenseitigen Anziehungssphäre herauskommen u. daher das Mol. in seine Atome zerfällt; ferner haben bei einer gegebenen Temp., infolge der unregelmäßigen Zusammenstöße, nicht alle Mol. dieselbe Geschwindigkeit; die schneller sich bewegenden sind wärmer, die langsamer

sich bewegenden kälter, weshalb die Dissoz. eine allmähliche u. mit der Temp. steigende ist, da der Zersetzung nur die höher erwärmten Mol. unterliegen, deren Zahl mit der Temp. zunimmt.

Beschleunigung chemischer Vorgänge durch Wärme, s. Mechanochemie, S. 173.

Verschiebung des Gleichgewichtszustandes durch Wärme, s. Mechanochemie, S. 164.

3. Umwandlung von chem. Energie in therm. Energie.

Dieselbe findet statt bei der Entstehung exothermischer Verbindungen und bei dem Zerfall endothermischer Verb.; häufig geht dabei ein Teil der entstandenen Wärmeenergie in strahlende Energie über (s. diese).

Die Wärmeentwicklung bei der Entstehung exothermischer Verb. und bei der Zersetzung endothermischer Verb. kann zuweilen mit großer Geschwindigkeit u. unter großer Druckentwicklung (infolge der Ausdehnung vorhandener oder bei der Reaktion entstehender Gase durch die Wärme) stattfinden, was man als Explosion bezeichnet.

Die mech. Wirkungen einer Explosion sind am kräftigsten, wenn sie durch Zerfall eines festen oder flüssigen Stoffs entstehen, da in diesem Falle die entstehenden Gase im Verhältnis zu dem explodierenden Stoff einen viel größeren Raum einnehmen, als wenn derselbe schon vor der Explosion gasförmig war (Chlorstickstoff, Schießpulver, Glycerin- u. Zellulosenitrate).

Die Entstehung exothermischer und die Zersetzung endothermischer Verb. bedarf, wenn der chem. Vorgang einmal von einem Punkte aus eingeleitet ist, keiner weiteren Wärmezufuhr (oder der anderer Energie), falls die dann durch den chem. Vorgang entstehende Wärme genügt, um auch die benachbarten Teile bis auf den die Reaktion beschleunigenden (oft bis zur Entzündung führenden) Wärmegrad zu erhitzen; wird aber die zuerst entwickelte Wärme durch Strahlung oder Leitung rascher entfernt, als sie sich auf die benachbarten Teile fortpflanzen kann, so hört der chem. Vorgang scheinbar auf, indem die Reaktionsgeschwindigkeit eine minimale Größe annimmt (S. 170).

Exothermische Verb. sind meistens stabil gegen Erhitzung, Stoß usw., u. diese Stabilität nimmt zu, je nachdem die Bildungswärme größer ist. Wasserdampf und Chlorwasserstoffgas, deren Bildungswärme + 68 Kal. u. + 22 Kal. beträgt, werden nur bei sehr hoher Temperatur vollkommen zerlegt und von Druck, Stoß usw. gar nicht beeinflusst.

Endothermische Verb. sind meistens labil gegen Druck, Stoß usw., so daß sie leicht explodieren können; Chlorstickstoff, dessen Bildungswärme -38 Cal. beträgt, zerfällt bei der geringsten Anregung in Chlor u. Stickstoff; viele endothermische Verb. verhalten sich dennoch in vielen Fällen stabil; so z. B. Acetylen, das, obgleich es eine Bildungswärme von -58 Cal. hat, dennoch manchen Manipulationen ausgesetzt werden kann, ohne zu zerfallen; jedoch hat man für solche Verb. nachgewiesen, daß sie labil werden, wenn sie der gemeinsamen Wirkung eines plötzlichen großen Druckes und hoher Temp. ausgesetzt werden.

*Elektrochemie oder Beziehungen
zwischen elekt. Energie und chem. Energie.*

1. Allgemeines.

Die Elektrochemie ist ein wichtiges Hilfsmittel für ein tieferes Eindringen in die fundamentalsten Fragen der allgemeinen Chemie geworden; die Messung von elektromotorischen Kräften ist das sicherste, in vielen Fällen das einzige Mittel zur Ermittlung der chem. Kraft (Affinität S. 8), mit der Reaktionen vor sich gehen; die Messungen der Leitfähigkeit gelöster Elektrolyte geben ein Bild von dem Zustand u. dem chem. Verhalten der Lös. u. führen zu einer der fruchtbarsten chem. Theorien der Neuzeit, der elektrol. Dissoziationstheorie. Nicht minder wichtig ist die Elektrochemie für die praktische Chemie geworden; abgesehen davon, daß viele Stoffe, die auf chem. Wege gar nicht oder nur schwierig, d. h. mit viel Zeit- u. Energieverlust herzustellen waren, mit Hilfe der Elekt. leicht erzeugt werden, wie die Alkalimetalle, Aluminium, Magnesium, Calciumkarbid usw., liefert die Elektrochemie auch ein fast vollkommenes Mittel zur Ausnutzung der ungeheuren Kräfte der Wasserkräfte für chem. Zwecke, sowie zur Aufstapelung und Verschickung dieser von der Sonne gelieferten Energiemengen; schließlich liefert die Elektrochemie manche chem. Verbindungen auf reinlicherem, kürzerem und daher billigerem Wege als die alten rein chemischen Methoden.

Die Umwandlung der elekt. Energie (S. 154) in eine andere Energie ist Folge einer elekt. Entladung, d. h. des Ausgleichs einer elekt. Spannung; je nach ihrem physik. Verhalten gegenüber einem solchen elekt. Spannungsunterschied teilt man die Stoffe ein in Leiter u. Nichtleiter.

Leiter bewirken einen fast augenblicklichen Ausgleich einer elekt. Spannung; wird diese stets von neuem erzeugt (Dynamomaschine, galvanische Kette, Thermoelement), so entsteht ein dauernder elekt. Strom, dessen Stärke (I) im geraden Verhältnis zur erzeugenden Spannung (= Potential oder elektromotorischen Kraft E) u. im umgekehrten zum elekt. Widerstande des Leiters (W) steht (OHMSches Gesetz $I = E/W$); leistet die elekt. Energie keine Arbeit, so geht sie in Wärme über u. erwärmt den Leiter (Joulesche Wärme).

Leiter erster Klasse sind solche, welche infolge des Durchgangs des elekt. Stroms keine Veränderung erleiden; hierher gehören die Metalle, ferner Selen, Kohle u. sehr verdünnte, namentlich heiße Gase flüchtiger Elemente.

Leiter zweiter Klasse oder Elektrolyte leiten den Strom nur, wenn sie geschmolzen oder gelöst, also mehr oder minder vollkommen in ihre Ionen dissoziiert sind (S. 138), wobei sie eine Änderung in Form der Trennung ihrer Ionen erleiden; hierher gehören die Säuren, Basen u. Salze.

Proportional mit der Dissoz. der Elektrolyte in ihre Ionen wächst die molekulare Leitfähigkeit der betr. Lös. (s. S. 138). Man bezieht die Leitfähigkeit einer Lös. auf die Leitfähigkeit eines Würfels derselben von 1 cm Kantenlänge; die so gefundene Größe multipliziert mit dem Atomgew. des betr. Elektrolyten u. dividiert durch dessen jeweilige Konz. heißt molekulare Leitfähigkeit; dieselbe nimmt zu mit wachsender Verdünnung u. erreicht schließlich einen Höchstwert (S. 141).

Nichtleiter (Isolatoren oder Dielektrika) leiten den elekt. Strom nicht; hierher gehören die Nichtmetalle, außer Selen u. Kohle, ferner alle festen, flüss., gelösten oder gasförmigen Stoffe mit Ausnahme der Säuren, Basen u. Salze.

Auch die direkte Umwandlung elekt. Energie in Wärmeenergie ist für die Chemie von größter Bedeutung, indem so die Erzeugung von solchen hohen Temp. (bis 3000^o) möglich wird, wie sie auf chem. Wege (durch Verbrennung) nicht erreicht werden; infolge dieser hohen Temp. lassen sich viele chem. Vorgänge in elekt. Öfen ausführen, welche früher nur schwierig oder gar nicht erreichbar waren, z. B. die Darst. von Calciumkarbid u. anderen Karbiden, von Phosphor usw., aber auch für chem. Vorgänge bei niedrigerer Temp. findet schon vielfach der elekt. Ofen Verwendung (z. B. für die Reduktion von Metalloxyden durch Kohle).

Der elekt. Ofen für Laboratoriumszwecke besteht aus zwei aufeinander passenden Blöcken von gebranntem Kalk (CaO); der untere Block hat eine Vertiefung zur Aufnahme der zu erhitzenden Stoffe u. am Rande eine Rinne, in welche die Kohlenspitzen zur Erzeugung eines elekt. Flammenbogens gelegt werden, worauf der Ofen durch den oberen Block verschlossen wird, der eine konkave Höhlung besitzt, durch welche die Hitze des elekt. Flammenbogens in die Vertiefung geworfen wird, ohne daß dabei eine zersetzende Wirkung durch die Elektrizität selbst erfolgen kann.

Die chem. Wirkungen des elekt. Flammenbogens u. der Funkenentladung des Wechselstroms auf Dielektrika sind allem Anschein nach ebenfalls nur Wirkungen der Wärme, hingegen ist die bei der dunklen elekt. Entladung im Dielektrikum auftretende chem. Wirkung, ebenso wie die der Einwirkung des elekt. Stroms auf Elektrolyte auf Umwandlung elekt. in chem. Energie zurückzuführen.

2. Umwandlung von elekt. Energie in chem. Energie.

a. Umwandlung im Dielektrikum.

Die sogenannte dunkle elekt. Entladung (wohl richtiger Glimmlichtentladung genannt) ist Folge des Auftretens schnell ihr Zeichen wechselnder elekt. Spannungen im Dielektrikum.

Zwei entgegengesetzt elekt. geladene Stoffe ziehen sich gegenseitig an u. zwar ist für die Größe der Anziehung außer der elekt. Ladung u. gegenseitigen Entfernung der Stoffe die Natur des Mediums zwischen den Stoffen maßgebend; die Anziehung ist am größten, wenn sich die elekt. geladenen Stoffe im Vakuum befinden, also nur durch Äthermaterie getrennt sind, und wird um so kleiner, je mehr Mol. von nichtleitenden Stoffen in diese eingelagert werden, oder wie man sagt „je größer die Dichte des Dielektrikums ist“.

Ist die gegenseitige elekt. Anziehung der Stoffe im Äthermedium (Vakuum) = a , die verringerte Anziehung in einem Dielektrikum = D , so heißt das Verhältnis a/D die Dielektrizitätskonstante = DC ; im Vakuum ist $DC = 1$, in Wasser = 80, in Gasen wenig über 1, in festen u. flüss. Stoffen geht dieselbe vielfach der Dichte derselben parallel.

Befinden sich im Dielektrikum Stoffe, die chem. Affinität zueinander haben, welche aber infolge des zu großen gegenseitigen chem. Widerstandes nicht zur Geltung kommen kann, so erfolgt der chem. Vorgang dann häufig unter dem Einfluß der elekt. Wellen der dunklen elekt. Entladung, die ähnlich den Lichtwellen (s. Photochemie) die Eigensch. haben, den chem. Widerstand zu verringern.

Hierher gehörende Vorgänge sind die Bildung von Ozon aus Sauerstoff, von Stickstoffoxyden aus Luft und zahlreiche Synthesen, welche namentlich an Vorgänge beim Assimilationsprozeß in den Pflanzen erinnern, z. B. die Bildung von Ameisensäure u. Sauerstoff aus $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, von Ameisensäure aus $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, von Formaldehyd aus $\text{CO} + \text{H}_2$. Auch zersetzend wirkt die dunkle elekt. Entladung; Ammoniak zerfällt fast vollkommen in $\text{N} + \text{H}_3$, Schwefelkohlenstoff in $\text{C} + \text{S}_2$, Alkohol in $2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2$, woraus sich ergibt, daß das Mol. gegenüber elekt. Schwingungen nicht an demselben Orte seine schwächste Stelle hat, wie gegenüber chem. Wirkungen.

In verd. Gasen tritt die elekt. Entladung leichter u. unter stärkerer Lichterscheinung ein, während bei äußerster Verdünnung in der Röhre ein dunkler Raum entsteht u. Kathoden-, Kanal- u. Röntgenstrahlen auftreten, welche gleichfalls chemische Vorgänge hervorrufen können (s. Radiochemie).

Der elekt. Flammenbogen ist die Folge einer Wechsel- oder Gleichstromentladung durch das Dielektrikum, u. die chem. Vorgänge, welche in letzterem stattfinden, sind meist der Temp., die so hoch ist, wie sie bei chem. Vorgängen nicht erreicht wird, zuzuschreiben.

Ist das Dielektrikum Wasserstoff u. die Elektroden Kohle, so entsteht Acetylen neben Methan u. Äthan, ist das Dielektrikum Luft und wird der elekt. Flammenbogen durch Magnete zu einer großen Flammenscheibe ausgebreitet, so entsteht NO_2 (Darst. von Salpetersäure im großen aus Luft), ist das Dielektrikum Wasser u. die Elektroden Metalle, so zerstäubt die Kathode u. es bleiben die Metallteilchen im Wasser kolloidal gelöst, wobei sie ihre elekt. Ladung behalten, während sich das Wasser elektroneg. ladet (Darst. kolloidaler, in Wasser löslicher Metalle, S. 133).

b. Umwandlung im Elektrolyten.

Am wichtigsten und besten bekannt sind die chem. Vorgänge, welche erfolgen, wenn ein elekt. Strom durch einen Leiter zweiter Klasse, einen Elektrolyten, hindurchgeht u. die unter der Bezeichnung Elektrolyse (*λύειν*, lösen) zusammengefaßt werden.

Zur Erzeugung chem. Vorgänge läßt man den elekt. Strom durch zwei entfernt voneinander in den Elektrolyten tauchende, aus Leitern erster Klasse (Metall oder Kohle) bestehende, in den gelösten oder geschmolzenen Elektrolyten eintauchende Flächen gehen, worauf an diesen Flächen, den Elektroden (*ὁδός*, Weg), die Elektrolyse stattfindet.

Anode (*άνω*, hin, also hinführender Weg) heißt die Elektrode, durch welche die pos. Elekt. eintritt, Kathode (*κάτω*, weg, also wegführender Weg) die Elektrode, durch welche die neg. Elekt. eintritt, u. dementspr. heißen die an der Anode sich abscheidenden Ionen Anionen, die an der Kathode sich abscheidenden Ionen Kationen (S. 140).

Elektrolyse tritt nur auf, wenn der Elektrolyt geschmolzen oder gelöst, also mehr oder minder vollkommen in seine Ionen zerfallen ist; dieselbe beruht also nicht auf einer Zersetzung des Elektrolyten, sondern nur auf einer räumlichen Trennung der schon vorhandenen Anionen u. Kationen u. Wanderung derselben nach den Elektroden (S. 138).

Daß der elekt. Strom nicht die Ursache der Spaltung der Elektrolyte in Anionen u. Kationen sein kann, ergibt sich daraus, daß reine Elektrolyte u. reines Wasser, die beide nicht dissoziiert sind, auch den elekt. Strom nicht leiten, dies aber erfolgt, wenn man beide ineinander löst, wodurch Dissoz. stattfindet (S. 142); ferner daraus, daß schon die geringste elekt. Kraft einen Strom in dem Elektrolyten erzeugt; hingen die Ionen desselben mit einer bestimmten chem. Kraft noch als Mol. zusammen, so könnte erst dann ein Stromdurchgang durch den Elektrolyten erfolgen, wenn die elekt. Kraft größer wäre als die chem. Kraft u. es müßten dann plötzlich sehr viele Mol. auf einmal auftreten, u. zwar nicht nur an den entfernt voneinander gelegenen Elektroden (an denen sich doch nur versch. Mol. befinden können), sondern durch den ganzen Elektrolyten; ferner müßten zur Zerlegung verschiedenartiger Mol., deren Atome die gleiche Wertigkeitssumme aufweisen, verschieden große Elektrizitätsmengen nötig sein, da doch zur Spaltung versch. chem. Verb. versch. große Energiemengen nötig sind, während bei solchen Mol. die zur Spaltung nötige Elektrizitätsmenge nur von der Wertigkeit der das Mol. bildenden Ionen abhängt, also z. B. $K_2 \cdot SO_4$, $Mg \cdot SO_4$, $Cu \cdot Cl_2$, $Na_2 \cdot B_4O_7$, gleiche Elektrizitätsmengen zur Spaltung erfordern (s. FARADAYS Gesetz).

Die Ursache der Wanderung der Ionen nach den Elektroden muß in einer elekt. Ladung der Ionen gesucht werden, infolge deren die Ionen von den Elektroden angezogen werden u. man muß daher annehmen, daß die an der Kathode, also am neg. Pol sich abscheidenden Kationen mit pos. Elekt., die an der Anode, also am pos. Pol sich abscheidenden Anionen mit neg. Elekt. geladen sind, eine Annahme, die auch für das abweichende chem. Verhalten der Ionen im Gegensatz zu den ihnen gleichartigen Atomen, bzw. Atomgruppen oder Mol., notwendig ist (S. 141).

Die elekt. Ladung der Ionen läßt sich zwar nicht

direkt nachweisen, denn es können sich nur gleich große Elektrizitätsmengen besitzende pos. u. neg. Ionen gleichzeitig bilden, da es ein Grundgesetz der Elektrik ist, daß aus einem ursprünglich elekt. neutralen Stoff nur gleiche Mengen der beiden entgegengesetzten Elekt. entstehen können, also z. B. bei der elektrol. Dissoz. von BaCl_2 das Baryumion dieselbe Menge pos. Elekt. enthalten muß wie die beiden Chlorionen zusammen neg. Elekt.; es bestätigen aber auch noch folgende Erscheinungen die Annahme der elekt. Ladung der Ionen:

Auch die Existenzfähigkeit der Ionen, bzw. das versch. Verhalten derselben in wäss. Lös., ist, im Vergleich zu den ihnen entspr. freien Mol. der Stoffe, wie schon S. 141 gezeigt wurde, nur durch die Annahme einer elekt. Ladung der Ionen befriedigend zu erklären; wäre ferner eine elekt. Ladung der Ionen nicht schon vor Beginn der Elektrolyse vorhanden, so wäre es sehr unwahrscheinlich, daß eine Ionenart stets nur pos., die andere nur neg. induziert wird, sowie daß die einem Ion induzierte Elektrizitätsmenge stets dieselbe u. unabhängig von der Anzahl der vorhandenen Ionen ist (s. FARADAYS Gesetz) u. schließlich, daß die noch vorhandenen nicht dissoziierten Mol. keiner Induktion unterworfen sind.

Die Ursache der elekt. Ladung der Ionen bei ihrer Bildung infolge von Dissoziationsvorgängen ist noch nicht genügend bekannt. In solchen Fällen, wo eine Wärmebindung bei der Dissoz. stattfindet, ist die Verwandlung therm. Energie in elekt. Energie anzunehmen (S. 139); auch auf dem Gebiete der strahlenden Energie sind Beziehungen zur elekt. Energie vorhanden, von denen man eine Lös. des Problems der Ionenladung erhoffen kann; z. B. laden sich Metalle im ultravioletten Lichte pos. elekt., Selen u. Phosphor gehen beim Belichten in Elekt. leitende Modif. über, Chlorsilber geht in leitendes Silbersubchlorid, Silberoxyd in leitendes Silber, Bleioxyd in leitendes Bleisuperoxyd über usw.

Bei jeder Elektrolyse einer Säure oder Base oder eines Salzes tritt der auf dem Wege der Salzbildung ersetzbare Wasserstoff der Säure oder das in der Base oder in dem Salz enthaltene Metall an der Kathode als Kation, der Rest des Mol. der Säure, Base oder des Salzes an der Anode als Anion auf; da die Ionen an den Elektroden ihre Elekt. abgaben, können sie nicht mehr als Ionen existieren u. daher wieder chem. Energie äußern; die chem. Vorgänge an den Elektroden beruhen darauf, daß die aus den elementaren Ionen entstehenden Atome sich zu ihren Mol. vereinigen, bzw. in diese übergehen, z. B. $\text{Cu}^{++} + \text{Cl}' + \text{Cl}' = \text{Cu} + \text{Cl}_2$, oder daß die Atome, ebenso wie die den zusammengesetzten Ionen entspr. entladenen Atomgruppen (welche nur als Ionen frei existieren konnten) sich mit noch vorhandenen, unzersetzten Mol. oder mit dem Wasser (bzw. dem dissoziierenden

Lösungsmittel) oder mit dem Metall der Elektroden zu neuen Mol. vereinigen.

Man erhält daher in den meisten Fällen nicht die den Ionen entspr. Elemente oder Verb. an den Elektroden, sondern infolge der vorerwähnten, nun erfolgenden chem. Umsetzungen, welche man als sekundäre chem. Prozesse bezeichnet, neue Verbindungen.

Solche sekundäre Prozesse erzeugten z. B. den Irrtum, daß mit Schwefelsäure versetztes Wasser bei der Elektrolyse zerlegt würde, weil sich an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff entwickelt; allein reines Wasser leitet den elekt. Strom gar nicht, sondern erst wenn es Salze, Basen oder Säuren enthält; diese werden dann zersetzt und ihre Ionen wirken weiterhin zersetzend auf das Wasser; z. B. Schwefelsäure, H_2SO_4 , zerfällt bei der Elektrolyse in $H_2 + SO_4$; das Anion SO_4 kann aber an der Anode frei nicht bestehen, sondern bildet sofort wieder Schwefelsäure, indem es dem Wasser die hierzu nötige Menge Wasserstoff entzieht: $2SO_4'' + 2HOH = H_2SO_4 + O_2$; im Wasser gelöstes Kaliumsulfat, K_2SO_4 , zerfällt bei der Elektrolyse in das Kation Kalium, welches an der Kathode als unelektrisches Mol. Wasser sofort zersetzt: $2K_2 + 2HOH = 2KOH + H_2$ u. in das Anion SO_4 , welches an der Anode ebenfalls Wasser zersetzt (Prozeß s. oben); es rührt also der aus Wasser durch Elektrolyse abgeschiedene Sauerstoff u. Wasserstoff nur indirekt vom Wasser her (s. ferner Elektroaffinität).

Die Leitung des elekt. Stromes in einem Elektrolyten beruht darauf, daß die im Elektrolyten durch Dissoz. entstandenen (u. dabei aus noch nicht genau bekannten Gründen elekt. geladenen) Ionen von den entgegengesetzt elekt. geladenen Elektroden angezogen werden u. an diese ihre Elekt. abgeben, worauf sie als unelekt. Atome oder Atomgruppen chem. Wirkung äußern (S. 189).

Die Größe der Ionenladungen erfährt man, indem man die durch einen bestimmten Strom in bestimmter Zeit elekt. entladenen Ionen bestimmt.

Gleiche Elektrizitätsmengen (gemessen in Ampère-Sekunden = Coulombs) scheiden in gleicher Zeit an den beiden Elektroden aus geschmolzenen oder gelösten Elektrolyten die Ionen im Verhältnis von deren Äquivalentgew. ab (FARADAYS Gesetz).

Geht gleichzeitig derselbe elekt. Strom durch mehrere Elektrolyte, so stehen auch hier die ausgeschiedenen Bestandteile in dem Verhältnis ihrer Äquivalentgew. (S. 45); z. B. werden aus $AgNO_3$, $CuCl_2$, $FeCl_3$, $SnBr_4$ gleichzeitig

$\text{Ag}/1=107,9$, $\text{Cu}/2=63,6/2$, $\text{Fe}/3=55,9/3$, $\text{Sn}/4=119/4$
Gewichtsteile der betr. Metalle ausgeschieden.

Die Äquivalentgew. der elementaren Ionen sind, wie die der Atome (S. 45), die Mengen der Atomgew., welche je einer Wertigkeit der Atome entsprechen, d. h. die Äquivalentgew. einwertiger Atome sind gleich deren Atomgew., bei mehrwertigen Atomen sind sie Bruchteile der Atomgew., z. B. ist das Äquivalentgew. des einwert. $\text{Na}=23/1$, des zweiwert. Kupfers $=63,6/2$ usw.; dabei ist zu berücksichtigen, daß die Äquivalentgew. für viele Elemente wechselnd sind, je nach der Wertigkeit, welche die Elemente in den betr. Verbindungen besitzen (S. 45), z. B. ist im Kuprochlorid CuCl das Kupfer einwert., also werden aus ihm $63,6/1$ Kupfer u. $35,4/1$ Chlor abgeschieden, aus Kuprichlorid CuCl_2 hingegen, in dem das Kupfer zweiwert. ist, $=63,6/2$ Kupfer u. $70,8/2$ Chlor; aus Stannochlorid SnCl_2 werden $118,5/2$ Zinn u. $70,8/2$ Chlor, aus Stannichlorid SnCl_4 , $118,5/4$ Zinn u. $141,6/4$ Chlor abgeschieden.

Die Äquivalentgew. der zusammengesetzten Ionen sind, wie die der Verb. u. Atome, die Gewichtsmengen, welche gleichwertig sind einem Atom Wasserstoff; z. B. ist das Äquivalentgew. von $\text{HNO}_3 =$ einem Ion $\text{NO}_3' = 61/1$, von $\text{H}_2\text{SO}_4 =$ einem Ion $\text{SO}_4'' = 96/2$ usw.; das Äquivalentgew. eines Ions ist also gleich seinem Atomgew., bzw. der Summe seiner Atomgew., dividiert durch seine Wertigkeit.

Die rein rechnerisch betrachtete Abscheidung der Ionen nach ihren Äquivalentgew. steht zur Atomtheorie in keinem Widerspruch, denn das FARADAYSche Gesetz betrachtet die gleichzeitig nicht nur aus einer, sondern auch aus versch. Verb. abgeschiedenen Äquivalentgew. der Ionen, während bei der Elektrolyse sich die Bestandteile eines Mol. nach der Theorie nur als Ionen (als elekt. Atome oder Atomkomplexe), nicht als Bruchteile derselben abscheiden können, was auch der Wirklichkeit entspricht; z. B. zerfällt H_2O gleichzeitig in $2\text{H}' + \text{O}''$, Na_2SO_4 gleichzeitig in $2\text{Na}' + \text{SO}_4''$, FeCl_3 gleichzeitig in $\text{Fe}''' + 3\text{Cl}'''$ usw., aber für die Zeiteinheit berechnet, ist der Zerfall so, daß auf 1 H' -Ion ein Ion $\text{Na}'/1=23$, ein Ion $\text{O}''/2=16/2$, ein Ion $\text{SO}_4''/2=96/2$, ein Ion $\text{F}''/2=55,9/2$, ein Ion $\text{Fe}'''/3=55,9/3$ kommt usw.

Die Elektrizitätsmenge, welche durch die Elektroden dem Elektrolyten zugeführt werden muß, um ein Grammäquivalent eines Ions elekt. zu entladen, beträgt 96540 Coulombs (eine Größe, die FARADAY zu Ehren mit F bezeichnet wird) u. dementspr. müssen zur Abscheidung eines Ions als unelekt. Mol. demselben durch die entspr. Elektrode so viele F zugeführt werden, als das Ion Wertigkeiten besitzt.

Z. B. läßt man einen elekt. Strom von der Stärke eines Am-père durch eine Lös. von Silbernitrat gehen, so werden an der Kathode in einer Sekunde 0,001118 Silber abgeschieden, so daß

zur Abscheidung von einem Grammäquivalent Silber (welches, da Silber einwertig ist, dessen Atomgewicht 107,94 entspricht) $107,94/0,001118 = 96540$ Coulombs = 1 F nötig sind, u. die gleiche Elektrizitätsmenge ist notwendig, um an der Anode 1 Grammäquivalent NO_3' aus dem Silbernitrat abzuscheiden; 1 Mol. Silbernitrat erfordert also zur Abscheidung seines Kations Ag' u. seines Anions NO_3' 96540 Coulombs pos. u. ebensoviel neg. Elektrizität, während zur Zersetzung von CuCl_2 in $\text{Cu}'' + 2\text{Cl}'$ je 2 F, für SnCl_4 in $\text{Sn}'''' + 4\text{Cl}'$ je 4 F nötig sind.

Man kann daher die Elektrizitätsmenge eines Stroms in Coulombs messen, indem man die in einer bestimmten Zeit aus einem gelösten Silbersalz abgeschiedenen Gewichtsmengen von Silber oder aus Wasser abgeschiedenen Kubikzentimeter von Knallgas ($\text{H}_2 + \text{O}$) bestimmt (Prinzip des Voltameters); 1 Coulomb scheidet in der Minute ab 67,1 Millig. Silber ($60 \times 0,001118$) oder 10,4 cem Knallgas, diese auf 0° u. 760 mm Druck berechnet.

Die Elektrizitätsmenge, mit welcher ein Ion geladen ist, entspricht also dem Produkt aus seiner Wertigkeit $\times 96540$ Coulombs u. jedes Ion gibt an der betr. Elektrode diese Elektrizitätsmenge ab.

Während in bezug auf den osmot. Druck jedes Ion den Wert von einem Mol. hat, sind die Ionen in bezug auf ihre elekt. Ladung verschiedenwertig; da die elektrochem. Wertigkeit der chem. Wertigkeit entspricht, liegt die Annahme von engen Beziehungen zwischen beiden nahe; man bezeichnet die Anzahl von F, mit denen die Anionen geladen (also deren Wertigkeit, S. 140), mit Strichen, bei den Kationen mit Punkten hinter deren Symbol, z. B. Na' , Cu'' , Bi''' , Cl' , NO_3' , SO_4'' , $\text{H}_2\text{PO}_4'$, HPO_4'' , PO_4''' usw.

Da es ausschließlich die freien Ionen sind, welche die Leitung des elekt. Stromes vorstellen, so muß mit der Zunahme der Ionen, also mit der durch Verdünnung der Lös. zunehmenden Dissoz., die molekulare elekt. Leitfähigkeit (entspr. dem osmotischen Druck usw., s. S. 138) bis zu einem Grenzwert (bis zur vollständig erfolgten Diss.) zunehmen u. man kann daher die Zunahme der Dissoz. aus der Zunahme der elekt. Leitfähigkeit des betr. Elektrolyten bestimmen, d. h. der Dissoziationsgrad eines Elektrolyten bei einer bestimmten Verdünnung ist der Quotient aus der bei dieser Verdünnung bestimmten Leitfähigkeit des Elektrolyten u. der Leitfähigkeit desselben bei unendlicher Verdünnung (also bei vollkommener Dissoz.).

Die äquivalente Leitfähigkeit von neutralen Salzen zeigt

Regelmäßigkeiten, welche zur Bestimmung der Basizität von Säuren, die oft auf anderem Wege schwierig festzustellen ist, dienen kann; z. B. wächst die äquivalente Leitfähigkeit des Natriumsalzes einer einbasischen Säure um 10 Einheiten, wenn die Verdünnung von 32 bis auf 1024 Liter steigt, bei einer zweibasischen wächst sie bei derselben Verdünnung um 20 Einheiten, bei einer dreibasischen Säure um 30 Einheiten usw.

Die äquivalente Leitfähigkeit eines Elektrolyten ist gleich Eins, wenn eine elektromot. Kraft von 1 Volt einen Strom von 1 Ampère zwischen zwei Elektroden hervorbringt, die 1 qcm groß u. 1 cm voneinander entfernt sind u. zwischen denen sich eine Lös. befindet, welche von jedem Ion des Elektrolyten ein Grammäquivalent gelöst enthält; das Volum der Lös. ist dabei ohne Einfluß, denn es wird, gleichviel ob sich die Grammäquivalente der Ionen in einem kleinen oder großen Raum befinden, stets durch die elektrom. Kraft der gleiche Zug auf die Ionen ausgeübt.

Berechnet man die äquivalente Leitfähigkeit auf die Gewichte der betr. Ionen, so erhält man die Ionenleitfähigkeit, deren Summe die Leitfähigkeit des die betr. Ionen bildenden Mol. (die molekulare Leitfähigkeit) ergibt; letztere Leitfähigkeit ist also eine additive Eigenschaft.

Die in der Zeiteinheit durch die Ionen nach den Elektroden geschafften Elektrizitätsmengen hängen aber nicht nur von der Anzahl der Ionen, sondern auch von der Geschwindigkeit, mit welcher sie nach den Elektroden wandern, ab.

Da an den Elektroden stets äquivalente Mengen der Ionen abgeschieden werden (S. 190), könnte man glauben, daß die Geschwindigkeit der Ionen nach den beiden Elektroden gleich groß sei; es läßt sich aber das Gegenteil dadurch beweisen, daß die Lös. an der einen Elektrode konzentrierter, an der anderen Elektrode verdünnter wird, wenn man längere Zeit den elekt. Strom durchleitet.

Z. B. findet man durch Analyse einer elektrolysierten Kuprilsulfatlös., daß 0,356 T. der Gewichtsmenge des an der Kathode abgeschiedenen Cu von der Seite des Anodenraumes herübergewandert sind (HITTORFS Überführungszahl); dementspr. ist die Überführungszahl des an der Anode abgeschiedenen SO_4 -Ions $1 - 0,356 = 0,644$.

Die Ursache, daß die elekt. entgegengesetzt geladenen Ionen in Lös. ihre Elekt. nicht ausgleichen, ist darin zu suchen, daß ihre Anzahl gegenüber den zwischen ihnen lagernden Wassermol. äußerst gering ist, so daß letztere isolierend wirken u. zwar um so mehr, je mehr die Menge des Wassers (oder anderer dissoziierender Flüss.) die des Elektrolyten überwiegt; in konz. Lös. ist daher die Möglichkeit, daß sich die elekt. Ionen zu nicht dissoziierten Mol. vereinigen, viel größer, da sie hier nicht so weit voneinander getrennt sind.

Die elekt. Anziehung des Anions auf das Kation ist außerdem umgekehrt proportional der Dielektrizitätskonstante (S. 186) des Lösungsmittels; z. B. verhalten sich diese Konstanten von Wasser u. Weingeist wie 10:39, die dissoziierenden Kräfte von Wasser u. Weingeist wie 10:2,5; bei der Lös. von gasförmigen Elektrolyten in anderen Gasen (z. B. in vergastem Wasser) findet keine elektrol. Dissoz. statt, da die Dielektrizitätskonstante der Gase nur etwa $\frac{1}{83}$ von der des Wasser ist, hingegen findet bei hoher Temp. auch hier elekt. Dissoz. statt, denn z. B. eine farblose Flamme leitet den elekt. Strom nicht, wohl aber wenn in ihr Salze verdampft werden und diese Leitfähigkeit wächst mit dem Salzgehalt der Flamme (s. Spektralanalyse S. 114).

Die Kraft, mit welcher die Ionen ihre gleich große elekt. Ladung festhalten, heißt Elektroaffinität oder Haftintensität u. ist für die Ionen versch. Stoffe sehr verschieden; man nennt starke Ionen diejenigen, welche ihre Ionenladung sehr festhalten, schwache Ionen solche, welche ihre elekt. Ladung leicht abgeben.

Starke Ionen bilden in der Regel lösliche Verbindungen von hohem Dissoziationsgrad, Verbindungen schwacher Ionen sind meist schwerlöslich oder sehr wenig dissoziiert.

Zu den stärksten Ionen gehören die Kationen K^+ , Na^+ , Li^+ u. die Anionen NO_3^- , F^- , zu den schwächsten die Kationen Hg^{2+} , Au^{3+} , Pt^{4+} und die Anionen OH^- , O^{2-} , S^{2-} , CN^- .

Trifft ein stark elektroaffiner, nicht im Ionenzustand befindlicher Stoff mit Ionen von geringerer Elektroaffinität zusammen, so entreißt er diesen die Ionenladung, indem er selbst zum Ion wird, während der schwächer elektroaffine Stoff elektrisch neutral wird.

Z. B. geht metallisches Zink mit Bleiionen als Zinkion unter Abscheidung von metallischem Blei in Lösung: $Zn + Pb^{2+} = Zn^{2+} + Pb$; Blei scheidet Kupferionen als Kupfer aus, Kupfer entlädt Quecksilberionen und scheidet Quecksilber aus usw.

Ebenso reagiert Chlorgas mit Bromionen unter Bildung von Chlorionen u. elekt. neutralem Brom, u. dieses mit Jodionen unter Bildung von Bromionen u. freiem Jod; Jod ist wiederum stärker elektroaffin als Schwefelionen, so daß diese als fester elekt. neutraler Schwefel aus Natriumsulfidlös. durch Jod ausgeschieden werden.

Die Reihenfolge der Elektroaffinität bei den Kationen ist identisch mit der elekt. Spannungsreihe der Metalle (s. S. 202); jedes in der folgenden Reihe linksstehende, nicht ionisierte Metall vermag dem nach rechts folgenden, als Ion in Lös. befindlichen, die elekt. Ladung zu entziehen u. dasselbe in nichtionisiertem Zustande abzuscheiden:

K. Na. Mg. Al. Mn. Zn. Cd. Fe. Co. Ni. Sn. Pb. H. Sb. Bi. As. Cu. Hg. Ag. Pd. Pt. Au. Wie die Elektroaffinität nimmt auch die Oxydierbarkeit der Metalle nach rechts zu immer mehr ab u. ebenso ihre Lösungstension (s. S. 201).

c. Theorie der Elektronen.

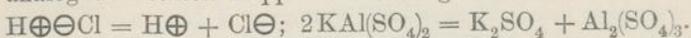
Die Tatsache, daß die einwertigen Ionen stets eine Elektrizitätsmenge von 96540 Coulombs u. die mehrwertigen Ionen, je nach ihrer Wertigkeit, nur ein ganzes Vielfaches dieser Elektrizitätsmenge binden können, daß also für Verb. zwischen chem. Stoffen u. Elekt. das Gesetz der konstanten u. multiplen Proportionen (S. 9 u. 11) genau so gilt, wie für Verb. chem. Stoffe untereinander, ferner die Tatsache, daß die Verb. chem. Stoffe mit Elekt. neue Eigensch. zeigen, läßt sich am einfachsten deuten durch Annahme einer stofflichen u. atomistischen Natur der Elekt., auf welche auch viele andere Erscheinungen (s. Radiochemie, S. 214) hinweisen.

Man nimmt dementspr. außer den bekannten Elementen noch die Existenz zweier neuer Elemente an, deren einwertige Atome verschwindend kleines Atomgew. haben, dem elekt. Elementarquantum von 96540 Coulombs entsprechen u. Elektronen heißen; dieselben unterscheiden sich voneinander nur durch ihre elektropos. oder elektroneg. Ladung u. werden dementspr. mit dem Symbol \oplus oder \ominus bezeichnet.

Die Verb. der Elektronen mit Atomen oder Atomgruppen sind die Ionen u. zwar muß jedes Kation mit so viel pos. Elektronen u. jedes Anion mit so viel neg. Elektronen verbunden sein, als es Wertigkeiten besitzt (S. 190); z. B. $\text{Cl} + \ominus = \text{Cl}\ominus = \text{Cl}'$; $\text{SO}_4 + 2\ominus = \text{SO}_4\left\langle\begin{smallmatrix} \ominus \\ \ominus \end{smallmatrix}\right\rangle = \text{SO}_4''$; $\text{O} + 2\ominus = \text{O}\left\langle\begin{smallmatrix} \ominus \\ \ominus \end{smallmatrix}\right\rangle = \text{O}''$; $\text{NO}_3 + \ominus = \text{NO}_3\ominus = \text{NO}_3'$; $\text{H} + \oplus = \text{H}\oplus = \text{H}'$; $\text{NH}_4 + \oplus = \text{NH}_4\oplus = \text{NH}_4'$; $\text{Cu} + 2\oplus = \text{Cu}\left\langle\begin{smallmatrix} \oplus \\ \oplus \end{smallmatrix}\right\rangle = \text{Cu}''$; $\text{Al} + 3\oplus = \text{Al}\left\langle\begin{smallmatrix} \oplus \\ \oplus \\ \oplus \end{smallmatrix}\right\rangle = \text{Al}'''$.

Vereinigen sich Anionen u. Kationen miteinander; so bleiben die Elektronen an das entstandene Mol. gebunden, wobei sich die \oplus Elektronen der Kationen mit den \ominus Elektronen der Anionen zu neutralen Elektronen oder Neu-

tronen verbinden, z. B. $H^{\oplus} + Cl^{\ominus} = H^{\oplus}\ominus Cl$; die Elektrolyte sind also gewissermaßen Doppelsalze der betr. Mol. mit Neutronen, welche durch Wasser in ihre Bestandteile analog den echten Doppelsalzen zerlegt werden:



Gelangen bei der Elektrolyse die wandernden Ionen an die Elektroden, so geben sie ihre Elektronen ab, welche sich mit den von der entspr. Elektrode abgegebenen, entgegengesetzt geladenen Elektronen zu Neutronen verbinden; nicht nur dieser Vorgang, sondern auch die Existenz freier Elektronen (s. Radiochemie) spricht für die Existenz freier Neutronen, welche, wie die Äthermaterie, dann überall vorhanden u. wie diese unwägbar, elekt. nichtleitend, aber elekt. polarisierbar sein müssen.

Wie die versch. Elemente eine versch. große chem. Affinität zueinander haben, so auch die Elektronen zu den versch. Elementen; das \oplus Elektron hat größere Affinität zu den Atomen der Metalle, das \ominus Elektron zu den Atomen der Metalloide u. den elektroneg. Atomkomplexen (s. Elektroaffinität u. Spannungsreihe der Metalle, S. 195). Außerdem besitzen aber die Atome der versch. Elemente untereinander eine chem. Affinität, die nicht von den Elektronen bedingt ist, so z. B. die Vereinigung zweier gleichartiger Atome zu einem Mol., die Verb. versch. Metalloide oder Metalle untereinander u. die meisten Verb. des Kohlenstoffs mit anderen Elementen; während diese Verb. (namentlich die anorg.) in ihren Eigensch. denen ihrer Komponenten mehr oder minder ähnlich bleiben, zeigen die unter Mitwirkung von Elektronen gebildeten Verb. (also die Elektrolyte) in ihren Eigensch. gegenüber ihren Komponenten die größten Verschiedenheiten.

d. Anwendung der Elektrolyse.

Da der elekt. Strom mit Dynamomaschinen, namentlich aus der Energie fließenden Wassers, billig zu erzeugen ist, so wird derselbe in immer größerem Umfange für chem. Vorgänge nutzbar gemacht u. zwar namentlich für folgende Zwecke:

1. Gewinnung reiner Metalle aus ihren Erzen oder den hüttenmännisch gewonnenen Rohmetallen (Elekt. Metallurgie).
2. Herstellung von ablösbaren Metallniederschlägen auf

der Oberfläche von leitenden oder leitend gemachten Körpern (Galvanoplastik) oder Überziehen der Oberflächen unedler Metalle mit Edelmetallen (Galvanostegie).

3. Herstellung wertvoller Chemikalien aus minder wertvollen; z. B. Erzeugung von Soda, Chlor, Ätzalkalien, Chlor-kalk, Chloraten, Bleiweiß, Jodoform; ferner ist es gelungen Stoffe herzustellen, welche auf chem. Wege nicht oder nur schwierig erhalten werden, wie z. B. Aluminium, die Per-karbonate u. Persulfate.

4. Ermittlung der quant. chem. Zusammensetzung von Verbindungen (Elektrolytische Analyse).

Bei der Darst. org. Verb. durch Elektrolyse wirkt der Umstand hemmend, daß die meisten org. Verb. den elekt. Strom nicht oder zu wenig leiten; es wurden indessen namentlich zahlreiche Reduktions- u. Oxydationsvorgänge ausgeführt, ausgehend von der Erscheinung, daß an der Kathode Reduktionen, an der Anode Oxydationen erfolgen; dabei werden den betr. org. Verb. geeignete anorg. Stoffe zugesetzt, einerseits um das Leitvermögen zu erhöhen, andererseits um deren Ionen an der Umwandlung teilnehmen zu lassen.

Verschieden sind auch die Vorgänge, je nachdem sie in alkalischer oder saurer Lös. stattfinden u. je nach dem Material der Elektroden; indem nämlich der Wasserstoff je nach dem Material der Kathode bei höherer oder geringerer Spannung entladen wird, ruft er versch. Reaktionen hervor.

Z. B. geht Nitrobenzol bei der Elektrolyse über				
in saurer Lös. an Sn Elektroden in Anilin,				
„ alkal. „ „ Ni „ „ Azoxybenzol,				
„ „ „ „ Pb „ „ Azobenzol,				
„ „ „ „ Cu „ „ Anilin.				

Bei der Elektrolyse mit Wechselströmen, bei der man Ströme verwendet, die nach der einen Richtung längere Zeit verlaufen, wie nach der anderen, erhält man meist andere Produkte, wie bei der gew. Elektrolyse; doch hat man z. B. durch Elektrolyse von Wasser mit dem erwähnten Wechselstrom H_2O_2 herstellen können, u. ebenfalls durch Gleichstrom an der Kathode. Verwendet man Wechselströme, die nach beiden Richtungen gleich schnell verlaufen, so treten chem. Vorgänge meist nur in geringem Maße auf, da die durch den einen Stromimpuls erzeugten Produkte durch den nächsten, in entgegengesetzter Richtung erfolgenden Stromimpuls wieder zurückgebildet werden.

Der Hauptfaktor, welcher bei elektrol. Vorgängen in Betracht kommt, ist die Größe der elekt. Span-

nung, welche ihrerseits wieder abhängt von der Temp. u. Konz. der Lös.; die Stromdichte, d. h. die Anzahl von Coulombs, welche durch jeden Quadratcentimeter des Querschnittes der Strombahn in 1 Sekunde hindurchgehen, kann ebenfalls die Elektrolyse beeinflussen.

Um die Abscheidung u. Trennung bestimmter Kationen u. Anionen aus ihren Lös. zu bewirken, bedarf es der Einhaltung ganz bestimmter Spannungen u. ebenso zur Erzielung der S. 197 erwähnten org. Oxydationen u. Reduktionen.

Leitet man den elekt. Strom durch eine elektrolyt. Zelle, gebildet aus zwei Cu-Elektroden u. einer Lös. von Kuprisulfat, so genügt schon die geringste Spannung zur Erzeugung der Elektrolyse, da diese nur in einer Überführung von Kupfer von der Anode zur Kathode beruht (s. S. 188); bestehen hingegen die Elektroden aus unlöslichen Metallen, so erfordert die an ihnen erfolgende Abscheidung von Ionen einen Arbeitsaufwand u. dementspr. erleidet der elekt. Strom in der Zelle eine größere Verminderung seiner Spannung, als der Widerstand des Elektrolyten allein erfordern würde; zur Abscheidung der Ionen eines Elektrolyten an den beiden unlöslichen Elektroden muß die Spannung des elekt. Stroms eine ganz bestimmte minimale Größe, die Zersetzungsspannung (s. unten), erreicht haben.

Da zur Abscheidung versch. Ionen aus einer gemischten Lös. versch. große, von der Natur der betr. Ionen abhängige Entladungsspannungen (s. unten) nötig sind, so kann man mit Kenntnis der Werte derselben eine elektrol. Trennung der versch. Ionen durchführen u. ist daher diese Kenntnis von großer Bedeutung; da die Kraft, mit der jedes Ion im Ionenzustande beharrt, dessen Elektroaffinität ist, so muß sich die Größe der Zersetzungsspannung eines Elektrolyten zusammensetzen aus den Elektroaffinitäten (Entladungsspannungen) der denselben bildenden Ionen.

An der Wanderung durch den Elektrolyten nehmen alle Ionen im Verhältnis ihrer Anzahl u. Leitfähigkeit teil, aber nur solche Ionen werden entladen, deren Elektroaffinität kleiner ist, als die gerade herrschende elekt. Spannung. So wird z. B. in einer wäss. Kochsalzlösung der elekt. Strom durch die Na^+ u. Cl^- -Ionen bewirkt, weil dieselben in größerer Menge vorhanden sind, als die anderen, stets im Wasser zu findenden Ionen H^+ u. OH^- ; der Elektrizitätsübergang auf die Elektrode wird aber nicht durch Entladung der Na^+ -Ionen besorgt, sondern der H^+ -Ionen, weil diese die geringere Ent-

ladungsspannung haben; es verschwinden also an der Kathode durch Abscheidung von H_2 die H^+ -Ionen, OH^- -Ionen bleiben zurück u. durch Wanderung kommen hinzu Na^+ -Ionen, so daß das Resultat der Elektrolyse an der Kathode das Entstehen von $NaOH$ und H_2 ist.

Zu berücksichtigen ist auch, wie S. 197 bemerkt, die Reaktion des Elektrolyten; so ist z. B. in einer sauren Lös. von Nickelsalz keine Ni-Abscheidung möglich, weil sich dort H leichter entläßt als Ni ; in einer neutralen oder alkal. Lös. bekommt man dagegen metallisches Nickel.

Bestimmt man die mit der Wanderung der Ionen verbundenen Konzentrationsänderungen an den Elektroden, so kann man dadurch entscheiden, welche Elemente oder Atomgruppen sich im Kation oder Anion befinden, d. h. man findet auf diese Art, ob man ein echtes Salz oder ein komplexes Salz vor sich hat.

3. Umwandlung chem. Energie in elekt. Energie.

Die bei der elektrol. Dissoz. eines Mol. erfolgende elekt. Ladung der entstehenden Ionen ist ohne Zweifel mit auf einer Umwandlung der in den Ionenbildenden Atomen, bzw. Atomgruppen, vorhandenen chem. Energie zurückzuführen, doch ist im allgemeinen die Energiequelle der elekt. Ladung der Ionen, wie schon S. 189 erwähnt, noch nicht sicher bekannt.

Die bei der Berührung versch. Stoffe an denselben entstehende elekt. Ladung rührt zweifellos ebenfalls von chem. Vorgängen an der Berührungsfläche her; die dabei chem. umgesetzte Stoffmenge ist so gering, daß sie sich dem Nachweis entzieht u. die hier, wie bei der Reibung gewonnene Elektrizität ist der Menge nach so gering, daß sie für die Chemie keine Bedeutung hat; im allgemeinen wird von zwei sich berührenden, versch. Stoffen derjenige elektropos., welcher die größere Dielektrizitätskonstante (S. 186) hat.

Wenn man in Wasser unlösliche Stoffe, z. B. Farbstoffe, Torf usw., fein verteilt u. in dasselbe die beiden Elektroden eines elekt. Stromes eintauchen läßt, so werden solche Stoffteilchen, welche durch Reibung elektroneg. werden, elektroneg. geladen u. wandern zur Anode u. das sich elektropos. ladende Wasser zur Kathode; diese Wanderung der mech. fein verteilten Stoffteilchen heißt Kataphorese u. findet Anw. in der Medizin u. Technik.

Um größere, praktisch verwertbare Elektrizitätsmengen durch Umwandlung der chem. Energie zu erhalten, bedient man sich der chem. Vorgänge in galvanischen Ketten (irreführend auch galvanische Elemente genannt), d. h. in Apparaten, in denen durch Kombination von Leitern erster Klasse (Metallen oder Kohle) mit Leitern zweiter Klasse (Elektrol.) ein elekt. Strom erzielt wird.

Da nur in Elektrolyten die elekt. Stromleitung mit chem. Vorgängen verknüpft ist, so enthalten alle galvan. Ketten Elektrolyte, welche bisher ausschließlich gelöst in Wasser oder geschmolzen in Anwendung kommen.

Die nahe Beziehung der Ionen zur Bewegung der Elekt. zeigt sich auch darin, daß, wenn sich versch. konz. Lös. von Elektrolyten berühren, mit der den Konzentrationsgrad ausgleichenden Diffusion zugleich galvan. Ströme entstehen; der Strom in diesen Flüssigkeitsketten (welche chem. nicht angreifbare Elektroden enthalten) dauert bis zum Ausgleich der Konz. u. seine Richtung hängt ab von der Natur der Elektrolyte; die Ursache des elekt. Stromes ist hier die, daß die eine Ionenart in die verd. Lös. voran-eilt, wodurch die entgegengesetzt geladene Ionenart in der konz. Flüss. zunimmt, also das elektrostatische Gleichgew. gestört u. eine elekt. Spannung hervorgerufen wird.

Die Ursache des elekt. Stromes in galvan. Ketten ist darin zu suchen, daß die eine lösliche Metallelektrode an den gelösten Elektrolyten pos. geladene Metallionen abgibt u. dadurch neg. elekt. geladen wird, während aus dem Elektrolyten pos. geladene Metallionen an die andere Metallelektrode gehen u. so ein Spannungsunterschied entsteht.

Verbindet man die Elektroden durch einen Schließungsdraht, so findet ein Ausgleich der entgegengesetzten Elekt., also ein elekt. Strom statt, der so lange anhält, bis alles Metall der Anode gelöst oder alles Metall aus der Elektrolytlös. an der Kathode niedergeschlagen ist; weil die Kationen sich an der Kathode entladen, so heißt dieselbe auch Ableitungselektrode, während die Anode, falls sich an derselben Anionen abscheiden, welche das Anodenmetall lösen, Lösungselektrode heißt.

Ebenso, wie sich ein Salz so lange in einer Flüss. löst, bis der osmot. Druck seiner Lös. sich ins Gleichgew. gesetzt hat mit dem dem Salze eigenen Lösungsdruck (S. 128), so hat auch jedes Metall eine nur von seiner chem. Natur abhängige Kraft, pos. elekt. geladene Ionen (Kationen) in Lös. zu bringen; diese Kraft heißt elektrolytische Lösungstension

(Lösungs- oder Ionisierungsdruck) u. wird wirksam, wenn das Metall in die wäss. Lös. eines seiner Salze taucht, u. zwar um so wirksamer, je weniger von den Kationen des Metalles bereits in der Lös. enthalten sind, also je kleiner die Entionisierungstendenz (entspr. dem osmotischen Druck, s. unten) der in der Lös. bereits vorhandenen Kationen ist (NERNSTSCHE Theorie der galvanischen Ketten).

Charakt. ist für alle galvanische Ketten, daß die Stoffe, welche in chem. Reaktion treten, voneinander getrennt sein müssen, denn nur durch das getrennte Entstehen u. Verschwinden der Ionen an den Elektroden wird die Elekt. gezwungen, in Gestalt eines Stromes durch den Leiterkreis zu gehen; es bedarf daher ferner einer leitenden Verb., um die Reaktion zu ermöglichen, während ohne diese Verb. galvanische Ketten beliebig lange aufbewahrt werden können, ohne daß chem. Reaktion stattfindet; hieraus darf man aber nicht schließen, daß in einer galvanischen Kette das chem. System im Gleichgew. ist, ebensowenig wie das bei einem Gemisch von Wasserstoff u. Sauerstoff der Fall ist, das aufbewahrt sich nicht ändert; in beiden Fällen ist eben nur die Reaktionsgeschwindigkeit verschwindend klein (S. 170).

Die Anzahl der Kationen, welche der Lösungsdruck des Metalles der betr. Elektrode in die Lös. treibt, kann selbst in verd. Lös. nur gering sein, denn es entsteht bald ein Gleichgewichtszustand, indem die neg. geladene Elektrode auf die von ihr in die Lös. gesendeten, pos. geladenen Ionen eine derartige Anziehung ausübt, daß ebenso viele dieser Metallionen auf der neg. Elektrode wieder als unelekt. Metallatome niedergeschlagen werden, als diese in die Lös. entsendet; u. andererseits übt der neg. geladene Elektrolyt auf die von ihm pos. geladene Elektrode eine derartige Anziehung aus, daß von dieser ebenso viele Metallionen wieder in Lös. gehen, als der Elektrolyt an sie Metallatome abgibt.

Sobald man jedoch die Elekt. der Elektroden durch den Schließungsdraht ableitet, treibt das Metall wieder Kationen in die Lös. u. die Lös. treibt Kationen an die betr. Elektrode u. dies dauert an, bis beide Flüss. gleiche Konzentration angenommen haben, also der Lösungsdruck u. osmot. Druck gleich groß geworden ist; es wird sich also von dem Silber- bzw. Zinnstab, der in die betr. verd. Lös. eintaucht, Silber bzw. Zinn auflösen, während sich an dem Silber- bzw. Zinnstab, der in die betr. konz. Lös. eintaucht, Silber bzw. Zinn aus der Lös. der betr. Salze abscheidet.

Die bei chemischen Prozessen gewonnene elektromotorische Kraft hängt also namentlich vom

Lösungsdruck (der Lösungstension) der Metalle ab; letztere ist für die versch. Metalle äußerst versch. u. nimmt bei nachstehender Anordnung derselben, bei welcher auch der sich wie ein Metall verhaltende Wasserstoff eingereicht ist, nach rechts (ebenso wie die Elektroaffinität, bzw. die Entladungsspannung, S. 198) immer mehr ab: K. Na. Mg. Al. Mn. Zn. Cd. Fe. Co. Ni. Sn. Pb. H. Sb. Bi. As. Cu. Hg. Ag. Pd. Pt. Au.

Die Lösungstension beträgt z. B. für Magnesium u. Zink mehrere Millionen von Atm., für Kupfer, Quecksilber, Silber hingegen nur etwa ein Trillionstel einer Atm.; von Zinksalzen kann man daher keine Lös. herstellen, die konz. genug wäre, um die Entsendung von pos. Zinkionen seitens des Metalles in die Lös. zu verhindern, während diese Verhinderung beim Kupfer u. den folgenden Metallen schon in äußerst verd. Lös. ihrer Salze erfolgt; Zink wird daher in die Lös. eines Zinksalzes eingetaucht durch die Entsendung von pos. Zinkionen in die Lös. neg. elekt., während Kupfer in die Lös. eines Kupfersalzes eingetaucht pos. elekt. wird, da selbst in verdünntester Lös. der osmot. Druck der Kupferionen der Lös. größer ist, als die Lösungstension des Kupfers, so daß also pos. Kupferionen aus der Lös. zum Kupfer übertreten, dieses pos. elekt. machend, wobei die Lös. neg. elekt. wird.

Je weiter zwei Metalle in der Reihe auseinander stehen, um so größer ist die elektromotorische Kraft oder elekt. Spannung der aus ihnen kombinierten galvanischen Elemente, weshalb die obige Anordnung auch Spannungsreihe heißt.

Man kann mit Hülfe der bekannten Spannungen der einzelnen Metalle der Reihe die Spannungen der versch. aus ihnen hergestellten galv. Ketten berechnen; das Metall, welches die größere pos. Spannung hat, kann Metalle mit geringerer Spannung aus deren Salzen verdrängen; auch Wasserstoff wird von den linksstehenden Metallen aus Säuren usw. verdrängt, während die rechts von ihm stehenden Metalle denselben nicht frei machen können.

Die Kenntniss der Spannungsreihe ist auch insofern von Bedeutung, daß überall, wo Gebilde aus Metallen (Legierungen, Kombinationen sich berührender Metalle, Metalle mit mechan. oder galvanostegisch hergestellten Metallüberzügen) dem Einfluß atmosph. Niederschläge unterworfen sind, die Disposition zur Entstehung kurzgeschlossener galv. Ketten gegeben ist, wobei das Metall mit der größten Lösungstension aufgelöst, das andere aber intakt bleiben wird; verzinktes Eisen wird daher an Stellen, wo der Zinküberzug beschädigt wurde, sich nicht so stark oxydieren, als wenn es nicht verzinkt wäre, während verzinntes Eisen sich

bei Beschädigung des Zinnüberzuges schneller oxydieren (rosten) muß, als wenn es nicht verzinkt wäre, da Eisen eine größere Lösungstension wie Zinn, aber eine kleinere wie Zink hat.

Jeder Stoff hat das Bestreben, aus dem Zustande, in dem er sich gerade befindet, in einen anderen überzutreten; dieses Bestreben eines Stoffes den momentanen Verhältnissen zu entfliehen, heißt „Fugazität“.

Bringt man z. B. ein festes, lösliches Salz mit Wasser zusammen, so hat ersteres das Bestreben sich zu lösen, und da die Konz. fester Stoffe (s. unten) konstant ist, so ist auch die Fugazität des festen Salzes konstant; andererseits hat das schon gelöste Salz das Bestreben, aus der Lös. auszutreten u. zwar ist dasselbe um so größer, je größer die Konz. der Lös. ist; die treibende Kraft der Auflös. (der Lösungsdruck, S. 128) des Salzes ist gleich der Differenz der beiden Fugazitäten, also um so kleiner, je größer die Konz. der Lös. schon ist.

Ähnlich wie Salze verhalten sich Metalle, deren Bestreben in Ionenform überzugehen konstant ist, so lange festes Metall vorhanden ist, da dessen aktive Masse konstant ist (s. unten); andererseits haben Metallionen das Bestreben, wieder in festes Metall überzugehen u. dieses Bestreben ist um so größer, je größer die Ionenkonz. ist; das Bestreben aus der Ionenform auszutreten (die Entionisierungstendenz), also die Lös. verdünnter zu machen, ist nichts anderes, als der osmotische Druck.

Die Lösungstension der Metalle bezeichnet man je nach deren Natur mit P_{Cu} , P_{Ag} , P_{Zn} usw., die Entionisierungstendenz, entspr. dem osmot. Druck, mit p ; je nachdem p oder P größer ist, findet Ausfällung, bzw. Auflös. des Metalls statt, wobei aber, im Gegensatz zu den obenerwähnten Salzlös., die Metalle nur elekt., u. zwar pos. geladen, in Lös. gehen (S. 200).

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist die chem. Wirkung der aufeinander reagierenden Stoffe proportional der wirksamen oder aktiven Masse, d. h. der räumlichen Konz. der reagierenden Stoffe; beteiligt sich ein Lösungsmittel an der Reaktion, so ist auch dessen aktive Masse eigentlich mit in Betracht zu ziehen, allein die Änderung derselben ist, außer bei sehr konz. Lös., so gering, daß man die aktive Masse des Lösungsmittels als konstant betrachten u. daher in die Massenwirkungskonstante einbeziehen kann.

Auch die aktive Masse fester Stoffe, welche mit einer Lös. in Berührung sind u. sich an der Reaktion beteiligen, ist konstant, so lange sie als Bodenkörper (S. 129) vorhanden ist, denn sobald etwas von den betr. festen Stoffen gebildet oder verbraucht wird, stellt sich durch Abscheidung oder Auflös. die gesätt. Lös. wieder her, es wird also die aktive Masse des festen Stoffes nicht geändert.

In bezug auf die die elektromotorische Kraft (Spannung) hervorbringenden chem. Prozesse kann man nachfolgende 6 Gruppen von galv. Ketten unterscheiden:

1. Voltasche Ketten entstehen, wenn man zwei Stäbe aus versch. Metall in verd. Schwefelsäure

taucht, z. B. einen Kupfer- u. einen Zinkstab; die elektromotorische Kraft entsteht hier dadurch, daß das Metall mit der größeren Lösungstension (z. B. das Zink) seine Atome als Kationen in die verd. Schwefelsäure schiebt, wodurch es elektroneg., also zur Kathode, wird, während sich an dem anderen Metall die Kationen des Wasserstoffs zu nichtelekt. Mol. entladen, wodurch dieses Metall elektropos., also zur Anode, wird.

2. DANIELLSche Ketten entstehen, wenn man zwei Stäbe aus versch. Metall in je eine Lös. ihrer Salze, welche das gleiche Anion enthalten müssen, taucht u. beide Lös. in Berührung bringt, welche auch erfolgt, wenn man beide Lös. durch poröse Wände (durch Tonzellen usw.) trennt; z. B. bildet eine Zinksulfatlös., in die ein Zinkstab taucht, in Berührung mit einer Kuprisulfatlös., in die ein Kupferstab taucht, eine DANIELLSche Kette.

Die elektromotorische Kraft entsteht hier dadurch, daß das Metall mit größerer Lösungstension (z. B. das Zink) seine Atome als elektropos. Ionen in den angrenzenden Elektrolyten befördert, wodurch es elektroneg., also zur Kathode, wird, während an dem Metall mit geringerer Lösungstension (z. B. am Kupfer) aus der angrenzenden Lös. deren Kationen unter Abgabe ihrer pos. Ladung als Mol. abgeschieden werden, wodurch dieses Metall elektropos., also zur Anode, wird.

Über den Einfluß der Konz. der Lös. der Elektrolyte auf die elektromotorische Kraft (Spannung) s. S. 205.

3. Flüssigkeitsketten entstehen, wenn man in zwei versch. konz. Lös. zweier Elektrolyte zwei Stäbe aus unangreifbaren Metallen (z. B. aus Platin) taucht (S. 200).

4. Konzentrationsketten entstehen, wenn man zwei Stäbe aus demselben Metall in zwei versch. konz., sich berührende Lös. eines seiner Metallsalze taucht, z. B. zwei Silberstäbe in zwei versch. starke Lös. von Silbernitrat, oder einen langen Zinnstab in zwei aufeinander geschichtete, versch. starke Lös. von Zinnchlorür, wobei der Zinnstab dann beide Elektroden u. zugleich den Schließungsbogen bildet.

Die elektromotorische Kraft entsteht hier dadurch, daß an der einen Elektrode die Kationen der konz. Salzlös. unter Abgabe ihrer pos. Ladung als Metalle abgeschieden werden und dadurch diese Elektrode elektropos. laden, während in der verd. Lös. aus dem Metall der anderen Elektrode Kationen in die Lös. gehen, wodurch diese Elektrode selbst elektroneg. geladen wird, denn pos. Elekt. kann nicht ohne ein gleiches Quantum neg. Elekt. entstehen.

Da der osmot. Druck der Ionen eines Metalls der Lösungstension derselben entgegenwirkt, so muß auch bei den DANIELLSchen Elementen die Konz. der Elektrolyte von Bedeutung sein; vermehrt man die Konz. der Zinksulfatlös., also der Zinkionen, so vermindert man die Tendenz des Zinks, Zinkionen zu bilden, und die Anode wird weniger anodisch, d. h. die Spannung nimmt ab; vermehrt man die Konz. der Kupfersulfatlös., also der Kupferionen, so vermehrt man die Tendenz der Kupferionen, an die Kathode überzutreten, diese wird also kathodischer, d. h. die Spannung der Kette steigt.

Konzentrationsketten erhält man auch, indem man Elektroden von versch. Konz. (z. B. versch. stark amalgamierte Zinkelektroden oder mit versch. Mengen desselben Gases verbundene Platinelektroden, s. Gasketten) in die gleiche Lös. eines indifferenten Elektrolyten eintauchen läßt.

5. Gasketten entstehen, wenn man zwei von einer Gashülle umgebene, unangreifbare Stäbe aus Metall in verd. Schwefelsäure taucht, z. B. zwei Platinstäbe, welche mit einer Hülle derselben oder versch. Gasen umgeben sind.

Man erhält die Gashülle, indem man mit Platinschwarz überzogene Platinstreifen Wasserstoff absorbieren läßt (S. 126) oder indem man durch dieselben als Elektroden den elektr. Strom in die Lös. der betr. Elektrolyte eintreten läßt, z. B. in unverd. HCl bzw. H_2SO_4 , wobei sie die auftretenden Gase H_2 u. Cl_2 , bzw. $2H_2$ u. O_2 (S. 190) absorbieren.

Bei Gasketten mit den gleichen Gashüllen an den Metallen entsteht ein Strom nur dann, wenn die absorbierten Gase an beiden Metallstäben versch. Konz. haben, bzw. die Metallstäbe in verd. Schwefelsäure von versch. Konz. tauchen; diese Gasketten sind also Konzentrationsketten; z. B. gehen bei einer Wasserstoffgaskette die Wasserstoffmol. von dem Metall in der verd. Lös., infolge ihrer Lösungstension, als pos. Ionen in Lös., wodurch das betr. Metall elektroneg. wird, während in der konz. Lös. aus dieser pos. Wasserstoffionen an das Metall gehen und dieses, unter Bildung von Wasserstoffmol., elektropos. laden; sobald die beiden Lös. der Schwefelsäure gleiche Konz. ihrer H⁺-Ionen erreicht haben, hört der Strom auf.

Bei Gasketten mit versch. Gashüllen an den Metallen, z. B. bei der Wasserstoff-Sauerstoffkette, entsteht der elekt. Strom, indem die Sauerstoffverb. des betr. Metalls als O⁻-Ionen in Lös. gehen (u. mit den H⁺-Ionen der dissoziierten Schwefelsäure Wasser bilden), wodurch das Metall pos. elekt. wird, während die Wasserstoffmol. des anderen Metalls als H⁺-Ionen in Lös. gehen (um mit den SO_4^{--} -Ionen der dissoz. Schwefelsäure das erforderliche Gleichgew. herzustellen), wodurch dieses Metall neg. elekt. wird.

6. Reduktions- u. Oxydationsketten. Bei jedem zwischen einem elektrol. Reduktions- u. Oxydationsmittel stattfindenden chem. Prozeß treten Änderungen in der Ionenladung, d. h. Änderung der Wertigkeit der betr. Ionen ein, infolge

der versch. Tendenz der Ionen noch Elektrizitätsmengen aufzunehmen oder abzugeben; diese Vorgänge kann man elektromotorisch wirken lassen, wenn man die betr. Elektrolyte in gesonderte Gefäße bringt, die durch einen indifferenten Elektrol. verbunden sind u. unangreifbare Elektroden verwendet; z. B.

Elek- trode A	Oxyda- tionsmittel	Indiff. Lös.	Reduktions- mittel	Elek- trode B
Platin	Chlorwasser	Kochsalzlös.	Stannichloridlös.	Platin.

Wie bei Gasketten mit versch. Gasen, je nach der Stärke der Lösungstension derselben, versch. große elektromotorische Kräfte entstehen, so geschieht dies hier nach der Stärke des Reduktions- oder Oxydationsmittels; man kann diese Ketten auch als Wasserstoff-Sauerstoff-Gasketten betrachten u. demnach das Metall mit dem Oxydationsmittel (z. B. mit dem Chlor) als pos. Elektrode, das Metall mit dem Reduktionsmittel als neg. Elektrode betrachten.

Z. B. hat SnCl_2 die Tendenz in SnCl_4 überzugehen, wozu zwei Chlorionen u. zwei pos. elekt. Ladungen (um Sn^{++} in Sn^{++++} überzuführen) nötig sind; deshalb werden an der Elektrode A aus dem dort vorhandenen Chlormol. zwei neg. Chlorionen gebildet, wodurch diese Elektrode pos. elekt., also zur Anode, wird; die zwei Chlorionen wandern nach Elektrode B, wodurch sich jedes Sn^{++} -Ion in ein Sn^{++++} -Ion (zur Herstellung des Ionengleichgew.) verwandelt u. dementspr. pos. Ladung aufnehmen muß, wodurch die Elektrode B neg. elekt., also zur Kathode, wird.

Die galv. Ketten vom Typus der Voltketten heißen nichtumkehrbare oder polarisierbare, die vom Typus der Daniell- und Konzentrationsketten umkehrbare oder nichtpolarisierbare.

Die Daniellkette $|\text{Zn}|\text{ZnSO}_4\text{aq}|\text{CuSO}_4\text{aq}|\text{Cu}|$, die Clarkkette $|\text{Zn}|\text{ZnSO}_4\text{aq}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{Hg}|$, die Westonkette $|\text{Cd}|\text{CdSO}_4\text{aq}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{Hg}|$ usw. heißen umkehrbare Ketten, weil in ihnen der ursprüngliche chem. Zustand wieder herstellbar ist, wenn man einen, dem entnommenen elekt. Strome gleichstarken Strom in umgekehrter Richtung durch sie hindurchgehen läßt, also so, daß man an der Zink- oder Kadmiumelektrode, als der Austrittsstelle der neg. Elekt., die neg. Elekt. einströmen läßt u. an der anderen Elekt., als der Austrittsstelle der pos. Elekt., die pos. Elekt. einströmen läßt.

Es werden dann z. B. bei der Daniellkette (s. oben) an der neg. Zinkelektrode die pos. Zinkionen der Lös. entladen u. als Zinkmetall abgeschieden, während von der pos. Kupferelektrode neg. Kupferionen in Lös. gehen, u. zwar in denselben äquivalenten Verhältnissen, wie dies umgekehrt bei der Stromentnahme der Fall war.

Die Voltakette $\text{Zn} | \text{H}_2\text{SO}_4\text{aq} | \text{Cu}$, die Bunsenkette $\text{Zn} | \text{H}_2\text{SO}_4\text{aq} | \text{H}_2\text{CrO}_4\text{aq} | \text{C}$, die Leclanchékette $\text{Zn} | \text{NH}_4\text{Claq} | \text{NH}_4\text{Claq} | \text{C}$, heißen nichtumkehrbare, da ein durch sie hindurchgeschickter umgekehrter gleichstarker Strom den ursprünglichen chem. Zustand in der Kette nicht wieder herstellen kann.

Es werden dann z. B. in der Voltakette an der pos. Kupferelektrode pos. Kupferionen gebildet, während an der neg. Zinkelektrode Wasserstoffionen entladen werden, so daß durch Stromentnahme u. die folgende umgekehrte Ladung je ein Äquiv. Kupfer u. Zink gelöst u. zwei Äquiv. Wasserstoff frei geworden sind, also der ursprüngliche Zustand nicht wieder hergestellt wurde; infolge dieser Erscheinungen muß die elektromotorische Kraft bei versch. Stromrichtung eine versch. große, d. h. in der Kette muß eine elektromotorische Gegenkraft wirksam sein; dieselbe ist in einer Polarisation der Kette zu suchen, weshalb die umkehrbaren Ketten auch nicht polarisierbare heißen.

Leitet man durch chem. Systeme vom Typus der nichtumkehrbaren galv. Ketten einen elekt. Strom, so überziehen sich die beiden Elektroden entweder mit versch. Stoffen oder es treten versch. Gase an ihnen auf, welche zum Teil von den Elektroden absorbiert werden; solche Elektroden sind elekt. different gegeneinander u. heißen polarisiert; sobald der ursprüngliche elektrolytische Strom unterbrochen wird u. die Elektroden schließend verbunden werden, tritt ein neuer Strom von entgegengesetzter Richtung auf, der Polarisationsstrom.

Alle umkehrbaren galv. Ketten arbeiten rationell, d. h. mit größtem Nutzeffekt, die nicht umkehrbaren galv. Ketten sind schlecht gebauten Dampfmaschinen zu vergleichen; die praktisch wichtigsten umkehrbaren Ketten sind die Akkumulatoren, d. h. solche Ketten, welche gestatten, eine möglichst große Menge elekt. Energie rationeller Weise als chem. Energie aufzuspeichern u. diese im geeigneten Momente wieder als elekt. Energie abzugeben; die chem. Vorgänge in den bis jetzt ausschließlich praktisch verwendbaren Bleiakkumulatoren oder Bleisammlern erfolgen nach der Gleichung: Entladung $\rightarrow \text{Pb}$ (Kathode) + PbO_2 (Anode) + $\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$
 $\leftarrow \text{PbSO}_4$ (Kathode) + PbSO_4 (Anode) + H_2O \leftarrow Ladung.

Bei der Ladung durch den elekt. Strom werden SO_4^{--} -Ionen der die Elektroden umgebenden verd. Schwefelsäure an der Anode entladen, worauf sie sich mit dem PbSO_4 der Anode umsetzen: $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4 = \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$, während an der Kathode die H^+ -Ionen der Schwefelsäure entladen werden u. der nasz. Wasserstoff mit dem PbSO_4 der Kathode sich umsetzt zu $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4$; bei

der Entladung, d. h. wenn die geladenen Elektroden leitend verbunden werden, entsteht ein elekt. Strom, indem die Bleielektrode pos. Pb^{++} -Ionen in die Lös. schickt u. dadurch neg. elekt. wird, während die Bleisuperoxydelektrode neg. PbO_2^{--} -Ionen in Lös. schickt u. dadurch pos. elekt. wird.

Die Pb^{++} -Ionen geben mit den SO_4^{--} -Ionen der Schwefelsäure $PbSO_4$, die PbO_2^{--} -Ionen mit den $2H^+$ -Ionen der Schwefelsäure, unter Mitwirkung weiterer H^+ - u. SO_4^{--} -Ionen derselben, ebenfalls $PbSO_4$, nach der Formel $PbO_2^{--} + 2H^+ + 2H^+ + SO_4^{--} = PbSO_4 + 2H_2O$, u. alles so gebildete Bleisulfat schlägt sich auf den beiden Elektroden nieder.

Die durch den chem. Vorgang frei werdende chem. Energie geht nicht in allen Fällen vollkommen in elekt. Energie über, da der Umwandlungsgrad beeinflußt ist durch den Umstand, ob die elektromotorische Kraft der galv. Kette mit der Temp. zu oder abnimmt; wie bei der Umwandlung elekt. Energie in chem. Energie auch ein Teil der ersteren in Wärme übergeht, so finden auch bei der Umwandlung chem. Energie in elekt. Energie Wärmevorgänge statt; galv. Ketten, deren elektromotorische Kraft mit der Temp. abnimmt, verwandeln einen T. ihrer chem. Energie in Wärme; galv. Ketten, deren elektromotorische Kraft mit der Temp. wächst, erzeugen mehr elekt. Energie, als der von ihnen entwickelten chem. Energie entspricht, d. h. sie decken das Defizit durch Wärmeentnahme aus der Umgebung, arbeiten also unter Abkühlung.

Nimmt hingegen die elektromot. Kraft mit der Temp. weder zu noch ab, so wird die ganze chem. Energie in elekt. Energie übergeführt, wie dies in den umkehrbaren Ketten der Fall ist, weshalb man durch Herstellung dieser Ketten aus verschiedenen Metallen die chem. Energie des betr. Vorgangs durch die Stromstärke (also in Voltcoulombs), sowie die chem. Affinität der betr. Metalle durch die Spannung der Kette (also in Volts) messen kann (S. 157).

Nach S. 155 verläuft jeder ohne Zutritt fremder Energiearten von selbst erfolgende Naturvorgang (also auch jeder chem. Vorgang) in dem Sinne, daß er äußere Arbeit leisten kann, bzw. eine Abnahme der freien Energie erfolgt; da ferner jeder chem. Vorgang im Sinne der chem. Affinität erfolgt, so ist die Änderung der maximalen äußeren Arbeit als Maß der chem. Affinität anzusehen; da nun die Spannung einer umkehrbaren galv. Kette das Maß der äußeren Arbeit ist, welche der stromliefernde chem. Prozeß in maxima leisten kann (= der maximalen, äußeren Arbeit, S. 155), so ist die Spannung die unmittelbare Affinitätsgröße der betr. chem. Reaktion, vorausgesetzt, daß während des Verlaufs der betr. nicht Veränderungen im Wärmezustand der Kette eintreten.

*Photochemie oder Beziehungen
zwischen chem. Energie und strahlender Energie.*

Unter strahlender Energie faßt man nicht nur die Äther-
schwingungen zusammen, welche den sichtbaren Teil des
Spektrums bilden, sondern auch die, welche dessen nicht-
sichtbaren, ultraroten oder ultravioletten Teil bilden.

Die strahlende Energie zeigt, wie S. 189 angegeben, auch viel-
fache Beziehungen zur elekt. Energie, was dadurch leicht erklär-
lich ist, daß die elekt. Wellen den Lichtwellen ganz analog sind;
sie haben dieselbe Fortpflanzungsgeschw. u. sind ebenfalls Trans-
versalwellen; beide Arten von Wellen sind also qualitativ nicht
verschieden, sondern nur quantitativ, insofern Licht- (u. Wärme-)
wellen nur mit Längen bis 0,06 mm beobachtet wurden, während
elekt. Wellen Längen von mehreren Zentimetern bis Metern haben;
man kann daher annehmen, daß Lichtwellen solche elekt. Wellen
sind, welche vom Auge wahrgenommen werden (Elektromag-
netische Lichttheorie).

1. Umwandlung von chem. Energie in strahlende Energie.

Die Vorgänge, bei denen chem. Energie in strahlende
Energie verwandelt wird, sind schwer zu verfolgen, da man
die in der Zeiteinheit entwickelte Lichtmenge messen muß;
außerdem ist eine Trennung der rein chem. Strahlung von
der sie begleitenden thermischen Strahlung kaum möglich;
beginnt bei einem chem. Vorgang das Leuchten schon unter
400° oder liegt das Intensitätsmaximum des Leuchtens bei
tiefen Temperaturen u. bei relativ kleinen Wellenlängen, so ist
direkte Umsetzung chem. in strahlende Energie anzunehmen.

Jeder von Lichtentwicklung begleitete chem. Vor-
gang heißt Verbrennung; hierbei wird ein Teil der in
den aufeinander einwirkenden Stoffen vorhandenen chem.
Energie als Wärme u. Licht entbunden; meistens geht das
Licht aber erst aus Wärme hervor, indem diese die Temp. der
Stoffe so hoch steigert, daß von ihnen sichtbares Licht aus-
strahlt; Licht kann aber auch durch direkte Umsetzung der
freiwerdenden chem. Energie entstehen (Chemilumineszenz),
wie die Helligkeit von brennendem Magnesium beweist, dessen
Temp. nur gegen 1350° beträgt, aber 5000° betragen müßte,
wenn die enorme Lichtentwicklung nur auf der durch die
Temp. hervorgebrachten Strahlung beruhen würde; auch das

Licht, welches selbstleuchtende Organismen (Käfer, Bakterien) hervorbringen, beruht auf Chemilumineszenz, da dieselben keine Temperaturerhöhung zeigen; ferner das Leuchten des Phosphors in verd. Sauerstoff, das bei manchen Kristallisationen auftretende Leuchten org. u. anorg. Stoffe u. das manche chem. Vorgänge begleitende Leuchten.

Sämtliche Lumineszenz erzeugenden chem. Systeme sind heterogene (S. 167); die Lichtemission ist der Reaktionsgeschwindigkeit etwa proportional.

Jeder Stoff bedarf zu seiner Entzündung einer best., niedrigsten Temp., der Entzündungstemperatur; er brennt nur weiter, wenn bei der Verbrennung so viel Wärme entwickelt wird, daß dadurch neue Mengen des Stoffes die Entzündungstemperatur erreichen.

Manche Stoffe verbrennen mit Flamme, manche nur unter Erglühen; die Flamme ist ein durch den Verbrennungsvorgang zum Glühen erhitztes Gas, daher verbrennen nur solche Stoffe mit Flamme, welche brennbare Gase sind oder bei ihrer Verbrennung solche entwickeln.

Reine Kohle und Eisen verbrennen z. B. nur unter Glühen, weil sie dabei keine brennbaren Gase entwickeln. Holz, Steinkohle, Talg usw. verbrennen aber mit Flamme, weil sie unter dem Einflusse der Hitze gasförmige, brennbare Zersetzungsprodukte entwickeln.

Flammen sind leuchtend oder nichtleuchtend; die Leuchtkraft wird durch in der Flamme vorhandene, nicht vergaste, zur Glut erhitzte Stoffe bedingt und durch Erhöhung der Temp. oder der Dichte brennender Gase gesteigert.

Eine lichtschwache Flamme kann stark leuchtend werden, wenn man in dieselbe feste, nichtflüchtige Stoffe einführt (z. B. beim Glühlicht); daher leuchten alle Flammen, welche neben gasförmigen auch feste Verbrennungsprodukte geben; Zink und Magnesium verbrennen mit leuchtender Flamme, da ihre beim Verbrennen sich bildenden Oxyde nicht vergasbar sind und in der Flamme fein verteilt zur Weißglut erhitzt werden.

Kühlt man leuchtend brennende Gase ab, so verlieren sie an Leuchtkraft u. umgekehrt werden nichtleuchtende Gase leuchtend, wenn man sie vorher erhitzt; läßt man z. B. zu leuchtend brennenden Gasen nicht brennbare oder die Verbrennung nicht unterhaltende Gase (Stickstoff, Kohlendioxyd) zuströmen, so wird die Flamme nichtleuchtend, einerseits infolge der Verdünnung des brennenden Gases, andererseits infolge der durch das Zuströmen des kalten nichtbrennbaren Gases erfolgten Abkühlung.

Viele Stoffe, die in der Luft mit nichtleuchtender Flamme

brennen, tun dies z. B. in reinem Sauerstoff mit leuchtender Flamme, da dann die Flamme nicht durch den wärmebindenden Stickstoff der Luft abgekühlt wird u. daher eine höhere Temp. annimmt, ferner weil die Verbrennungsprodukte in Gefäßen nicht so rasch unter Wärmebindung verdampfen können, wie in freier Luft.

Das Leuchten der gewöhnlichen Leuchtmaterialien beruht darauf, daß in ihnen fein verteilter Kohlenstoff sich ausscheidet, welcher zur Weißglut erhitzt wird; man kann sich davon überzeugen, wenn man in die Flamme einen kalten Körper bringt, auf welchen sich dann der Kohlenstoff als Ruß absetzt.

Beim Glühlicht wird ein aus 99 Proz. Thorium- u. 1 Proz. Ceriumoxyd bestehendes Gewebe in einer nicht-leuchtenden Flamme erhitzt, wodurch dasselbe leuchtend wird.

Sumpfgas, Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas verbrennen mit nicht-leuchtender Flamme, weil ihre Verbrennungsprodukte ausschließlich gasförmig sind; Acetylgas (C_2H_2) leuchtet dagegen sehr hell, da es im Mol. zweimal soviel Kohlenstoff als Sumpfgas (CH_4) enthält u. diese größere Menge Kohlenstoff, wenn nicht sehr viel Sauerstoff in die Flamme gelangt, nicht sofort verbrennt, sondern sich ausscheidet u. weißglühend wird.

Flammen bestehen aus einem Mantel von glühendem Gase, während im Innern der Flamme (wegen Mangel desjenigen Gases, welches die Flamme umgibt u. erhält) keine Verbrennung u. somit keine hohe Temp. eintreten kann; das Innere einer Flamme besteht aus unverbrannten Gasen und ist kalt.

Die gewöhnliche, leuchtende Flamme besteht aus 3 Teilen; der innere dunkle Teil besteht aus den noch unverbrannten Gasen (Kohlenwasserstoffen, besonders Äthylen), die sich eventuell durch Zersetzung des Wachses oder Talges usw. durch die Wärme bilden; hierauf folgt ein leuchtender Mantel, in welchem eine unvollständige Verbrennung stattfindet. Das Äthylen (C_2H_4) zerfällt hier zu Sumpfgas (CH_4) und Kohle (C); ersteres verbrennt vollständig, während die ausgeschiedene Kohle zu Weißglut erhitzt wird, da zu ihrer Verbrennung nicht genug Sauerstoff vorhanden ist; dieser Teil heißt Reduktionsflamme, weil sauerstoffhaltige Körper, in ihn eingeführt, ihren Sauerstoff an den Kohlenstoff abgeben.

In der äußersten, nicht leuchtenden, bläulichen Hülle, welche von Luft umgeben ist, findet vollständige Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd statt. Die bläuliche Färbung rührt von dem entstandenen Kohlenoxyd her, welches hier zu Kohlendioxyd verbrennt; dieser Teil heißt Oxydationsflamme, weil in ihn eingeführte Stoffe sich dort oxydieren.

Die Temp. der versch. Flammen ist sehr ver-

schieden u. hängt nicht vom Leuchtvermögen ab, wie die kaum sichtbare, sehr heiße Knallgasflamme zeigt.

Leitet man in das Innere einer Leuchtgasflamme genügend Luft, so wird dieselbe infolge der jetzt eintretenden vollkommenen Verbrennung des die Leuchtkraft bedingenden, vorhandenen Kohlenstoffs nichtleuchtend, die Temp. der Flamme aber bedeutend höher; auf diesem Vorgang beruht die Konstruktion des BUNSENSCHEN Gasbrenners, in welchem Leuchtgas, das sich in der Röhre des Brenners mit Luft mischt, zur Verbrennung gelangt.

Ähnlich ist die Wirkung des Lötrohres, einer Metallröhre, durch welche man Luft in eine Flamme bläst u. zugleich diese seitwärts auf den zu erhaltenden Stoff ablenkt; dieser wird oxydiert, wenn man ihn in den äußeren Teil der Flamme hält, da hier Sauerstoffüberschuß vorhanden ist, hingegen wird er reduziert, wenn man ihn in die innere, leuchtende Flamme hält, da hier reduzierender Kohlenstoff vorhanden ist.

Manche Salze erteilen einer nichtleuchtenden Flamme eine Färbung (da die Salze durch die Flamme zerlegt u. reduz. werden u. das Metall in Gasform übergeht), welche für das Metall des betr. Salzes charakt. ist; z. B. färben die Salze des Natriums die Flamme gelb, des Kaliums violett, des Baryums grün usw., so daß man dadurch viele Elemente in ihren Verb. nachweisen kann; sind jedoch mehrere flammenfärbende Elemente vorhanden, so kann die Farbe eines Elementes die der anderen verdecken, jedoch lassen sich dann die Elemente mit Hülfe der Spektren ihrer Gase in den betr. Flammen nebeneinander nachweisen.

Glühende Gase senden Strahlen von ganz bestimmter Wellenlänge aus, die von der chem. Natur der betr. Gase abhängen, aber von der Temp. in weiten Grenzen unabhängig sind u. charakt. Linien im Spektrum (S. 114) zeigen.

2. Umwandlung von strahlender Energie in chem. Energie.

Gewöhnlich ist die Aufnahme von Licht durch Stoffe mit einer Umsetzung der strahlenden Energie in thermische Energie verbunden u. wird als Lichtabsorption (S. 115) bezeichnet; häufig findet aber dabei auch eine Umwandlung in chem. Energie statt, welche photochem. Absorption heißt; dieselbe beruht fast in allen Fällen nur auf einer Änderung (u. zwar Beschleunigung) der Geschwindigkeit einer auch ohne Lichtzutritt möglichen chem. Reaktion; Vorgänge, die bis zu einem bestimmten Gleichgew. verlaufen u. also

umkehrbar wären (S. 162), d. h. solche, wo die im Lichte entstehenden Verb. im Dunkeln wieder in die Ausgangsprodukte verwandelt werden, sind nur vereinzelt bekannt. Die photochem. Vorgänge sind exothermisch oder endothermisch; bei ersteren scheint (da keine Energie verbraucht, sondern sogar in der Form von Wärme frei wird) das Licht die chem. Vorgänge nur einzuleiten u. nach Art eines Katalysators zu beschleunigen.

Dem Wesen nach sind die durch strahlende Energie bewirkten chem. Vorgänge sehr mannigfaltig; teils erfolgen isomere Umlagerungen (Maleinsäure wird Fumarsäure, Allozimtsäure wird Zimtsäure, gelber Phosphor wird roter, gelbes Merkurjodid wird rotes, monokliner Schwefel wird amorpher, gelbes Arsen oder Antimon werden schwarzes usw.), teils finden chem. Vereinigungen statt (z. B. von $H + Cl$ zu HCl , welcher Vorgang auch in der Aktinometrie benutzt wird) oder es erfolgen chem. Zersetzungen, z. B. des Phosphorwasserstoffs unter Abscheidung von Phosphor, die Bildung von leichtreduzierbaren, noch nicht genau gekannten Verb. aus den Silberhaloiden (Anw. in der Photographie u. Aktinometrie); ferner können Oxydationen oder Reduktionen eintreten, z. B. das Ausbleichen vieler natürlicher u. künstlicher Farbstoffe, sowie das Dunklerfärben mancher Stoffe (z. B. der menschlichen Haut, des ligninhaltigen Papiers).

Der wichtigste photochem. Prozeß ist die durch das Sonnenlicht bewirkte Assimilation in den chlorophyllhaltigen Pflanzen, in denen die strahlende Energie der Sonne in Form chem. Energie aufgespeichert wird, indem aus dem von den Pflanzen aus der Luft aufgenommenen Kohlendioxyd unter Mitwirkung von Wasser u. unter Sauerstoffabgabe die energiereichen Kohlehydrate (Stärke, Zucker usw.) entstehen.

Andererseits hemmen die Sonnenstrahlen die Lebensfunktionen der kein Chlorophyll enthaltenden Pflanzen (der Pilze) oder zerstören dieselben sogar häufig (z. B. viele krankheitserregende Bakterien).

Immer, wenn Lichtstrahlen chem. Vorgänge erzeugen sollen, müssen sie von den betr. Stoffen absorbiert werden, denn weder dem durchgelassenen noch dem reflektierten Teile des Lichtes kommt chem. Wirkung zu.

Durch Versuche, welche mit sog. Aktinometern (s. oben) angestellt wurden, ist festgestellt, daß die chem. Wirkung des

Lichtes seiner Stärke proportional ist u. daß der photochem. Effekt der absorbierten Strahlen im allgemeinen proportional ist der Lichtmenge, d. h. dem Produkte aus Intensität u. Dauer der Strahlung.

Die versch. Lichtstrahlen zeigen versch. chem. Wirkung; rote Strahlen zeigen sich in sehr vielen Fällen unwirksam, während blaue u. violette Strahlen u. noch mehr die unsichtbaren, ultravioletten Strahlen starke chem. Wirkung ausüben; die Assimilation des Kohlendioxyds in den Pflanzen ist hingegen am kräftigsten im roten u. gelben Lichte, so daß also das Strahlengebiet, in welchem die größte chem. Wirkung entfaltet wird, bei versch. chem. Vorgängen ein ganz versch. sein kann.

Die Erscheinung, daß die chem. Wirkung des Lichtes häufig nicht sofort nach der Absorption, sondern erst nach einiger Zeit ihre größte Intensität erreicht, heißt photochemische Induktion.

Die chem. Empfindlichkeit gewisser Stoffe für solche Lichtstrahlen, welche sie in reinem Zustande nur in geringem Maße aufnehmen, läßt sich durch Zusatz anderer Stoffe bedeutend steigern (Opt. Sensibilisation); diese katalytische Wirkung findet namentlich in der Photographie Anw., um die Silberhaloide auch für rote u. gelbe Farben lichtempfindlich zu machen (farbenempfindliche, photograph. Platten).

Gewisse Stoffe können, lichtempfindlichen Stoffen beigemengt, deren Reaktionsgeschw. dadurch steigern, daß sie bei der chem. Reaktion entstehende Stoffe chem. binden u. dadurch eine Rückbildung der durch das Licht zuerst erzeugten Produkte, d. h. eine im Lichte mögliche, umkehrbare Reaktionen, verhindern (Chem. Sensibilisation).

*Radiochemie oder Beziehungen zwischen chem.
Energie und der vom Radium ausgestrahlten
Energie und ähnlichen Energien.*

Wie S. 195 erwähnt, sind die Elektrizitätsquanten, welche sich mit je einer Valenz eines Atoms oder einer Atomgruppe bei deren Ionenbildung verbinden, als die Elektronen genannten Atome zweier Elemente zu betrachten.

Zur Annahme der Existenz der Elektronen führen auch die Forschungen über die versch. Eigensch. der bei der elekt. Entladung in verd. Gasen auftretenden Kathoden-, Kanal- u. Röntgenstrahlen, sowie über die von radioaktiven Stoffen ausgehenden Strahlungen.

Wenn die strahlende Energie der Sonne eine bestimmte Zeit braucht, um zur Erde zu gelangen, so muß man annehmen, daß sie in der Zwischenzeit an irgend einem Stoffe haftet, d. h. der Weltäther, der Träger der Lichtwellen u. der elektromagnetischen Wellen (S. 209), muß ebenso ein Stoff sein, wie die chem. Materie als Träger der chem. Energie. Zwischen den im Verhältnis zum Weltäther grobmateriellen kleinsten Teilchen der chem. Materie, den Atomen, u. den materiellen Teilchen des Weltäthers bilden die materiellen Teilchen der Elektronen u. der Emanation (S. 217) gewissermaßen den Übergang u. es liegt die Annahme nahe, daß die Eigensch. aller chem. Materie auf die der Materie des Weltäthers, als des leichtesten Elements, zurückzuführen sind; die Atome sind dann Ätherwirbel, welche eine selbständige Existenz führen u. wie Rauchringe des Tabaks unteilbar sein können, ohne daß sich aus der Annahme ihrer Unteilbarkeit ein Widerspruch gegen die Annahme einer unbegrenzten Teilbarkeit der Materie ergibt.

Die Kathodenstrahlen, d. h. die Strahlen, welche eine in einer evakuierten Röhre befindliche Kathode unter dem Einflusse hoher elekt. Spannung aussendet, bestehen aus neg. Elekt., die mit großer Geschwindigkeit fortgeschleudert wird; diese fortgeschleuderten Elektrizitätsteilchen müssen neg. Elektronen, also materieller Art sein, da sie bei ihrer Bewegung eine lebendige Kraft haben, Glas nicht durchdringen, getroffene Flächen erwärmen, vom Magneten abgelenkt werden usw.; aus der Ablenkung aus ihrer geraden Bahn, welche diese Elektronen erleiden, wenn sie in ein magnetisches oder elekt. Feld gelangen, hat man unter Berücksichtigung ihrer Geschw. die Masse eines Elektrons auf etwa $1/2000$ von der des Wasserstoffatoms berechnet.

Es können also die neg. Elektronen auch ohne an chem. Atome oder Atomgruppen gebunden zu sein, existieren u. man muß daraus schließen, daß auch die pos. Elektronen und die Neutronen (S. 195) frei existieren können, jedoch ist deren Isolierung noch nicht mit Sicherheit gelungen.

Auf ihrem Wege durch die Luft addieren sich die Elektronen zu den Gasmol. der Luft u. bilden sog. Luftionen; hierdurch wird die Luft elekt. leitend und diese Leitfähigkeit, sowie die Eigenschaft, daß Luftionen, ebenso wie Staubteilchen, aus der mit Wasserdämpfen übersättigten Luft Wasser als Nebel kondensieren, sind wichtige Reagenzien auf das Vorhandensein von Elektronen in Luft u. anderen Gasen.

Die Kathodenstrahlen bringen zahlreiche Stoffe zum Leuchten

(Fluoreszieren), die glänzendste Fluoreszenz zeigen Rubin und Diamant. Spuren gewisser Stoffe können viele reine Verb. (namentlich Mineralien) im Kathodenlichte zum Leuchten bringen, sobald die Beimengungen aber größer werden, hört das Leuchten auf; auch das Leuchten der verd. Gase ist eine Fluoreszenzerscheinung und nicht auf die Temp. in der Entladungsröhre zurückzuführen. Die Fluoreszenz kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß die Elektronen der Kathodenstrahlen die Valenzladungen der Mol. so stark erschüttern, daß diese Lichtstrahlen aussenden.

Mit den Fluoreszenzerscheinungen treten stets chem. Vorgänge auf u. zwar meistens Reduktionserscheinungen; Merkuri- u. Ferri-chlorid geben Merкуро- u. Ferrochlorid, Kuprooxyd Kupfer, Silberhaloide geben Silbersubhaloide; die Alkalihaloide werden verschiedenartig gefärbt (sog. Nachfarben), ebenso Schwefel u. einige org. Verb., versch. Säuren u. Salze usw., jedoch verschwinden die Farben im Tageslichte oder beim Erwärmen bald wieder.

Die Kanalstrahlen, d. h. die Strahlen, welche von der Anode der evakuierten Röhre ausgehen, bestehen aus einer Verb. des in der Röhre enthaltenen Gases mit pos. Elektronen; dieselben erregen, wie die Kathodenstrahlen, meistens Fluoreszenz, aber schwächer wie diese, u. wirken ferner reduzierend u. bei Gegenwart von Sauerstoff auf viele Metalle oxydierend, indem sie die Sauerstoffmol. spalten.

Die Röntgenstrahlen, d. h. die Strahlen, welche durch Auftreffen von Kathodenstrahlen auf die Wand der evakuierten Glasröhre oder auf andere Stoffe (z. B. auf Platinblech) entstehen, sind jedenfalls nicht Elektronen, sondern durch den Anprall der Elektronen der Kathodenstrahlen an die Glaswand der evakuierten Röhre in dem Raume außerhalb derselben erzeugte Ätherwellen, welche noch kleiner wie die des Lichtes sind; dementspr. können sie, im Gegensatz zu den Kathodenstrahlen u. Kanalstrahlen, Glaswände durchdringen u. werden vom Magneten nicht abgelenkt, während sie sich chem. diesen Strahlen sehr ähnlich verhalten.

Die Becquerelstrahlen, d. h. die Strahlen, welche vom Radium, Uran, Thorium usw. ausgestrahlt werden, entstehen wahrscheinlich dadurch, daß diese Substanzen unter Zerfall ihrer Mol. fortwährend Elektronen aussenden; das Vermögen, solche Strahlen auszusenden, heißt Radioaktivität und die betr. Stoffe heißen radioaktive. Man unterscheidet α -, β - u. γ -Strahlen; α -Strahlen werden schon von dünnen Metallplatten zurückgehalten u. scheinen aus pos. Elektronen zu bestehen; β -Strahlen durchdringen dickere Metallplatten u.

verhalten sich wie die Kathodenstrahlen (nur ist ihre Geschwindigkeit größer), so daß man annehmen muß, daß diese Strahlen ebenfalls aus neg. Elektronen bestehen; γ -Strahlen durchdringen dicke Metallplatten, werden vom Magneten nicht abgelenkt u. scheinen den Röntgenstrahlen nahe zu stehen.

Neben den Becquerelstrahlen senden radioaktive Stoffe noch ein unsichtbares, radioaktives Etwas aus, Emanation genannt; dasselbe verhält sich wie ein Gas, welches, obwohl seine Mengen so gering sind, daß sie nicht wägbare sind, starke pos. elekt. Wirkungen ausübt; die materielle Natur der Emanation ergibt sich daraus, daß wenn man Emanation enthaltende Luft auf -153° abkühlt, die entweichende Luft sie nicht mehr enthält, da die Emanation gefriert, wobei man allerdings ihre geringe Menge nicht sehen kann. Während Becquerelstrahlen von entgegenstehenden Wänden absorbiert oder durchgelassen werden, vermag die Emanation, wie andere Gase, nur poröse Stoffe zu durchdringen; läßt man über Stoffe, welche die Emanation aussenden, Gase strömen, so wird sie von diesen fortgeführt, ferner geht sie auf alle Gegenstände, welche mit ihr in Berührung kommen, über, jedoch verschwindet sie bald von denselben. Aus der Diffusionsgeschw. (S. 132) der Emanation kommt derselben ein Atomgew. von 160—200 zu und nach ihrer chem. Indifferenz gehört sie, als das Element „Emanium“ betrachtet, zur Argongruppe.

Die in ein evakuiertes Glasrohr eingeschmolzene Emanation verschwindet bald, scheint sich also selbst zu zerstören, was ein Widerspruch gegen das Gesetz der Erhaltung des Stoffes (S. 9) wäre; untersucht man aber nach längerer Zeit den Inhalt der Röhre spektralanalytisch, so findet man das vorher nicht vorhandene Spektrum des Elements Helium, so daß es den Anschein hat, daß hier die Umwandlung eines Elements in ein anderes stattgefunden hat, bzw. daß Helium indirekt aus dem die Emanation liefernden Radium entstanden ist; eine endgültige Bestätigung dieser Annahme würde von fundamentaler Bedeutung für die Chemie sein.