

FÜNFTER ABSCHNITT.

PHYSIKALISCHE CHEMIE.

I. TEIL.

BEZIEHUNGEN ZWISCHEN PHYSIKALISCHEN UND
CHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN.

VON R. LUTHER.

Allgemeine Begriffe und Definitionen. Wenn wir eine Anzahl Stücke irgend eines Materials hernehmen, z. B. von Kalkstein, so werden wir an diesen Kalkstücken mit unseren heutigen Apparaten und Meßmethoden eine Reihe von Eigenschaften erkennen und zahlenmäßig angeben können. Mittelst unserer Messungen werden wir z. B. die Volumina, Oberflächen, Gewichte, Temperaturen, Härten, Farben, elektrischen Ladungen, Elastizitäten usw. der einzelnen Stücke messen und zahlenmäßig angeben können. An diesen Messungen werden wir drei alte Erfahrungen wiederfinden können, die in gewissem Sinne in sich den Entwicklungsgang der Meßmethodik verkörpern und die sich nur allmählich im Laufe der Jahrhunderte zu festen Formulierungen durchgerungen haben.

Physikalische
Eigenschaften.

Erstens werden wir finden, daß wir jede Messung beliebig häufig wiederholen können, und daß die Reihenfolge, in der wir die einzelnen Messungen vornehmen, ohne wesentlichen Einfluß auf die einzelnen Resultate ist. Wir können mit anderen Worten unsere Meßobjekte nach jedesmaliger Messung mit „Leichtigkeit“ wieder in den ursprünglichen Zustand zurückbringen. Ob wir zuerst das Volumen, dann die Temperatur und dann das Gewicht eines Stückes feststellen, oder ob wir in beliebiger anderer Reihenfolge vorgehen, wird für die Resultate ohne wesentlichen Einfluß sein. Derartige Messungen, die sich gegenseitig nicht beeinflussen, nennt man physikalische Messungen und dementsprechend auch die durch solche Messungen festgelegten Eigenschaften physikalische Eigenschaften. Wir können daher die Definition der physikalischen Eigenschaften dahin zusammenfassen: Physikalische Eigenschaften sind solche, deren Feststellung und Messung an demselben Objekt, in beliebiger Reihenfolge und beliebig häufig vorgenommen, die gleichen Resultate ergeben, bei denen also der zu messende Gegenstand nach jedesmaliger Messung mit „Leichtigkeit“ in den ursprünglichen Zustand zurückgebracht werden kann.

Zweitens werden wir finden, daß einige Eigenschaften an den einzelnen Stücken stark wechselnde Werte ergeben, andere dagegen mehr oder weniger

übereinstimmen. Die Volumina, Oberflächen, Gewichte, Temperaturen, elektrischen Ladungen, Farben der einzelnen Stücke werden im allgemeinen sehr verschieden sein können, nicht dagegen die Elastizitäten, spezifischen Gewichte, Ausdehnungskoeffizienten, Lichtabsorptionen. Diese letzteren Eigenschaften werden sich von Stück zu Stück annähernd gleich ergeben und auch unabhängig von den erstgenannten Eigenschaften: vom Volumen selbst, vom Gewicht, der Elektrisierung usw.

Wir werden in Übereinstimmung mit dem Sprachgebrauch die ersten Eigenschaften als die zufälligen Eigenschaften unserer Kalksteinstücke bezeichnen, die zweiten als die dem Kalkstein wesentlichen, ihm eigentümlichen, an ihm haftenden; wir werden diese Eigenschaften auch kurz als Material- oder Stoffeigenschaften bezeichnen und ihre Summe kurz „Stoff“ nennen.

Wir werden endlich drittens noch eine Beobachtung machen können: wenn wir z. B. bei der Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten die Temperatur sehr hoch treiben, so werden wir bei der Rückkehr zum alten Zustand oder zur Zimmertemperatur bemerken, daß die stofflichen Eigenschaften sich geändert haben. Solche Vorgänge, bei denen die Stoffeigenschaften sich verändern, bezeichnet man als chemische Änderungen oder chemische Vorgänge, und die Fähigkeit eines gegebenen Materials, eine gegebene chemische Änderung für sich oder zugleich mit anderen Materialien erleiden zu können, bezeichnet man als eine seiner chemischen Eigenschaften. Ein Stoff hat soviel chemische Eigenschaften, als er chemische Veränderungen für sich oder im Verein mit anderen Stoffen erleiden kann.

Die chemischen Eigenschaften sind mithin solche, die nur durch Vorgänge erkannt werden können, bei denen die stofflichen Eigenschaften wesentliche Änderungen erleiden.

Während sich die Physik mit den physikalischen Eigenschaften, die Chemie sich mit den chemischen Eigenschaften befaßt, ist der Inhalt der physikalischen Chemie die Lehre von den Wechselbeziehungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften. Historisch zwar ist die im obigen gegebene Trennung der einzelnen Gebiete nicht streng durchgeführt worden und tatsächlich nicht möglich, denn das Maß der „Leichtigkeit“, mit welcher nach erfolgter Messung der alte Zustand wieder erreicht wird, ist nicht streng definierbar. Während streng genommen Eis, Wasser und Wasserdampf mit ihren so verschiedenen wesentlichen Eigenschaften drei chemisch verschiedene Stoffe sind, und während also das Erstarren und Schmelzen, das Verdampfen und Kondensieren zu den chemischen Vorgängen zu zählen sind, werden diese Umwandlungen doch häufig als physikalische Vorgänge bezeichnet, in Anbetracht der „Leichtigkeit“, mit der sie stattfinden. Gerade auf diesem Gebiete haben lebhaftere Diskussionen stattgefunden, die letzten Endes darauf hinauslaufen, daß der Begriff der „Leichtigkeit“ individuell verschieden aufgefaßt wird.

Ferner haben sich einzelne Kapitel der physikalischen Chemie dank ihrer theoretischen und praktischen Bedeutung zu selbständigen Disziplinen ausgewachsen: die Elektrochemie, Thermochemie, Verwandtschaftslehre, Kinetik,

Stoffeigenschaften, Stoffe.

Chemische Eigenschaften.

Inhalt der physikalischen Chemie.

Photochemie. Sie sind im vorliegenden Sammelwerk in besonderen Teilen des fünften Abschnittes behandelt.

Werden nun die chemischen und physikalischen Eigenschaften an verschiedenen Materialproben gleichen Namens geprüft, so zeigen Versuche, daß diese Eigenschaften gewissen Schwankungen unterworfen sind. Häufig werden wir schon rein äußerlich mit dem Auge oder unterstützt durch das Mikroskop erkennen können, daß die einzelnen Teile einer Probe aus verschiedenen Materialien bestehen, so daß die von uns gefundenen Werte nur Durchschnittswerte sind. In Übereinstimmung mit dem Sprachgebrauch können wir ein derartiges Zusammensein mehrerer Stoffe, die mit dem Auge oder mit dem Mikroskop als verschiedene Stoffe erkannt werden können, als *Gemenge* bezeichnen. Fast immer werden wir die Möglichkeit haben, ein solches mechanisches *Gemenge* durch geeignete Operationen ohne chemische Eingriffe in seine Bestandteile zu trennen.

Häufig werden die verschiedenartigen Stoffe in so feiner Verteilung miteinander vermengt sein, daß das Mikroskop zu ihrer Erkennung nicht mehr ausreicht, wohl aber mit Hilfe ultramikroskopischer Methoden die Inhomogenität erkannt werden kann. Diese Art von Gemengen gehört zu der großen Klasse der kolloidalen *Gemenge*, resp. kolloidalen *Lösungen*.

Endlich werden wir Stoffe unter den Händen haben können, die mit keinerlei optischen Hilfsmitteln eine Inhomogenität erkennen lassen; solche Stoffe werden wir als *homogen* bezeichnen müssen.

Chemisch *reiner Stoff*, chemisches *Individuum*, *Element*. Aber wenn wir selbst durch mechanische Hilfsmittel für vollständige Trennung der mechanischen *Gemenge* gesorgt haben, so daß wir zu unserer Prüfung nur *homogene Stoffe* unter den Händen haben, werden wir bei den Messungen an diesen Materialien gleichen Namens doch Verschiedenheiten der stofflichen Eigenschaften feststellen können. Auf verschiedenen Wegen ist häufig dann noch eine Trennung dieser „*Lösungen*“ in verschiedene Stoffe, d. h. eine „*Reinigung*“ möglich. Auch kann ein zu untersuchender Stoff auf verschiedenen chemischen Wegen hergestellt werden. Wenn wir nun die chemische *Reinigung* immer weiter und weiter treiben, oder den Stoff auf möglichst verschiedene Weise möglichst rein herstellen, so gelangen wir erfahrungsgemäß schließlich zu Präparaten, die, unabhängig von ihrer Herkunft und Darstellungsweise, keine nachweisbaren Abweichungen in den stofflichen Eigenschaften zeigen.

Wir werden mit Recht diese Stoffe als unter sich stofflich identisch und als chemisch rein bezeichnen. Chemisch reine Stoffe werden auch als chemische *Individuen* bezeichnet, und die Definition eines chemisch reinen Stoffes, bzw. eines chemischen *Individuums* ergibt sich demnach folgendermaßen: ein chemisches *Individuum* ist ein *homogener Stoff*, der, unabhängig von Herkunft und Darstellungsweise, die gleichen stofflichen Eigenschaften hat.

Es ist klar, daß sich eine unbegrenzte Zahl von Gemengen und chemischen Stoffen mit ebenfalls unendlich vielen Eigenschaften der Chemie darbietet. Es ist auch klar, daß die Anzahl der chemischen *Individuen* kleiner ist als die

aus ihnen aufzubauenden Gemenge und homogenen Stoffe. Da andererseits gerade in der umgebenden Natur Gemenge und Lösungen viel verbreiteter sind als die chemischen Individuen, so hat das Ordnungsbestreben der Wissenschaft in erster Linie zur Untersuchung der feststehenden Marksteine — der chemischen Individuen — geführt. Die späteren chemischen Untersuchungen haben dann weiter gezeigt, daß sämtliche chemischen Individuen (es sind z. Zt. über 300 000 bekannt) sich von einer begrenzten noch kleineren Zahl „Elemente“ ableiten, d. h. in diese Elemente zerlegen und aus ihnen wieder aufbauen lassen. Unter Elementen werden solche chemische Individuen verstanden, die sich zurzeit durch keinerlei chemische Operationen zerlegen lassen.

Elemente.

Wie aus diesen Darlegungen hervorgeht, ist unsere jeweilige Kenntnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften der chemisch reinen Stoffe und der Elemente vollständig abhängig von dem jeweiligen Stande unserer experimentellen Methoden. Je feiner die experimentellen Methoden sind, um so größere Anforderungen werden wir an die Reinheit eines chemischen Individuums stellen müssen, um so geringere Abweichungen in den Eigenschaften nominell gleicher chemischer Individuen werden unsere Aufmerksamkeit erregen.

Einfluß der Meß-
technik.

Manches lehrreiche Beispiel bietet in dieser Beziehung unsere neueste Chemie. Erinnerung sei z. B. daran, daß sich in letzter Zeit zahlreiche für chemisch rein gehaltene Stoffe aus dem Gebiet der „seltene Erden“ als keine chemischen Individuen erwiesen haben. Erinnerung sei auch an die Entdeckung des Argons durch Rayleigh und Ramsay, welche den geringen Unterschied im spezifischen Gewicht des „Luftstickstoffes“ und des „chemischen“ Stickstoffes zum Ausgangspunkt ihrer Untersuchungen nahmen. Für ein Zeitalter, das keine hinreichend feinen gasanalytischen Methoden besaß und keine so feste Überzeugung von der Konstanz der Eigenschaften chemischer Individuen hatte, mußten notwendigerweise Luftstickstoff und chemischer Stickstoff identisch sein. Lehrreich ist auch ein anderer Fall: die Messungen von Stas an dem von ihm mit allen ihm zugänglichen Hilfsmitteln mit größter Sorgfalt hergestellten und gereinigten Silber. Auch dieses lange Zeit für chemisch rein gehaltene Silber erwies sich durch die späteren Arbeiten mit verfeinerten Mitteln von Th. W. Richards als noch schwach verunreinigt. Endlich sei noch auf die Entdeckung des Radiums hingewiesen, die dadurch ermöglicht wurde, daß zum erstenmale eine ganz neue — elektrometrische — Meßmethode in der Chemie angewandt wurden.

So sehen wir in unseren Tagen das sich abspielen, was im Laufe der Entwicklung der Wissenschaft in noch viel größeren Stufen stattgefunden hat: daß jede Verfeinerung der experimentellen Hilfsmittel, jede Einführung neuer Meßinstrumente oder neuer Meßmethoden, jeder erkannte Zusammenhang zwischen den verschiedenen Eigenschaften neue Eigenschaften erkennen läßt und neue Anforderungen an die Klassifizierung stellt.

Ältere Systeme. Je roher die Versuchsmethoden sind, je weniger Eigenschaften — physikalische und chemische — daher bekannt und präzisiert sind, um so weniger dringend ist das Bedürfnis nach Zusammenfassung, nach Systeme-

matik, und um so primitiver muß natürlich auch die Systematik ausfallen. Das Bedürfnis aber nach Zusammenfassen des Ähnlichen nach möglichst vollständiger und übersichtlicher Systematik, ist so alt wie die Wissenschaft selbst, ist ja nach G. Kirchhoff das eigentliche Wesen der Wissenschaft.

Alchemie, Phlogistonlehre.

So sehen wir in den Lehren der Alchemie einen ersten von praktischen Forderungen diktierten Versuch, die wenigen, meist nur qualitativ erkannten stofflichen Eigenschaften zu systematisieren. So müssen wir einen großartigen Versuch der Systematisierung in den Bestrebungen der Phlogistonlehre sehen, eine spezielle Klasse von Vorgängen: sämtliche Oxydations- und Reduktionsreaktionen von einem einheitlichen, durchaus konsequenten, für ihre Zeit zweckmäßigen, später aber als zu eng erkannten Standpunkt zusammenzufassen. Wie immer in solchen Fällen ist die Lehre nur scheinbar von der späteren Chemie verworfen worden, in Wirklichkeit aber entsprechend modifiziert den neu erkannten Tatsachen angepaßt worden.

Diese neu erkannten Tatsachen wurden nicht so sehr durch die bahnbrechenden Arbeiten der pneumatischen Chemie (Black, Cavendish, Priestley) geliefert, die neue gasanalytische Methoden einführte und die die Mannigfaltigkeit und Verschiedenheit der Eigenschaften dessen kennen lehrte, was man lange Zeit unter dem Kollektivnamen „Luft“ oder „Gas“ zusammengefaßt hatte. Die phlogistische Formulierung der Tatsachen erwies sich erst als unzuweckmäßig, nachdem Lavoisier (um 1775) das exakte Wägen, als genaueste Meßmethode, einführte, auf die Verbrennungerscheinungen anwandte und alle Konsequenzen aus seinen Versuchen zog.

Konstanz der Masse. Durch die neuen Tatsachen, die Lavoisier und seine Nachfolger im Gebrauch der Wage fanden, wurde die erste große Beziehung zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften vorbereitet, der Satz: bei allen chemischen Vorgängen in einem abgeschlossenen Raume unabhängig von den sonstigen Versuchsbedingungen tritt keine Änderung der Gesamtmasse oder des Gesamtgewichts der miteinander reagierenden Stoffe ein. Häufig wird dieser Satz auch als Gesetz von der Konstanz der Materie bezeichnet.

Genauigkeit des Gesetzes.
Landolt.

Trotzdem diese Beziehung eigentlich einen negativen Inhalt hat, da sie die Unabhängigkeit der Masse eines reaktionsfähigen Stoffes von seinem chemischen Zustand ausdrückt, hat sie sich von außerordentlicher Wichtigkeit für die gesamte Chemie erwiesen, und es hat im Laufe der Zeit, entsprechend der gesteigerten Präzision der Meßinstrumente und Meßmethoden, in diesem Falle der Wage und des Wägens, nicht an Versuchen gefehlt, zu prüfen, ob dieses Gesetz streng gültig ist, d. h. ob es genauer gültig ist, als die jeweilige Präzision es nachzuweisen gestattet oder nicht. Der letzte große Anlauf in dieser Richtung wurde von Landolt (1896—1908) in den letzten Jahrzehnten gemacht. Unter Berücksichtigung aller inzwischen erkannten Umstände, die das Resultat möglicherweise beeinflussen könnten, kam er zu dem Schluß, daß der Unterschied der Masse vor und nach der chemischen Reaktion kleiner sein muß als die nicht vermeidbaren Fehler der Wägung. Für unsere jetzige Zeit muß

daher dieses Gesetz der Konstanz der Masse als ein streng gültiges betrachtet werden.

Gasgesetze. Einige Zeit nach Lavoisier und gestützt auf die erst kurz vorher ausgearbeiteten gasometrischen Methoden fand Gay Lussac zwei wichtige Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Nachdem schon durch die Arbeiten der pneumatischen Chemiker (zweite Hälfte des 18. Jahrhunderts) festgestellt worden war, daß die Beziehung von Boyle (1662), Mariotte (1679), der zufolge das Volum von Luft umgekehrt proportional dem Druck ist, für alle Gase unabhängig von ihrer chemischen Natur Gültigkeit hat, wurde von Gay Lussac (gleichzeitig und unabhängig auch von Dalton, 1802) eine andere Eigenschaft der Gase gefunden, die ebenfalls unabhängig von der chemischen Natur des Gases ist. Gay Lussac und Dalton fanden, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient aller Gase den gleichen Wert hat. Bald darauf (1808) fand dann Gay Lussac die weitere sehr wichtige Beziehung, daß die Volumina miteinander chemisch reagierender Gase in einfachen multiplen Verhältnissen zueinander stehen. Auch hier handelt es sich wieder um Beziehungen, die die Unabhängigkeit gewisser physikalischer Eigenschaften von den chemischen ausdrücken.

Boyle, Mariotte.

Gay Lussac.
Dalton.
Volumverhältnisse reagierender Gase.

Bei der großen Wichtigkeit, die alle diese „Gasgesetze“ für die physikalische Chemie haben, hat es nicht an Versuchen gefehlt, ihren Gültigkeitsbereich festzustellen. Das Ergebnis dieser Versuche ist, daß es sich hier nur um eine angenäherte Beziehung handelt. Von Interesse ist, daß das Studium dieser Abweichungen im Verhalten der Gase von den „idealen Gasgesetzen“ zu Beziehungen geführt hat, die ihrerseits von allergrößter Wichtigkeit für die physikalische Chemie geworden sind, wie wir weiter unten sehen werden.

Genauigkeit der Gasgesetze.

Verbindungsgewichte, Atomgewichte. Um die gleiche Zeit wurden ähnliche Beziehungen, wie sie Gay Lussac für die Volumina miteinander reagierender Gase gefunden hatte, ganz allgemein für die Gewichte aller miteinander reagierender Stoffe festgestellt. Zuerst von Richter (1792) an einer speziellen Klasse, später von Proust (1799) dann allgemein von Dalton (1808), wurde dieser Satz ausgesprochen und alsbald durch Versuche von Dalton und die klassischen Arbeiten von Berzelius (1811) bestätigt.

Das Ergebnis dieser Versuche läßt sich folgendermaßen fassen: Die Gewichte der bei einer chemischen Reaktion verschwindenden oder entstehenden Stoffe stehen in einem konstanten Gewichtsverhältnis. Jedem reinen Stoff kommt daher ein konstantes relatives Umsetzungsgewicht zu, mit dem oder mit dessen Multiplum er sich an sämtlichen chemischen Reaktionen beteiligt. Bei den Elementen nennt man diese relativen Umsetzungsgewichte „Atomgewichte“ und hat sie zurzeit international auf das Atomgewicht des Sauerstoffs, das gleich 16,000 gesetzt wird, bezogen. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Konstanz der Umsetzungsgewichte zu bestreiten, und deshalb haben sich von Zeit zu Zeit, je nach dem Stand der experimentellen Methoden, umfassende Prüfungen der Genauigkeit dieser Beziehung wiederholt, zuerst von Berzelius, dann in den 50er Jahren von Marignac, in den 70er Jahren von Stas und endlich neuer-

Prüfung der Konstanz der Atomgewichte durch Stas und Richards.

dings von Th. W. Richards. Das Resultat war stets, daß es sich hier um ein genaues Gesetz handelt, dessen Abweichungen kleiner sind als die unvermeidlichen Versuchsfehler.

Atom- und Molekularhypothese von Dalton und Avogadro.

Alle diese im Anfang des 19. Jahrhunderts gefundenen Tatsachen und Beziehungen fanden ihre anschauliche Zusammenfassung in der Atom- und Molekularhypothese von Dalton (1803) und Avogadro (1811), welche bis in die neueste Zeit nur als sehr gut begründete, allen Ansprüchen bezüglich Erweiterung genügende Hypothese gelten durfte und erst in der neuesten Zeit durch eine Anzahl verschiedener unabhängiger Tatsachen, die zu übereinstimmenden Ergebnissen führten, den Charakter einer Theorie erlangt hat. Vgl. z. B. Seite 309.

Nach dieser Hypothese bestehen sämtliche reinen Stoffe aus gleichartigen Teilchen, „Molekeln“, die in jedem reinen Stoff gleiches Gewicht und gleiche Zusammensetzung aus den „Atomen“ der Elemente haben, von Stoff zu Stoff aber natürlich verschieden sind. Die Atome eines Elementes sind wiederum unter sich alle gleich, aber von Element zu Element verschieden. Die qualitative und quantitative Zusammensetzung einer Molekelgattung kann dann durch Molekularformeln angegeben werden, in denen die Zahl und Art der Elementaratome zum Ausdruck kommt. Das Gesetz der Verbindungsgewichte erscheint als einfache Konsequenz dieser Hypothese. Zur Erklärung der Gasgesetze macht Avogadro die Annahme, daß bei gleicher Temperatur alle Gase unabhängig von ihrer chemischen Natur gleich viel Molekeln pro Volumeneinheit enthalten.

Unter Grammatomgewicht eines Elementes resp. Grammolekulargewicht eines Stoffes wird das in Grammen ausgedrückte Atom- resp. Molekulargewicht verstanden. Bei den zahlreichen Stoffen, deren Molekulargewicht nicht direkt bestimmbar ist, soll unter Grammolekulargewicht resp. Grammformelgewicht die Summe der Grammatomgewichte verstanden werden, wie sie durch die chemische Molekularformel zum Ausdruck gebracht wird. Die Zahl der Einzelmoleküle in einem Grammolekulargewicht beträgt rund 5×10^{23} .

Elektrochemisches Äquivalenzgesetz. Ebenfalls in den Anfang des 19. Jahrhunderts fällt die erste Periode einer insbesondere von Davy und Berzelius geförderten neuen Disziplin — der Elektrochemie —, die in weitestem Maße physikalische und chemische Erscheinungen verknüpfen sollte.

Faraday, Ohm.

Während aber Davy hauptsächlich qualitative Beziehungen zwischen elektrischen und chemischen Erscheinungen feststellte, und Berzelius als quantitatives Ergebnis nur das Resultat erhielt, daß auch bei elektrochemischen Umsetzungen das Gesetz der konstanten Verbindungsgewichte seine Gültigkeit behält, verdanken wir den bahnbrechenden Arbeiten von Faraday (1834) eine neue quantitative Beziehung zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften (vgl. Elektrochemie S. 345). Faraday fand, daß zwischen den Gewichten der durch Elektrolyse sich umwandelnden Stoffe und der durchgeschickten Elektrizitätsmenge in erster Annäherung Proportionalität besteht. Auch diese Beziehung wurde immer und immer wieder im Laufe der Zeit auf

ihre Genauigkeit geprüft, und insbesondere die Arbeiten von Th. W. Richards Prüfung der Genauigkeit durch Richards. zeigten, daß für eine ganze Anzahl von Reaktionen diese Proportionalität streng gültig ist, unabhängig von Temperatur, Lösungsmittel, Aggregatzustand. Charakteristisch ist, daß das Faradaysche Gesetz nicht gefunden worden wäre, wenn nicht auf dem einen Muttergebiete — der Elektrik — kurz vorher durch Ohm (1826) eine Klärung der bis dahin außerordentlich verworrenen Begriffe: Elektrische Spannung, Elektrizitätsmenge, Stromstärke, Widerstand, erfolgt wäre. Wir sehen hier wieder einen Fall, daß die Beziehungen zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften erst dann fruchtbare Ergebnisse liefern konnten, wenn auf jedem Gebiete für sich die große Fülle des jeweiligen zerstreuten Tatsachenmaterials einigermaßen geordnet war.

Versuche einer Systematik. Auf beiden Gebieten hat es nicht an Versuchen gefehlt, die, entsprechend dem damaligen Stand der experimentellen Hilfsmittel, häufig nicht gleich zu positiven Resultaten führten, und die häufig erst in unserer Zeit einen experimentell begründeten Inhalt erhielten. So sei erwähnt, daß Prout (1815) die Hypothese aufstellte und zu verfechten Prouts Hypothese. suchte, daß die Atome sämtlicher Elemente aus einer verschieden großen, aber konstanten Zahl von Wasserstoffatomen bestehen, eine Hypothese, die als solche den Versuchen nicht Stich hielt, aber in veränderter Gestalt in der neuesten Chemie wieder Leben erhalten hat und so dem Glauben der Alchemisten an die Umwandlung aller Elemente ineinander neuen Boden verschafft hat (vgl. S. 139ff.).

Auch auf physikalischem Gebiete fehlt es um die Zeit nicht an Versuchen, die elektrischen, optischen und thermischen Erscheinungen in Zusammenhang zu bringen, aber auch diese Beziehungen, die sich später mit besseren Hilfsmitteln experimentell begründen und quantitativ formulieren ließen, konnten damals nur als Hypothesen gelten.

Auf chemischem Gebiete bedeutete die Erfindung der Elementaranalyse Strukturformeln der organischen Chemie. organischer Verbindungen und die bald darauf erfolgte Entdeckung, daß zwei chemisch reine Stoffe von gleicher Elementarzusammensetzung verschiedene Stoffeigenschaften haben können (Liebig und Wöhler 1823—1824), einen mächtigen Ansporn zur erneuten Klassifizierung der organischen Verbindungen, da die Berzeliussche dualistisch-elektrochemische Klassifizierung zahlreichen inzwischen gefundenen Tatsachen nicht mehr gerecht wurde. Durch die Arbeiten von Gerhardt (1856), Frankland (1853), Kekulé (1858), Van't Hoff (1877) gelang es, ein Klassifizierungssystem auszuarbeiten, das in Gestalt chemischer Formeln, der sogen. „Strukturformeln“, weitgehend die chemischen Eigenschaften der organischen Körper symbolisch zum Ausdruck bringt, da nicht bloß Art und Zahl, sondern auch die gegenseitige Lage und Beziehung der Elementaratome im Molekül dargestellt wird. Wenngleich unsere heutige Systematik der organischen Chemie noch keineswegs allen chemischen Erscheinungen hinreichend Rechnung trägt und selbstverständlich mit wachsender Kenntnis der chemischen Eigenschaften eine dauernde Weiterentwicklung erfahren wird, so ist doch unzweifelhaft, daß die Strukturformeln den bei weitem meisten

chemischen Eigenschaften anschaulich Rechnung tragen, so daß wir bei unseren späteren Auseinandersetzungen auf dem Gebiete der organischen Chemie uns als Ausdruck der chemischen Eigenschaften auf die Konstitutionsformel werden stützen können (vgl. S. 65 und 216ffg.).

Periodisches
System der
Elemente.

Nicht so weitgehend ist die Systematik auf dem Gebiete der anorganischen Chemie gediehen. Zwar erkannte man schon früh, daß gewisse Elemente durch die Ähnlichkeit ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften zueinander gehören (Döbereiner 1817, Mitscherlich 1820). Aber erst Mendelejew (1869) und Lothar Meyer (1868) faßten in ihrem berühmten periodischen System der Elemente die zerstreuten Bestrebungen zusammen. Dieses periodische System der Elemente ist auf dem Gebiete der anorganischen Chemie der einzige und daher wichtigste Ausdruck unserer Kenntnis der Beziehungen zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Es besagt, daß die Eigenschaften der Elemente und ihrer analogen Verbindungen eine periodische Funktion der Atomgewichte der Elemente sind. Trägt man also die Atomgewichte der Elemente als Abszissen, die in irgend einem Maß ausgedrückten Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen als Ordinaten graphisch auf, so ergeben die Verbindungslinien der so erhaltenen Punkte wellenförmige Linien, deren Maxima resp. Minima stets den gleichen Elementen entsprechen. Diese periodische Abhängigkeit von dem Atomgewicht ist für eine ganze Reihe von Eigenschaften festgestellt worden: für den chemischen Charakter, das Atom- resp. Molekularvolum, die Siede- und Schmelzpunkte, die Kompressibilität, Schmelzwärmen, optischen Eigenschaften.

Wenngleich in manchen Einzelheiten die strenge Periodizität versagt, so scheint es doch, daß auch diese Abweichungen irgend einer bisher noch nicht klar erkannten Gesetzmäßigkeit unterliegen. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, das periodische System in allen Einzelheiten in Ordnung zu bringen, indes ist sicher das letzte Wort in dieser Angelegenheit noch nicht gesprochen.

Van der Waals Theorie der übereinstimmenden Zustände. Sicher werden die Forschungen über radioaktive Umwandlungen auch für die Erkenntnis des periodischen Gesetzes von größter Bedeutung sein. Von ganz anderer Seite sollte eine Systematik der physikalisch-chemischen Beziehungen vor allem bei den organischen Verbindungen in die Wege geleitet werden. Durch Untersuchungen, die ursprünglich zu ganz anderen Zwecken unternommen wurden, gelang es, die eigentlich spezifischen Eigenschaften, von denen sich alle anderen mehr oder minder direkt ableiten lassen, festzustellen.

Abweichungen
von den Gas-
gesetzen, kri-
tische Er-
scheinungen.

Diese Versuche befaßten sich einerseits mit der Verflüssigung gasförmiger Stoffe (Davy 1823, Natterer 1852), andererseits mit den Abweichungen der Gase und Dämpfe von den idealen Gasgesetzen (Oersted 1826, Regnault 1847, Natterer 1850, Amagat 1869). Es stellte sich heraus, daß die Abweichungen von den idealen Gasgesetzen um so erheblicher sind, je näher das zu untersuchende Gas an der Verflüssigung ist (bei tiefen Temperaturen, großen Drucken). Es wurde aber andererseits auch die wichtige Tatsache gefunden (Andrews 1871), daß das Nebeneinanderbestehen von Dampf und Flüssigkeit

nur unterhalb einer ganz bestimmten, für jeden Stoff charakteristischen Temperatur — der „kritischen Temperatur“ dieses Stoffes — und unterhalb eines ganz bestimmten für jeden Stoff ebenfalls charakteristischen Druckes — des „kritischen Druckes“ — möglich ist. Unter Anwendung höheren Druckes bzw. höherer Temperatur als der „kritischen“ kann man, ohne daß eine Trennung in Flüssigkeit und Dampf eintritt, also „kontinuierlich“ vom flüssigen zum gasförmigen Zustand und umgekehrt übergehen. Den Zustand, bei dem der Druck gleich dem kritischen Druck, die Temperatur gleich der kritischen Temperatur, und demnach das Molekularvolum eines reinen Stoffes gleich seinem „kritischen Volum“ ist, bezeichnet man als den kritischen Punkt.

Geht man nun von einem Gleichgewicht einer Flüssigkeit mit ihrem Dampf bei niedriger Temperatur aus und nähert sich durch Erhöhen von Druck und Temperatur dem kritischen Punkt, so werden Flüssigkeit und Dampf in allen ihren stofflichen Eigenschaften immer ähnlicher und ähnlicher, um schließlich im kritischen Punkte vollständig identisch zu werden.

Die hier in groben Zügen geschilderten Verhältnisse unter einen Gesichtspunkt zu bringen, sogar mit großer Annäherung quantitativ zu formulieren, gelang J. D. van der Waals (1873), der sich bei der Aufstellung seiner Theorie auf die inzwischen von Clausius, Maxwell und Boltzmann ausgearbeitete „kinetische Theorie“ der Gase stützen konnte.

Kinetische
Theorie.

Nach dieser Theorie ist der Druck eines Gases durch die Stöße der herumfliegenden und zusammenprallenden Moleküle auf die Gefäßwände bedingt, während die Temperatur des Gases proportional der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle ist.

Um die Anschauungen der kinetischen Gastheorie auch auf den Zustand in der Nähe der Verflüssigung sowie den Flüssigkeitszustand selbst übertragen zu können, machte van der Waals zwei Annahmen. 1. Als Raum, in dem die Moleküle sich bewegen können, kommt nicht der gesamte vom Gas eingenommene Raum in Frage, sondern nur der freie Raum. Da nämlich die Moleküle selbst ein Volumen haben, so wird die Anzahl der Zusammenstöße um so größer, je größer dieses wirkliche Volumen der Moleküle im Vergleich zum Gesamtvolum ist. Da aber der Druck nach der kinetischen Theorie von der Zahl der Zusammenstöße abhängt, so muß in der Boyle-Gay Lussacschen Formel von dem Gesamtvolumen ein bestimmtes „Covolumen“, das van der Waals mit b bezeichnet, abgezogen werden. Unter Berücksichtigung der nichtzentralen Zusammenstöße der Moleküle ergibt sich in erster Annäherung, daß dies Covolumen gleich dem vierfachen des wirklich von den Molekülen eingenommenen Raumes ist. 2. Das Volumen ist nicht bloß abhängig von dem äußeren Druck. Zu diesem äußeren Druck, der das Volumen zu verkleinern strebt, tritt vielmehr bei hinreichender Annäherung der Moleküle eine Anziehungskraft der Moleküle untereinander hinzu, die sich zum Druck addiert. Aus gewissen theoretischen Gründen setzt van der Waals diesen inneren Zusatzdruck umgekehrt proportional dem Quadrat des Volumens. Den Proportionalitätsfaktor nennt er a .

Erweiterung der
kinetischen
Theorie durch
Van der Waals.

Bezeichnet man nun mit P den äußeren Druck, mit V das Gesamtvolum, mit T die in Celsiusgraden von -273°C ab gemessene sogenannte „absolute Temperatur“, mit R den Proportionalitätsfaktor der idealen Gasgleichung für den Fall, daß die Gasgleichung auf ein Grammmolekulargewicht eines Stoffes angewandt wird, so lautet:

$$\text{die ideale Gasgleichung: } P \cdot V = RT.$$

$$\text{die v. d. Waalssche Gleichung: } (P + \frac{a}{V^2}) \cdot (V - b) = RT.$$

Zwar ist von van der Waals und vielen anderen erkannt worden, daß die Größen a und b keineswegs wirkliche Konstanten sein können; immerhin genügt diese einfachste Form der erweiterten Gasgleichung außerordentlich vielen Zwecken.

Von großer Wichtigkeit ist die Tatsache, daß eine mathematische Analyse der van der Waalsschen Gleichung eine einfache Beziehung zwischen den kritischen Größen und den Konstanten a , b und R ergibt. Es ergibt sich nämlich:

$$\text{Kritische Temperatur: } T_k = \frac{8a}{27 \cdot b \cdot R} \quad R = \frac{8}{3} \frac{V_k \cdot P_k}{T_k}$$

$$\text{Kritischer Druck: } P_k = \frac{a}{27b^2} \quad a = 3 V_k^2 \cdot P_k$$

$$\text{Kritisches Volum: } V_k = 3b \quad b = \frac{1}{3} V_k$$

Theorie der
übereinstim-
menden Zu-
stände.

Setzt man nun die obigen Ausdrücke für R , a und b in die van der Waalssche Gleichung ein, so ergibt sich der merkwürdige Satz, daß die gegenseitigen Beziehungen von Druck, Temperatur und Volumen bei allen Flüssigkeiten und Gasen durch eine einzige Formel ausgedrückt werden können, wenn man nur die Temperatur in Bruchteilen der kritischen Temperatur, den Druck in Bruchteilen des kritischen Druckes und das Volumen in Bruchteilen des kritischen Volumens ausdrückt. In der so erhaltenen Gleichung sind also alle spezifischen Beziehungen verschwunden, denn das eigentlich Spezifische sind eben die kritischen Größen selbst.

Wenngleich diese sogenannte reduzierte Zustandsgleichung und die sich aus ihr ergebende „Theorie der übereinstimmenden Zustände“ sich keineswegs als allgemeingültig erwiesen hat, so hat sie sich doch als ein außerordentlich wertvoller Führer in der ganzen Mannigfaltigkeit der Beziehungen erwiesen.

Normale und
anormale
Flüssigkeiten.

Prüft man diese Theorie an verschiedenen Flüssigkeiten, wobei vorzugsweise die organischen Flüssigkeiten ein brauchbares Material ergeben, so findet man alsbald, daß sich zwei große Klassen feststellen lassen: sogenannte normale Flüssigkeiten, die der reduzierten Zustandsgleichung folgen, und anomale Flüssigkeiten, die wesentliche Abweichungen hiervon zeigen. Diese beiden Klassen unterscheiden sich auch chemisch, insofern als die normalen Flüssigkeiten zu den relativ reaktionsträgen, chemisch „gesättigten“ Verbindungen gehören, während die Moleküle der anomalen Flüssigkeiten durch die Anwesenheit von Elementen und Gruppen (Sauerstoff, Stickstoff, Hydroxyl) mit überschüssigen, nicht vollständig abgesättigten Affinitäten die Neigung haben, größere Molekularkomplexe zu bilden.

Spezielle Ergebnisse. Wir wollen kurz einige der wichtigsten hier auftretenden Beziehungen besprechen.

Am zweckmäßigsten wäre es, die Gesetzmäßigkeiten der Volumina bei dem kritischen Zustand zu suchen. Da indes die Bestimmung des kritischen Volumen große Schwierigkeiten bietet, so würde es genügen, wenn man die Volumenverhältnisse bei irgend einer anderen übereinstimmenden Temperatur untersucht, d. h. bei Temperaturen, die den gleichen Bruchteil der kritischen Temperaturen ausmachen.

Volumen.

Es ist nun eine empirische Tatsache (Guldberg), daß die kritischen Drucke der meisten Flüssigkeiten nicht allzu großen Schwankungen unterworfen sind. Die meisten liegen zwischen etwa 30 und 60 Atmosphären. Dementsprechend ist auch der Druck von 1 Atm. ein übereinstimmender Druck, und wir werden erwarten müssen, daß auch die Siedetemperatur (bei der der Druck des Dampfes gleich 1 Atm. ist) eine übereinstimmende Temperatur ist.

In der Tat ist die Siedetemperatur bei den bei weitem meisten Flüssigkeiten etwa $\frac{2}{3}$ der kritischen Temperaturen, und wir werden erwarten dürfen, daß die Molekularvolumina, d. h. die Volumina von einem Grammmolekulargewicht, bei den Siedetemperaturen am ehesten Regelmäßigkeiten werden erkennen lassen. Tatsächlich hat schon viel früher Kopp (1855) rein empirisch gefunden, daß für die Molekularvolumina beim Siedepunkt eine einfache Beziehung in dem Sinne besteht, daß die Molekularvolumina sich als Summen von Werten angeben lassen, die für jedes einzelne Element gelten — den sog. Atomvolumina.

Additivität des Molekularvolumens.

Indessen lagern sich über diese einfache Summenbeziehung oder „additive“ Beziehung, wie man sie auch bezeichnet, eine Reihe von Einflüssen, die dem chemischen Charakter noch mehr Rechnung tragen, da sie von der Art der Bindung der einzelnen Atome im Molekül abhängen. So muß man z. B. für jede Doppelbindung einen bestimmten Wert hinzurechnen. Ferner verhält sich doppelt gebundener Sauerstoff anders als einfach gebundener, dem Stickstoffatom muß je nach seinem chemischen Charakter im Molekül ein verschiedenes Atomvolumen zugeschrieben werden. Man bezeichnet solche von dem Bau, der Konstitution des Moleküls abhängige Einflüsse als „konstitutive“.

Konstitutive Einflüsse auf das Molekularvolumen.

Wie bereits erwähnt wurde, ist nach Guldberg bei zahlreichen flüssigen Stoffen der Siedepunkt eine übereinstimmende Temperatur. Unter dieser Annahme würde aus den van der Waalsschen Gleichungen folgen, daß die absolute Siedetemperatur proportional dem Molekularvolumen ist. Da dieses nun, wie wir oben sahen, in großen Zügen sich additiv aus den Atomvolumina der Komponenten zusammensetzt, so ergibt sich, daß auch die absolute Siedetemperatur in erster Annäherung sich additiv aus denen der Komponenten wird berechnen lassen.

Siedepunkt.

In der Tat läßt sich in groben Zügen eine derartige additive Beziehung nicht leugnen; je leichter flüchtig die Komponenten einer Verbindung, um so leichter flüchtig ist im allgemeinen die Verbindung selbst. Indessen sind bei dem gegen

Additivität des Siedepunkts.

Beeinflussung sehr empfindlichen Siedepunkt und bei der Ungenauigkeit der gemachten Annahmen die übrigen Einflüsse von größerer Bedeutung.

Die Additivität des Siedepunktes äußert sich immerhin in qualitativ vergleichbaren Verbindungen. So z. B. sieden im allgemeinen isomere Stoffe auch bei nahen Temperaturen. Mit steigender Molekulargröße analoger Verbindungen steigt auch der Siedepunkt. Der Ersatz von schwerflüchtigen Elementen durch leichter flüchtige bedingt in Übereinstimmung mit diesen Regeln eine Steigerung der Flüchtigkeit. Einführung flüchtiger Elemente, z. B. des Wasserstoffes, kann unter Umständen trotz des vergrößerten Molekulargewichtes keine merkliche Siedepunktänderung bewirken. In homologen Reihen, deren Glieder sich je um die Gruppe CH_2 unterscheiden, bewirkt eine jedesmalige Einführung dieser Gruppen eine recht regelmäßige Siedepunktsteigerung um rund 21° .

Konstitutive
Einflüsse auf
den Siedepunkt.

Abweichungen von dieser Regel bei den anomalen Stoffen machen es in den meisten Fällen wahrscheinlich, daß die gemachten Annahmen nicht zutreffen. Wasser und Essigsäure sollten z. B. nach dieser Art der Berechnung weit niedriger siedend, als sie es in Wirklichkeit tun. Wenn man z. B. Wasser als ein um die Gruppe CH_2 ärmeres Homologes des Methylalkohols auffaßt, so sollte es um etwa 21° niedriger als Methylalkohol siedend, also bei etwa 60° . Berechnet man den Siedepunkt des Wassers aus den Siedepunkten seiner sehr flüchtigen Komponenten Wasserstoff und Sauerstoff, so sollte der Siedepunkt sogar bei etwa -200° liegen.

Verschiedene anderweitige Beobachtungen sprechen aber ebenfalls dafür, daß die Molekularformel des flüssigen Wassers nicht einfach H_2O , sondern ein Vielfaches davon ist; hierdurch lassen sich der hohe Siedepunkt und die hohe kritische Temperatur erklären. Auch bei Essigsäure ist direkt nachgewiesen, daß der Dampf zum Teil aus Doppelmolekülen $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ besteht. Hierdurch lassen sich die abnorm hohen Werte erklären.

Aber auch die Art der Bindung der Atome untereinander ist von großem Einfluß auf den Siedepunkt. Verbindungen, die unter der Wirkung kräftiger Affinitäten entstehen, bei denen auch das Molekularvolumen abnorm kleine Werte zeigte, siedend regelmäßig höher als analoge Verbindungen, deren Atome nicht so kräftig untereinander verbunden sind.

Zahlreiche andere, von der Art der Bindung, also der Konstitution abhängige Regelmäßigkeiten, die sich meist nur auf kleine Gruppen beschränken, können wir hier übergehen und wollen nur auf den Einfluß der Symmetrie kurz hinweisen: Ein Stoff bei gegebener Bruttozusammensetzung siedet um so niedriger, je „kugelförmiger“ das Molekül gebaut ist.

Schmelzpunkt.

Allgemeine Regelmäßigkeiten beim Schmelzpunkt lassen sich schon aus dem einfachen Grunde nicht erwarten, weil die verschiedenen festen Kristallformen, die ein und derselbe Stoff haben kann, verschiedene Schmelzpunkte zeigen. Immerhin läßt sich auch beim Schmelzpunkt nicht verkennen, daß die Theorie der übereinstimmenden Zustände wertvolle Fingerzeige gibt. In der Annahme, daß der Druck von 1 Atm. ein übereinstimmender Druck ist, werden

wir erwarten dürfen, daß die Schmelzpunkte um so höher liegen, je höher die kritische Temperatur ist. Wir werden also ein Parallelgehen zwischen Molekularvolumen, Siedepunkt und Schmelzpunkt erwarten dürfen, in dem Sinne, daß, je komplizierter eine Verbindung ist, um so höher ihr Schmelzpunkt liegt, daß Verbindungen aus flüchtigen Elementen tiefere Schmelzpunkte haben als aus nichtflüchtigen, daß aber gerade hier sich außerordentlich zahlreiche Abweichungen von diesem allgemeinen additiven Schema herausstellen werden, und werden finden, daß die Erfahrung in groben Zügen unsere Erwartungen bestätigt.

Wenn man wiederum die Siedetemperaturen als „übereinstimmende“ Temperaturen auffaßt, so ergibt eine Analyse der van der Waalsschen Zustandsgleichung eine Beziehung, welche rein experimentell schon früher als Desprez-Verdampfungs-
wärme.
Desprez-Trou-
tonsche Regel. Troutonsche Regel bekannt war. Es ergibt sich nämlich, daß die molekulare Verdampfungswärme, d. h. die Wärmemenge in Grammkalorien, welche zum Verdampfen eines Molekulargewichtes erforderlich ist, rund das 20fache der absoluten Siedetemperatur bei Atmosphärendruck ist. Da die Siedetemperatur, wie wir sahen, ebenso wie das Molekulargewicht additive Größen sind, so läßt sich auch die molekulare Verdampfungswärme durch Addition einzelner Glieder, die den einzelnen Atomen entsprechen, berechnen.

Wie immer zeigen wieder Flüssigkeiten mit anomalem Molekulargewicht Abweichungen von dieser Regel, und die Abweichungen lassen umgekehrt auf ein anomales Molekulargewicht schließen.

Die kinetische Gastheorie in Verbindung mit der van der Waalsschen Theorie läßt auch die Oberflächenspannung in gesetzmäßige Beziehung zu Oberflächen-
spannung. der Verdampfungswärme und zu den kritischen Größen treten.

Denn auf Grund molekulartheoretischer Überlegungen ist anzunehmen, daß die Arbeit, welche erforderlich ist, um ein Molekül unter Überwindung der Oberflächenspannung aus dem Inneren der Flüssigkeit in die Oberfläche zu bringen, die Hälfte der Arbeit beträgt, die erforderlich ist, um das Molekül aus dem Inneren in den Dampfraum zu schaffen, also zu verdampfen. Letztere Arbeit steht aber in naher Beziehung zu der Verdampfungswärme. Wir werden daher erwarten dürfen, daß zwischen beiden Größen nahe Beziehungen bestehen. In der Tat läßt sich auch die Oberflächenspannung, oder vielmehr eine von ihr abgeleitete Größe, die „gehobene Molekularzahl“, nach dem additiven Schema berechnen, wobei wiederum konstitutive Einflüsse sich geltend machen (Schiff 1884). Auch bezüglich des Einflusses der Temperatur verhalten sich Verdampfungswärme und Oberflächenspannung ähnlich: beide nehmen mit steigender Temperatur ab, um im kritischen Punkt, wo der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf verschwindet, ebenfalls gleich Null zu werden. Es läßt sich ferner ableiten, daß diese Abnahme der Oberflächenspannung mit der Temperatur bei allen normalen Flüssigkeiten in gleicher Weise vom Molekulargewicht abhängt, eine Beziehung, die wieder für die anomalen Flüssigkeiten keine Gültigkeit hat. Da die Änderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur leicht zu messen ist, so haben wir in diesem von Eötvös (1886)

angegebenen Verfahren ein bequemes Mittel, das Molekulargewicht von Flüssigkeiten festzustellen.

Kompressibilität, Lösevermögen.

In innerem Zusammenhang mit der Oberflächenspannung steht die Kompressibilität, und diese ist wieder mit dem Lösevermögen verknüpft: je größer die Oberflächenspannung, um so geringer Kompressibilität und Lösevermögen. Das Lösevermögen einer Flüssigkeit hat nun aber ein erhebliches chemisches Interesse. Wenn man indifferente Gase oder sonst möglichst indifferente Stoffe in verschiedenen Flüssigkeiten löst, so wird man in groben Zügen finden, daß die eine Flüssigkeit sämtliche Stoffe leichter löst als die andere. Es besteht nicht strenge Proportionalität, sondern nur ein Parallelgehen, eine Symbasie.

Von dieser Regel werden sehr zahlreiche Ausnahmen vorhanden sein, die aber in den allermeisten Fällen auf eine chemische Beteiligung des Lösungsmittels beim Akt des Lösens oder auf eine Veränderung des gelösten Stoffes sich zurückführen lassen. Ob nun etwas Derartiges eintritt, hängt im allgemeinen von einer weiteren Eigenschaft der Flüssigkeit ab: deren Dielektrizitätskonstante, die ihrerseits wieder mit den kritischen Größen verknüpft ist.

Dielektrizitätskonstante und Raumerfüllung.

Die Dielektrizitätskonstante ist ein Maß für die Aufnahmefähigkeit eines Stoffes für elektrische Energie und steht gleichzeitig im engen Zusammenhang mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von elektrischer und von Lichtwellen in diesem Medium. Auf diese Angelegenheit wird näher im Abschnitt Photochemie eingegangen.

Nach einer Theorie von Clausius (1866) und Mossotti (1862) kann die Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten verschiedener Flüssigkeiten dadurch erklärt werden, daß man die Flüssigkeit sich aus elektrisch leitenden Molekülen bestehend vorstellt, die in ein Vakuum, dessen Dielektrizitätskonstante = 1 gesetzt wird, eingebettet sind. Die Dielektrizitätskonstante würde nach dieser Vorstellung im wesentlichen durch den von den Molekülen selbst eingenommenen relativen Raum bedingt sein, also in naher Beziehung zu der van der Waalsschen Konstante b stehen.

In der Tat läßt sich die Dielektrizitätskonstante auf diesem Wege aus kritischen Größen wenigstens bei normalen Flüssigkeiten angenähert berechnen. Die anomalen Flüssigkeiten ergeben gegenüber den so berechneten viel zu große Werte. (Gouy 1894.)

Dielektrizitätskonstante und dissoziierende Kraft.

In chemischer Hinsicht beansprucht die Dielektrizitätskonstante insofern besonderes Interesse, als sie in nahem Zusammenhang mit der „dissoziierenden Kraft“ einer Flüssigkeit steht (Nernst 1894), d. h. der Tendenz, chemische Bindungen gelöster Stoffe zu lösen und Verbindungen aufzuspalten. Wenn man die chemische Bindung in Übereinstimmung mit allen Erfahrungen als elektrischer Natur auffaßt, so ergibt sich diese Tendenz auf Grund der Gesetze der Elektrik. Chemisch tritt diese Tendenz dadurch zutage, daß Flüssigkeiten mit großer Dielektrizitätskonstante die komplexen Moleküle der in ihnen gelösten anomalen Stoffe aufspalten. Während die normalen Flüssigkeiten mit kleiner Dielektrizitätskonstante die Doppelmoleküle, z. B. der Essigsäure, zum großen Teil auch als Doppelmoleküle gelöst enthalten, werden sie von Wasser,

Methylalkohol und anderen ähnlichen anomalen Flüssigkeiten mit großer Dielektrizitätskonstante in Einzelmoleküle gespalten. Mehr als grobe Annäherungsbeziehungen können hier kaum gegeben werden, denn es ist unzweifelhaft, daß in derartigen Lösungen die rein chemischen Vorgänge, die zur Bildung neuer Moleküle führen, die einfachen Beziehungen weitgehend verwischen können. Von besonderer Wichtigkeit ist die Spaltung von gelösten Elektrolyten, d. h. Salzen, Basen und Säuren, in ihre elektrisch geladenen Komponenten — die Ionen — durch Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante und großer dissoziierender Kraft, in erster Linie Wasser.

Sonstige Eigenschaften reiner Stoffe, die im Zusammenhang mit der Theorie der übereinstimmenden Zustände oder dem periodischen System der Elemente besprochen werden könnten (Zähigkeit, spezifische Wärme, spezifische Energie, Ausdehnung, Lichtbrechung usw.), sind teils von geringerem Interesse, teils werden sie an anderer Stelle näher berücksichtigt.

Lösungen. Ähnliche Beziehungen wie bei den reinen Flüssigkeiten haben sich auch in großen Zügen bei den Lösungen ergeben. Wie wiederholt betont worden ist, besteht eine weitgehende Analogie zwischen dem Zustand gelöster Stoffe und dem der Gase. Wie die Gase den ganzen Raum gleichförmig einzunehmen bestrebt sind, also ein Verbreitungsbestreben haben, so ist dies bei den gelösten Stoffen der Fall, die ebenfalls den ganzen Raum, d. h. das Lösungsmittel gleichförmig zu erfüllen streben. Bei einem einzelnen Gase wird dieses Ausdehnungsbestreben durch den Druck, bei einem Gase in einem Gasgemenge durch den sog. Partialdruck gemessen. Das Ausdehnungsbestreben gelöster Stoffe wird dagegen durch den „osmotischen“ Druck gemessen. Van't Hoff (1885) wies darauf hin, daß dieser osmotische Druck in mannigfacher Weise (durch Änderung des Gefrier- und Siedepunktes, sowie des Dampfdruckes des Lösungsmittels) experimentell bestimmt werden kann, und daß er vollkommen den Gasgesetzen folgt, so daß sich der einfache Satz ergibt: Gleiche molekulare Mengen verschiedener Stoffe, in dem gleichen Volumen gelöst, ergeben bei gleicher Temperatur den gleichen osmotischen Druck, und zwar ist der osmotische Druck gleich dem Gasdruck, welcher derselben Anzahl Moleküle in dem gleichen Volumen entsprechen würde. Wir haben hier also wiederum eine Beziehung zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften, die negativer Natur ist, insofern als sie, wie die Gasgesetze, unabhängig von der speziellen chemischen Natur des gelösten Stoffes ist. Eine scheinbare Ausnahme machen natürlich Stoffe, die auch in Lösung ein vielfaches Molekulargewicht haben, also assoziiert sind, — dies sind in erster Linie Stoffe, die in der Theorie der übereinstimmenden Zustände Ausnahmen bilden, und ferner die Stoffe, die in Lösung gespalten sind, folglich mehr und kleinere Moleküle bilden, als der einfachen Molekularformel entspricht.

Eine sehr wichtige Klasse der Stoffe, die in Lösung gespalten sind, sind die Elektrolyte, d. h. Salze, Säuren und Basen, die in ihre elektrisch geladenen Ionen gespalten sind (Arrhenius). Die Lösungen dieser Stoffe leiten elektrolitisch, und die Art der Leitung ist im Kapitel Elektrochemie besprochen

Osmotischer
Druck.
Van't Hoff.

Elektrolytische
Dissoziation.

(S. 356). Wie schon erwähnt, steht die Fähigkeit des Lösungsmittels, Stoffe elektrolytisch zu lösen, wie es scheint in nahem Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstante und durch sie mit den übrigen Zustandseigenschaften des Lösungsmittels. Je größer die Dielektrizitätskonstante ist, um so stärker ist *cet. par.* der Grad der elektrolytischen Dissoziation (Nernst). Im übrigen aber hängt der Grad der elektrolytischen Dissoziation weitgehend von der chemischen Natur des gelösten Stoffes ab (Ostwald 1889).

Während die Salze meist recht weitgehend in ihre elektrisch geladenen Bestandteile, die Ionen, gespalten sind, und nur die Wertigkeit des positiven Ions und negativen Ions eine sekundäre Rolle spielt insofern, als die Ionenspaltung um so geringer ist, je größer die Wertigkeit der beiden Bestandteile ist, spielt bei Säuren und Basen dagegen die spezielle Natur des Säureions resp. Basenions eine vorwiegende Rolle. Von chemischem Interesse ist diese Angelegenheit insofern, als die typischen Säure- und Baseneigenschaften in naher Beziehung zum Grade der elektrolytischen Dissoziation stehen.

In der anorganischen Chemie haben sich allgemeine Regelmäßigkeiten nicht so klar herausgestellt, wie in der organischen Chemie, wo das Vergleichsmaterial unverhältnismäßig reichhaltiger ist. Es hat sich in allgemeinen Zügen herausgestellt, daß die Häufung von negativen Gruppen im Säureion, wie Chlor, Brom, Jod, NO_2 (= Nitrogruppe), Sauerstoff, den Säurecharakter verstärkt, d. h. den Dissoziationsgrad vergrößert, daß dagegen der Eintritt von positiven Gruppen, in erster Linie der Amidogruppe NH_2 , den Säurecharakter schwächt, d. h. die Dissoziation verringert.

Diffusion.

Der Akt der Verbreitung eines gelösten Stoffes in dem ihm zur Verfügung stehenden Lösungsmittel erfolgt durch die Diffusion, die man sich als ein Durchdringen der Moleküle des gelösten Stoffes zwischen den Molekülen des Lösungsmittels vorstellen kann. Für die Geschwindigkeit dieses Durchdringens, bezogen auf gleiche treibende Kraft, d. h. gleiches Gefälle des osmotischen Druckes, haben sich einige allgemeine Beziehungen ergeben, die wiederum aber nur angenäherten Charakter haben. Die Geschwindigkeit ist um so größer, je weniger zäh das Lösungsmittel ist; sie ist der Zähigkeit des Lösungsmittels, die ihrerseits mit den kritischen Größen in Beziehung steht (Kammerlingh Onnes 1894), wie es scheint, direkt umgekehrt proportional. Sie ist andererseits um so größer, je kleiner das Molekulargewicht des diffundierenden Stoffes ist. Als erste Annäherung ist gefunden worden, daß sie in „normalen Lösungen“ proportional der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht ist (Thovert 1902).

Elektrolytische
Beweglichkeit.

Die elektrische Leitfähigkeit von gelösten Elektrolyten hängt nun, wie im Kapitel Elektrochemie auseinandergesetzt ist, sowohl von der Anzahl der freien Ionen, d. h. von der Gesamtkonzentration und dem Dissoziationsgrad ab wie auch von der spezifischen Beweglichkeit der Ionen. Man dürfte erwarten, daß diese spezifische Beweglichkeit ebenso wie bei Nichtelektrolyten in einfacher Beziehung zu dem Molekulargewicht der einzelnen Ionengattungen steht. In der Tat ist die Beweglichkeit der leichtesten Ionen, des Wasserstoffions und des Hydroxylions, die bei weitem größte. Für die übrigen Ionen aber

gilt diese Beziehung so gut wie gar nicht mehr, und man hat hieraus sowie aus einer ganzen Anzahl anderer Erscheinungen geschlossen, daß die Ionen wenigstens in wäßrigen Lösungen weitgehend mit Wassermolekülen zu größeren Komplexen mit entsprechend größerem Molekulargewicht verbunden sind.

Es würde zu weit führen, alle Beziehungen zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften der gelösten Stoffe hier zu besprechen, um so mehr, als zwar viele Andeutungen von Beziehungen, aber nur wenige ganz klare allgemeine Sätze sich ergeben haben. Das allgemeine Schema dieser Beziehungen ist immer wieder in erster Annäherung ein additives, über das sich aber meist in sehr erheblichem Maße die „konstitutiven“ chemischen Einflüsse lagern.

Auch in der Kolloidchemie haben sich bisher nur wenige allgemeingültige Beziehungen finden lassen. Es sei daher nur auf eine einzige hingewiesen. Die gelösten — richtiger suspendierten — Kolloide lassen sich je nach ihrem Verhalten gegenüber dem elektrischen Strom in positive und negative einteilen. Durch zugesetzte Elektrolyte werden die kolloidalen Lösungen ausgeflockt: das Kolloid fällt aus; und zwar wirken bei negativen Kolloiden in erster Linie positive Ionen, bei positiven Kolloiden negative Ionen ausflockend. Von chemischem Interesse ist hierbei, daß die ausflockende Kraft der Ionen in engem Zusammenhang mit ihrer Wertigkeit — einer chemischen Eigenschaft — steht: Je höher die Wertigkeit, um so geringere Ionenkonzentrationen bewirken die Ausflockung.

Fällung von
Kolloiden.

Zukünftige Wege. Überblicken wir das ganze im obigen in flüchtigen Zügen skizzierte Gebiet der Wechselbeziehungen zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften, so zeigt sich, daß nur wenige dieser Beziehungen streng und allgemein gültig sind und so den Namen von Naturgesetzen verdienen. In den meisten anderen Fällen handelt es sich um mehr qualitative, oder höchstens angenähert quantitative Beziehungen, von beschränktem Anwendungsgebiet, deren zahlreiche Ausnahmen in den meisten Fällen noch nicht aufgeklärt, d. h. in ein System gebracht sind. Wir sind also zurzeit noch weit davon entfernt, eine allgemeine Theorie dieser Wechselbeziehungen zu haben.

Es ist nahezu gewiß, daß die neueren Forschungen auf dem Gebiete der Radioaktivität, Elektrik und Strahlungserscheinungen weitgehend neues Material zur Klärung und Ordnung des hier besprochenen Gebietes beibringen werden, da sie uns Einblicke in den Bau und die Natur der Moleküle und Atome versprechen. Nicht unmöglich ist es aber, daß dann manches heute als streng und allgemein geltendes „Gesetz“ dieses Charakters entkleidet werden wird.

Literatur.

Zum näheren Studium sei auf folgende Lehrbücher hingewiesen, in denen sich weitgehende Angaben der Originalliteratur finden. VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie (speziell Heft 2). — W. OSTWALD, Grundriß der allgemeinen Chemie, und Ausführliches Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. I. — NERNST, Theoretische Chemie. — Bezüglich Oberflächenspannung, Kompressibilität und Kolloidchemie: FREUNDLICH, Kapillarchemie.

II. TEIL.

VERWANDTSCHAFTSLEHRE UND THERMOCHEMIE.

VON W. NERNST IN BERLIN.

Allgemeines.

I. Allgemeine Einleitung. Offenbar ist das wichtigste Problem für eine Erklärung der chemischen Wechselwirkung die Frage nach der Natur der Kräfte, die bei den häufig mit gewaltigen Energieänderungen begleiteten chemischen Prozessen in Erscheinung treten; eng damit zusammen hängt natürlich die Frage nach dem Wirkungsgesetz dieser Kräfte, d. h. die Frage, wie sich die gegenseitige Wechselwirkung zweier chemisch miteinander reagierender Atome mit ihrer Entfernung ändert.

Allein diese Probleme scheinen sämtlich von ihrer Lösung noch weit entfernt; der Grund ist offenbar darin zu erblicken, daß man mit den einzelnen Atomen keine Messungen anstellen kann, vielmehr bei jedem chemischen Prozeß es mit einer Unzahl derartiger Elementarwirkungen zu tun hat. Demgemäß sind die auf diesem Gebiete gewonnenen Resultate mehr statistischer Natur, d. h. die uns bekannten Gesetze beziehen sich fast sämtlich auf Reaktionen einer großen Anzahl von Atomen oder Molekülen und geben das mittlere Verhalten derselben an. Eng damit zusammen hängt der Umstand, daß die Mehrzahl dieser Gesetze nicht durch spezielle molekulartheoretische Betrachtungen, sondern vielmehr durch Anwendung der allgemeinen thermodynamischen Prinzipien gewonnen worden sind.

Was die Natur der chemischen Kräfte anlangt, so scheint es, als ob man hier zwischen zwei wesentlich verschiedenen Kraftäußerungen zu unterscheiden hat, nämlich zwischen solchen nichtpolaren Charakteren und solchen polaren Charakteren; in der Entwicklung der Chemie hat sich dies dadurch bemerkbar gemacht, daß man sich bisweilen mehr der unitarischen, bisweilen mehr der dualistischen Betrachtungsweise zuwandte.

Verbindungen zwischen zwei gleichartigen Atomen, wie H_2 , O_2 , Cl_2 , die, wie etwa beim N_2 , sogar ungeheuer stabil und fest sein können, wird man wohl nur gezwungen durch polare Kräfte erklären können; wir werden hier wohl anzunehmen haben, daß mindestens im Endeffekt Kräfte nichtpolaren Charakters auftreten; dasselbe gilt wahrscheinlich für die Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen, z. B. für die Kohlenwasserstoffe und zahlreiche ähnliche Fälle.

Kräfte polaren Charakters haben wir offenbar bei der Salzbildung anzunehmen, bei denen schon Berzelius von einem elektrochemischen Dualismus

sprach und bei denen wir dem Metalle eine positive, dem Metalloid eine negative Ladung zuschreiben.

Die Physik hat uns in der Gravitation eine Kraft nichtpolaren Charakters, in der elektrostatischen Anziehung eine solche polaren Charakters kennen gelehrt. Niemand bezweifelt gegenwärtig, daß bei vielen chemischen Prozessen elektrische Kräfte eine wichtige Rolle spielen, und man wird sie wohl mit den oben erwähnten polaren chemischen Wechselwirkungen im wesentlichen identifizieren dürfen; über die Natur der nichtpolaren chemischen Kräfte aber sind wir im Dunkeln. An eine Identifizierung mit der Gravitation wird man nicht denken können, wohl aber vermuten dürfen, daß sie wesensgleich sind mit denjenigen Kräften, die in der Kohäsion, in erster Linie also in der Kristallbildung zum Ausdruck kommen.

Sehr zahlreich, aber fast ohne jeden Erfolg, sind die Versuche, den chemischen Prozeß als verursacht durch eine Attraktionswirkung zwischen den betreffenden Atomen zu behandeln, wobei man also die Prinzipien der sogenannten Potentialtheorie zu Hilfe zog. Es muß aber betont werden, daß diese Betrachtungsweise streng genommen nur beim absoluten Nullpunkt, bei dem wir die Atome als ruhend annehmen dürfen, zulässig ist; unter gewöhnlichen Umständen besitzen die Atome stets eine Wärmebewegung. Und da bei chemischen Prozessen die Energie dieser Wärmebewegung sich in der Regel ändern wird, so tritt ein neues Moment auf, das die gewöhnliche Potentialtheorie, die mit ruhenden Massenpunkten operiert, nicht berücksichtigt, und es können daher die Resultate der Rechnung erheblich fehlerhaft werden.

Auf eine historische Darstellung der vielen Versuche, über die Natur der chemischen Kräfte zu speziellen Vorstellungen zu gelangen, kann hier verzichtet werden, weil, wie oben bemerkt, sichere Erfolge auf diesem Gebiete bisher nicht erzielt wurden. Hingegen wollen wir eine kurze Übersicht über die Auffindung der oben erwähnten allgemeineren Gesetze geben, die sich für die chemische Forschung als im hohen Maße fruchtbar erwiesen haben.

2. Historische Entwicklung. Das Grundgesetz der modernen Verwandschaftslehre, das sogenannte Gesetz der chemischen Massenwirkung, wurde in qualitativer Form bereits 1801 von Berthollet ausgesprochen, der den Begriff des chemischen Gleichgewichtes in die Wissenschaft eingeführt hat. Die exakte Formulierung des Gesetzes der Massenwirkung verdankt man dem norwegischen Forscher Guldberg (1867), der auch im Verein mit Waage eine Anzahl Versuche zur Prüfung seiner Formeln anstellte. 1873 wurde das gleiche Gesetz, das anfänglich kaum Beachtung fand, von Jellet neu aufgefunden und durch experimentell vortrefflich durchgeführte Arbeiten bestätigt. Im letzten Jahrzehnt des verflossenen Jahrhunderts wurde das Gesetz der Massenwirkung durch Aufstellung der Gesetze für die Beteiligung des Lösungsmittels an chemischen Reaktionen und für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, besonders aber durch die Erkenntnis erweitert, daß das

Historische
Entwicklung.

erwähnte Gesetz auch auf Ionen (speziell in wäßriger Lösung) gerade ebenso wie auf gewöhnliche Moleküle anzuwenden sei.

Die Anwendung des sogenannten ersten Wärmesatzes, des Prinzips von der Erhaltung der Energie, auf chemische Prozesse führte zur Entwicklung der Thermochemie, die hauptsächlich durch die Arbeiten von Heß (1840) begründet und später von Thomson in Kopenhagen und Berthelot in Paris experimentell in sehr vollkommener Weise ausgebaut wurde. Die Anwendung des zweiten Wärmesatzes erfolgte 1871 zuerst durch A. Horstmann, später durch J. W. Gibbs, Helmholtz, Le Chatelier, Boltzmann u. a., in neuester Zeit hauptsächlich durch Planck.

Für die Beziehungen zwischen Wärmeentwicklung bei chemischen Reaktionen und chemischer Affinität stellte Berthelot (1867) ein Prinzip auf, wonach jede chemische Umsetzung zur Entstehung derjenigen Stoffe führen sollte, die die meiste Wärme entwickeln; doch zeigten Horstmann, Helmholtz, Le Chatelier u. a. die Unrichtigkeit dieses Satzes. Erst in neuester Zeit scheint es gelungen zu sein, ein neues thermodynamisches Prinzip zu finden, mit Hilfe dessen man aus der Wärmeentwicklung und den spezifischen Wärmen der reagierenden Komponenten die chemische Affinität berechnen kann.

Massenwirkungs-
gesetz.

3. Gesetz der chemischen Massenwirkung. Wenn wir eine Reaktion in einem homogenen Systeme, etwa in einem Gase oder in einer verdünnten Lösung betrachten, so kann die Reaktion niemals absolut bis zum Ende vor sich gehen, vielmehr macht sie stets Halt, bevor die reagierenden Bestandteile gänzlich aufgebraucht sind. Wenn also zum Beispiel Wasserstoff und Sauerstoff (Knallgas) zu Wasserdampf sich vereinigen, so muß immer etwas unverbranntes Knallgas zurückbleiben; wenn man eine Säure mit einer Basis neutralisiert, so ist die Neutralisation niemals vollständig. Möglich wäre dies nur bei unendlich großer Affinität, die in der Natur niemals vorkommt, wenn auch bei starken Affinitäten, wie zum Beispiel gerade in den erwähnten Fällen, praktisch die Reaktion quantitativ verläuft und die unverbundenen Mengen außerordentlich klein bleiben.

Der Endzustand, der sich in dem betrachteten chemischen System einstellt, gleichgültig ob er von der einen Seite oder von der anderen Seite aus erreicht wird, entspricht dem chemischen Gleichgewicht; nur muß man sich davor hüten, lediglich daraus auf die Erreichung eines Gleichgewichts zu schließen, daß in dem betrachteten System keine Veränderungen mehr sich abspielen, weil ein solcher Zustand sich auch bei sehr kleiner Reaktionsgeschwindigkeit einstellen kann. So hat man beobachtet, daß bei Zimmertemperatur jahrelang Knallgas unverändert bleibt und keine irgendwie merklichen Mengen von Wasserdampf sich bilden; dieser Zustand entspricht aber keineswegs dem Gleichgewicht, welches im Gegenteil bei fast vollständiger Wasserbildung liegt, sondern erklärt sich einfach daraus, daß bei Zimmertemperatur die gegenseitige Einwirkungsgeschwindigkeit von Wasserstoff und Sauerstoff ganz ungeheuer klein ist.

Ein Gleichgewicht stellt sich in einigen Stunden z. B. her, wenn wir in einem Glasballon Wasserstoff und Joddampf auf etwa 400 Grad erhitzen; es bildet sich dann Jodwasserstoff, doch keineswegs quantitativ, d. h. bis zum Verbrauch der reagierenden Bestandteile: es bleiben vielmehr erhebliche Mengen von Wasserstoff und Jod nebeneinander in Freiheit. Wenn wir umgekehrt Jodwasserstoff erhitzen, so zerfällt er nicht quantitativ, sondern es bleibt ein gewisser Prozentsatz (bei 400 Grad etwa 79%) unzersetzt, wie lange man auch die Erhitzung fortsetzt. Daß man es hier mit einem richtigen Gleichgewicht zu tun hat, erkennt man schon daraus, daß, sowohl wenn man von Jodwasserstoff, wie wenn man von einem Gemenge von Wasserstoff und Joddampf ausgeht, die Reaktionsgeschwindigkeit anfänglich groß ist und allmählich bis auf Null heruntergeht, bis das Gleichgewicht erreicht ist, und daß der Endzustand derselbe ist, gleichgültig ob man ihn durch Bildung oder Zersetzung von Jodwasserstoff erreicht.

Im Sinne der kinetischen Anschauungen werden wir sämtliche Moleküle in fortwährender Bewegung begriffen uns vorstellen müssen: ständig werden die Moleküle aneinanderstoßen, und es wird daher zu einer chemischen Einwirkung kommen. Auch im Gleichgewichte werden also fortwährend Wasserstoff und Jod miteinander reagieren, um Jodwasserstoff zu bilden, und es wird auf der anderen Seite sich fortwährend Jodwasserstoff in Jod und Wasserstoff spalten. Das Gleichgewicht ist im Sinne dieser Anschauungen (Williamson 1851) also nicht dadurch charakterisiert, daß jeder chemische Umsatz aufgehört hat, sondern dadurch, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit gemäß der Gleichung



im Sinne von links nach rechts ebenso groß ist, wie im Sinne von rechts nach links.

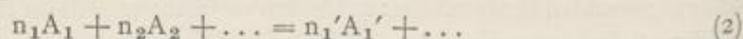
Es gelingt auf Grund dieser Vorstellung, einen einfachen Ausdruck für die Geschwindigkeit v_1 aufzustellen, mit der Wasserstoff und Jod aufeinander einwirken; man setzt diese einfach der Zahl der Zusammenstöße zwischen den reagierenden Molekülgattungen proportional und findet so, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffs dem Produkt der Konzentrationen von Wasserstoff und Joddampf proportional ist. Umgekehrt ist die Zersetzungsgeschwindigkeit v_2 des Jodwasserstoffs in jedem Augenblick dem Quadrat seiner Konzentration proportional, weil zwei Moleküle Jodwasserstoff im Sinne der Gleichung (1) zusammenstoßen müssen. Somit findet man, daß die wirkliche Reaktionsgeschwindigkeit V gleich

$$V = v_1 - v_2 = k_1[\text{H}_2][\text{J}_2] - k_2[\text{HJ}]^2$$

gesetzt werden kann, wobei wir unter einer Molekülgattung, eingeschlossen in eckige Klammern, ihre Konzentration verstehen wollen; k_1 und k_2 sind zwei Proportionalitätsfaktoren, die sogenannten Reaktionskoeffizienten.

Im Gleichgewicht sind die beiden entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten einander gleich, und die totale Reaktionsgeschwindigkeit ist Null.

Wir finden daher als Gleichgewichtsbedingung $\frac{[H_2][J_2]}{[H]^2} = \frac{k_2}{k_1} = K$, worin K den Gleichgewichtskoeffizienten bezeichnet. Allgemein gilt, wenn wir eine Reaktion nach dem Schema



haben, die Gleichgewichtsbedingungen

$$\frac{[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots}{[A_1']^{n_1'} \dots} = \frac{k_2}{k_1} = K, \quad (3)$$

während die Reaktionsgeschwindigkeit

$$V = k_1 [A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots - k_2 [A_1']^{n_1'} \dots \quad (4)$$

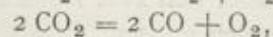
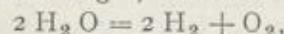
beträgt. Die vorstehenden Gleichungen sind der Ausdruck des Gesetzes der chemischen Massenwirkung und liefern die Grundlage sowohl für die chemische Statik, wie für die chemische Kinetik.

Beispiele.

4. Besprechung einiger Beispiele. Das Gesetz der chemischen Massenwirkung wird am einfachsten klar werden, wenn wir es auf einige spezielle Fälle anwenden. Aus der oben abgeleiteten Gleichung $\frac{[H_2][J_2]}{[H]^2} = K$ geht ohne weiteres hervor, daß die Jodwasserstoffbildung sich weitgehend, d. h. bis zum völligen Aufbrauch der reagierenden Bestandteile, abspielen muß, wenn viel Jod auf wenig Wasserstoff, oder viel Wasserstoff auf wenig Jod einwirkt; dieser deutliche Einfluß der Konzentration oder „der aktiven Masse“ hat dem Gesetze den Namen gegeben.

Wenn wir hingegen die Konzentrationen sämtlicher Molekulgattungen in gleicher Weise, z. B. durch Kompression auf das n -fache steigern, so ändert sich der Wert des Ausdrucks auf der linken Seite vorstehender Gleichung nicht, es verschiebt sich daher auch nicht das Gleichgewicht. Allgemein wird dies gelten, wenn auf der linken Seite der Reaktionsgleichung ebensoviel Moleküle wie auf der rechten Seite der Gleichung sich befinden und wenn die Reaktion daher im Sinne des Gesetzes von Avogadro ohne Volumänderung sich abspielt. Übrigens gilt der Satz, daß der Druck auf ein chemisches Gleichgewicht ohne Einfluß ist, wenn die betreffende Reaktion bei konstant erhaltenem Drucke ohne Volumänderung sich abspielt, nicht nur für Gase, sondern ganz allgemein für jedes beliebige System (vgl. auch w. u.).

Viele Dissoziationserscheinungen, wie etwa



sind dadurch charakterisiert, daß die Reaktion unter einer Vergrößerung der Molekühlzahl vor sich geht; in diesem Falle muß nach dem Gesetze der chemischen Massenwirkung durch Druckverminderung oder, was auf dasselbe hinauskommt, durch Volumenzunahme die Dissoziation vergrößert werden, was die Erfahrung auch vollkommen bestätigt.

Ein weites Anwendungsgebiet eröffnete sich für das Gesetz der chemischen Massenwirkung, als durch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation die

Konstitution der wäßrigen Lösungen von Salzen, Säuren und Basen klargestellt wurde, und die Verschiebung des Gleichgewichts wird hier, wie es besonders bei den Indikatoren der Fall ist, besonders deutlich, wenn damit eine Veränderung der Farbe verbunden ist.

Nehmen an dem Gleichgewichte feste Stoffe teil, so folgt aus der Beobachtung, daß solche Stoffe eine bestimmte konstante Dampfspannung oder Löslichkeit bei konstanter Temperatur besitzen, der Satz, daß die Konzentration einer Molekülgattung, die in fester Form zugegen ist, so lange konstant bleibt, als der betreffende Stoff, wie man sich ausdrückt, als „Bodenkörper“ vorhanden ist. Systeme, die aus mehreren in sich physikalisch und chemisch homogenen Bestandteilen zusammengesetzt sind, bezeichnet man als „mehrphasig“, wobei man unter „Phase“ jeden derartigen homogenen Komplex versteht. Haben wir also ein Gleichgewicht zwischen Dampf und Lösung, oder zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln, die beliebig viel gelöste Substanzen enthalten können, so haben wir ein zweiphasiges System. Haben wir es mit verdünnten Lösungen zu tun, so gilt der Satz, daß die Konzentration der betreffenden Molekülgattung in der einen Phase proportional ihrer Konzentration in der anderen Phase ist (Verteilungssatz).

Überhaupt gelten die Formeln (3) und (4) streng genommen nur für verdünnte Lösungen und für nicht zu stark komprimierte Gase; aber wenn wir ein beliebiges Gemisch betrachten, so können wir uns vorstellen, daß daneben eine zweite Phase, gebildet vom Gasraum oder von einem anderen Lösungsmittel, damit in Berührung ist und daß sämtliche Molekülgattungen hier nur in außerordentlich geringer Konzentration vorhanden sind; auf das so gebildete System können wir dann das Gesetz der chemischen Massenwirkung anwenden und auch die Konzentrationen in dem damit in Berührung befindlichen Gemisch berechnen, wenn wir die betreffenden Dampfspannungen oder Verteilungskoeffizienten kennen.

Gerade dasjenige Beispiel, an der Hand dessen zum ersten Mal von Berthelot und Péan de St. Gilles (1862) die Gesetze des chemischen Gleichgewichts erforscht wurden und auf welches später Guldberg das von ihm entdeckte Gesetz der Massenwirkung anwandte, war ein flüssiges Gemisch von vier verschiedenen Stoffen, die keineswegs nur in verdünnter Lösung sich befanden; es handelte sich nämlich um die Untersuchung der Reaktion



die sich durch Titration bei Zimmertemperatur, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein ist, gut bestimmen ließ. Daß in diesem Gemisch sich die Gleichung $\frac{[\text{Alkohol}][\text{Säure}]}{[\text{Ester}][\text{Wasser}]}$ gut bestätigt zeigte, erklärt sich wohl daraus, daß im Gemische die Dampfspannungen aller vier Molekülgattungen nahe ihrer Konzentration proportional sind.

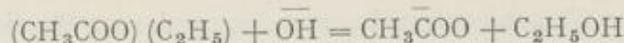
Die Bestimmung des chemischen Gleichgewichtes läßt sich, wenn bei Zimmertemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein ist, am einfachsten durch die chemische Analyse ausführen; andernfalls muß man mit Hilfe irgend einer physikalischen Eigenschaft die Konzentration einer Molekulgattung im Gleichgewicht ermitteln, ohne daß man das System selber verändert. Bei gasförmigen Systemen ist die Messung des Druckes der einfachste Weg, wenn die Reaktion mit einer Volumänderung verläuft; bei Lösungen benutzt man Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, optische Aktivität, Lichtabsorption usw.

Bei heterogenen Systemen läßt sich die Bestimmung des Gleichgewichtes sehr häufig durch eine Druckmessung ausführen; so entspricht bei der Dissoziation $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ jeder Temperatur ein bestimmter Dissoziationsdruck der Kohlensäure, und durch die Bestimmung dieser Druckkurve ist man dann völlig über die betreffende Reaktion orientiert.

Die bisher besprochenen Beispiele bezogen sich alle auf die chemische Statik; das Gesetz der Massenwirkung liefert aber auch gleichzeitig das Gesetz des Reaktionsverlaufs von solchen Reaktionen, die bei konstant erhaltener Temperatur verlaufen. Gerade die oben besprochene Esterbildung liefert hierfür ein gutes Beispiel; bezeichnen wir zur Zeit $t = 0$ die Mengen von Alkohol, Essigsäure, Ester und Wasser mit a, b, c, d und möge nach der Zeit t die Menge x sich umgesetzt haben, so liefert das Gesetz der chemischen Massenwirkung die Differentialgleichung $\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) (b - x) - k_2 (c + x) (d + x)$, die sehr gut mit den Messungen übereinstimmt.

Einfacher liegen die Verhältnisse, wenn die Reaktion praktisch bis zu Ende vor sich geht, wenn also die entgegengesetzte Reaktionsgeschwindigkeit wegen Kleinheit des Koeffizienten k_2 stets nur so minimale Werte annimmt, daß man sie vernachlässigen kann. Dies ist der Fall bei dem zuerst eingehend untersuchten Beispiel, nämlich der Inversion des Rohrzuckers, die bei Gegenwart von Säuren oder richtiger von Wasserstoffionen mit merklicher Geschwindigkeit sich abspielt. Und zwar ist hier einfach in jedem Augenblick die Inversionsgeschwindigkeit $V = \frac{dx}{dt} = k (a - x)$, worin wiederum a die zur Zeit $t = 0$ vorhandene Zuckermenge und x die zur Zeit t umgesetzte Menge bedeuten. Das Integral dieser Gleichung liefert mit Berücksichtigung der Anfangsbedingung $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a-x}{a}$; bei der Prüfung hat sich in der Tat k so lange als vollkommen konstant erwiesen, als die Konzentration der Wasserstoffionen nicht geändert wird.

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation hat auf mancherlei Prozesse der chemischen Kinetik ähnlich wie auf die der chemischen Statik neues Licht geworfen; die Verseifung eines Esters durch Basen schrieb man früher z. B. $(\text{CH}_3\text{COO})(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, und es war danach zu erwarten, daß jede Basis ihren spezifischen Einfluß ausübt. Im Sinne der Dissoziationstheorie spielt sich der Prozeß aber im Sinne der Gleichung



ab und es folgt daraus, daß eine Basis um so schneller verseifen muß, je mehr Hydroxylionen sie enthält, was die Erfahrung vollständig bestätigt hat.

5. Stärke der Säuren und Basen; Löslichkeit von Salzen. Auf diesem Wege ist zugleich allgemein ein wichtiges Problem gelöst worden, nämlich die Frage nach der Stärke der Säuren und Basen. Alle Säuren sind dadurch charakterisiert, daß sie Wasserstoffionen enthalten, alle Basen dadurch, daß sie bei der Dissoziation Hydroxylionen liefern. Nach dem Gesetze der Massenwirkung werden also alle spezifisch sauren oder spezifisch basischen Eigenschaften um so stärker ausgeübt werden, je größer die Konzentration der Wasserstoffionen oder Hydroxylionen ist. Dementsprechend ist ceteris paribus eine Säure um so stärker, je größer ihre elektrolytische Dissoziation ist, und dasselbe gilt von den Basen.

Das Wasser selber ist, allerdings nur in ganz geringer Menge, im Sinne der Gleichung $\text{H}_2\text{O} = \overset{+}{\text{H}} + \overline{\text{OH}}$ dissoziiert; daraus folgt, daß, wenn wir eine Säure und eine Basis in wäßriger Lösung zusammenbringen, die Wasserbildung aus Wasserstoff und Hydroxylionen so gut wie quantitativ sich abspielen muß; dies ist die Theorie des wohlbekannten Neutralisationsprozesses.

Auf verschiedenen Wegen hat man übereinstimmend gefunden, daß bei Zimmertemperatur reines Wasser, Wasserstoffionen und Hydroxylionen je in der Konzentration nahe 10^{-7} Mol pro Liter enthält; Wasser ist also zugleich eine Säure, wie eine Basis, beides aber entsprechend nur in äußerst schwachem Maße. Wenden wir das Gesetz der Massenwirkung auf die obige Reaktionsgleichung an, so haben wir zu beachten, daß in verdünnter Lösung die Konzentration des Wassers praktisch konstant bleibt, und wir finden daher, $[\text{H}] \cdot [\overline{\text{OH}}] = \text{const} = 10^{-14}$; haben wir eine normale Säurelösung, so ist darin die Konzentrationen der Wasserstoffionen (vorausgesetzt daß es sich um eine starke Säure handelt) nahe gleich eins und es wird die Konzentration der Hydroxylionen nahe gleich 10^{-14} , also ganz ungeheuer klein. Trotzdem ist diese sehr kleine Konzentration unter Umständen maßgebend für das Verhalten der Lösung; insbesondere wird die hydrolytische Spaltung von Salzen und auch die elektromotorische Kraft gewisser galvanischer Elemente durch diese, wenn auch noch so kleinen, Konzentrationen bestimmt.

Auf außerordentlich kleine Ionenkonzentrationen stößt man übrigens auch in der Theorie der Löslichkeit von Salzen und ihrer Beeinflussung durch Zusatz anderer Salze. Betrachten wir etwa das Gleichgewicht zwischen festem Chlorsilber und seiner gesättigten wäßrigen Lösung $\text{AgCl} = \overset{+}{\text{Ag}} + \overline{\text{Cl}}$, so liefert das Gesetz der chemischen Massenwirkung bei konstanter Temperatur: $[\text{Ag}] [\overline{\text{Cl}}] = \text{const}$. Die Löslichkeit des Chlorsilbers, d. h. die Konzentration im mit festem Chlorsilber im Gleichgewicht befindlichen Wasser, beträgt nahe

10^{-5} ; es ist der Wert des obigen Ionenproduktes also 10^{-10} ; diese Zahl gibt zugleich die Konzentration der Silberionen an, wenn man Chlorsilber mit einer bezüglich der Chlorionen normalen wäßrigen Lösung schüttelt; zu noch viel kleineren Werten gelangt man in den entsprechenden Fällen bei dem viel schwerer löslichen Bromsilber oder gar Jodsilber, und auch hier sind diese kleineren Konzentrationen für manche Eigenschaften der Lösung, z. B. auch für ihr elektromotorisches Verhalten, maßgebend.

Behandeln wir festes Chlorsilber mit irgend einer Substanz, die Silberionen addiert, z. B. einer Ammoniaklösung oder der Lösung eines Cyanids, so muß so viel Chlorsilber in Lösung gehen, bis das Ionenprodukt wieder den Normalwert erreicht hat. — Die vorstehenden Betrachtungen enthalten zugleich die Theorie der Bildung und Auflösung von Niederschlägen, die speziell für die analytische Chemie von größter Bedeutung ist.

Erster
Wärmesatz.

6. Anwendung des ersten Wärmesatzes auf chemische Prozesse. Eine wichtige Äußerung der chemischen Verwandtschaft besteht in der Wärmeentwicklung, die man stets beobachtet, wenn starke chemische Kräfte ins Spiel treten, wie ja auch z. B. die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs die wichtigste Kraftquelle für die Industrie liefert. Die Untersuchung dieser Wärmeerscheinungen ist der Gegenstand der Thermochemie.

Bei jedem in der Natur sich abspielenden Vorgange können wir folgende Energieänderungen unterscheiden: 1. Abgabe oder Aufnahme von Wärme; 2. Leistung äußerer Arbeit; 3. Änderung der inneren Energie. Betrachten wir ein chemisches System und nehmen wir der Einfachheit willen an, es sei, nachdem ein stofflicher Umsatz in ihm stattgefunden hat, wieder zur Anfangstemperatur zurückgekehrt, welche es vor Beginn des Umsatzes besessen hat, so muß nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie die entwickelte Wärme q vermehrt um die vom Systeme geleistete Arbeit A gleich der Abnahme der inneren Energie U des Systemes sein.

Die bei einer Reaktion entwickelte Wärme kann nun ohne Schwierigkeit dadurch gemessen werden, daß man das Gefäß, welches das Reaktionsgemisch enthält, in das Wasser eines Kalorimeters taucht und die Reaktion passend einleitet; die Erwärmung des Wassers des Kalorimeters und des Wasserwertes des letzteren entspricht der entwickelten Wärme. Die mit dem Vorgange verbundene Arbeitsleistung besteht in fast allen Fällen in der Überwindung des Atmosphärendruckes; sie ergibt sich dann aus der mit der Reaktion verbundenen und in Litern gezählten Volumänderung in Literatmosphären und läßt sich durch Multiplikation mit 24,19 auf cal. reduzieren.

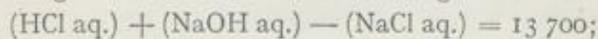
So beobachtet man z. B., daß bei Auflösung von einem g-Atom Zink (= 65,4 g) in verdünnter Schwefelsäure bei 20° 34 200 cal. entwickelt werden. Gleichzeitig wird ein Mol Wasserstoff (= 2 g) in Freiheit gesetzt, wodurch gegen den Druck der Atmosphäre eine gewisse äußere Arbeit geleistet wird; da nun ein Mol eines beliebigen Gases bei 0° 22,41, bei der absoluten Temperatur T somit $22,41 \frac{T}{273}$ Liter einnimmt, so beträgt die vom Systeme ge-

leistete äußere Arbeit $22,41 \frac{T}{273} = 0,0821 T$ Literatmosphären oder, da eine Literatmosphäre äquivalent 24,19 cal. ist, 1,985 T oder rund 2 T cal. Bei der Auflösung des Zinkes wurde also eine Arbeit von $2(273 + 20) = 586$ cal. gegen den Atmosphärendruck geleistet.

Die Wärmetönung der Reaktion oder die Differenz zwischen den Werten der inneren Energie, welche das System vor und nach der Auflösung des Zinks besaß, beträgt somit: $U = 34\,200 + 586 = 34\,786$ cal.

Man ersieht aus diesem Beispiele, daß selbst hier, wo ein Gas sich entwickelt, wo also die Volumänderung des Systems infolge der Reaktion sehr bedeutend, die geleistete äußere Arbeit nur die Rolle einer Korrekursionsgröße spielt, und daß sie in den Fällen, wo die reagierenden und entstehenden Stoffe sämtlich fest oder flüssig sind, die Volumänderung also von einer viel kleineren Größenordnung ist, als gegen die unvermeidlichen Beobachtungsfehler verschwindend gänzlich außer acht gelassen werden kann.

Zur Abkürzung benutzt man als Bezeichnungsweise z. B.



die Gleichung besagt also, daß bei der Neutralisation eines Äquivalentes Salzsäure durch ein Äquivalent Natron in verdünnter Lösung 13 700 cal. entwickelt werden, die sogenannte Neutralisationswärme.

Man pflegt die obige Bezeichnungsweise in den Fällen noch weiter abzukürzen, in denen aus der Beschreibung des Anfangszustandes der nach Beendigung der Reaktion vorhandene Zustand des Systems ohne weiteres zu ersehen ist. Man drückt in einem solchen Falle die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand des Systems dadurch aus, daß man die Formeln der reagierenden Stoffe durch Kommata getrennt in eine gemeinsame Klammer einschließt. So schreibt man z. B. für $(\text{S}) + (\text{O}_2) - (\text{SO}_2) = 71\,080$

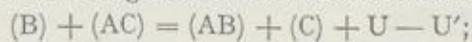
kürzer $(\text{S}, \text{O}_2) = 71\,080;$

für $(\text{HCl aq.}) + (\text{NaOH aq.}) - (\text{NaCl aq.}) = 13\,700$

kürzer $(\text{HCl aq.}, \text{NaOH aq.}) = 13\,700$

und ebenso in anderen Fällen. Natürlich bedeutet dann z. B. $-(\text{HCl aq.}, \text{NaOH aq.})$ die Wärmemenge, welche bei der Zerlegung einer wäßrigen Lösung von Chlornatrium in eine wäßrige Lösung von Natron und von Salzsäure absorbiert werden würde (13 700 cal.).

Gleichbedeutend mit der Schreibweise $(A) + (B) - (AB) = U$ ist natürlich $(A) + (B) = (AB) + U$; da die thermochemischen Gleichungen einfach Summen von Energiegrößen darstellen, so dürfen wir mit ihnen die gewöhnlichen algebraischen Transformationen vornehmen; subtrahieren wir z. B. von der obenstehenden Gleichung die folgende $(A) + (C) = (AC) + U'$, so resultiert als unmittelbare Folge der beiden vorstehenden Formeln



dieser letzteren Gleichung entnehmen wir das Resultat, daß der Substitution von B anstatt von C in der Verbindung AC eine Wärmetönung von $U - U'$ entspricht.

Thermo-
chemische Be-
zeichnungsweise

Die Werte von (A) selber, d. h. die absoluten Energieinhalte des Mols eines Stoffes kennen wir nicht, wenn auch die kinetische Gastheorie zuweilen zu einer Vorstellung ihrer Größe führt; so würde nach den Anschauungen dieser Theorie der Energieinhalt des einatomigen Quecksilberdampfes, der ausschließlich in der fortschreitenden Energie seiner Atome besteht, bei der Temperatur $T \frac{M}{2} u^2 = 2,98 T \text{ cal.}$ betragen. Allein die Kenntnis der gesamten Energieinhalte der Stoffe ist für praktische Zwecke gänzlich belanglos, weil wir es immer nur mit Energiedifferenzen verschiedener Systeme zu tun haben, zu deren Kenntnis uns die thermochemische Messung führt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß man der Bequemlichkeit wegen die thermochemischen Formeln häufig atomistisch anstatt molekular schreibt. So bedeutet z. B. $(H_2, O) = 67\,520$ nicht die uns gänzlich unbekannte Wärmetönung bei Verbindung von atomistischem Sauerstoff, sondern die von einem g-Atom (= 16 g) gewöhnlichen Sauerstoff mit Wasserstoff. Es ist aber zweifellos richtiger, $(2 H_2, O_2) = 2 \times 67\,520$ zu schreiben, wenn auch ein Irrtum in solchen und ähnlichen Fällen wohl ausgeschlossen ist.

Gesetz der
konstanten
Wärmesummen.

Eine unmittelbare Konsequenz des Prinzips der Erhaltung der Energie ist das Gesetz der konstanten Wärmesummen. Lassen wir nämlich ein System verschiedenartige chemische Umsetzungen erleiden, um es schließlich wieder auf den Anfangszustand zurückzubringen, so muß die mit den Prozessen verbundene Wärmetönung in Summa gleich Null sein, weil anderenfalls ein Verlust oder Gewinn an Energie zu verzeichnen wäre, was dem ersten Hauptsatze widerstreitet. Bringen wir das System auf zwei verschiedenen Wegen zu dem gleichen Endresultate, so muß hiernach beide Male dieselbe Wärmetönung auftreten, d. h. die Energiedifferenz zwischen zwei gleichen Zuständen des Systems muß die gleiche sein, unabhängig, auf welchem Wege es von dem einen in den anderen Zustand übergeführt wird.

Zur Verdeutlichung des Satzes der konstanten Wärmesummen diene folgendes Beispiel: wir betrachten ein aus 1 Mol Ammoniak (NH_3), 1 Mol Chlorwasserstoff (HCl) und einer großen Menge Wasser gebildetes System in den beiden Zuständen: 1. die drei Stoffe befinden sich voneinander getrennt und 2. die drei Stoffe bilden eine homogene Lösung von Chlorammonium in sehr viel Wasser. Wir können aus dem ersten Zustande zum zweiten auf zwei verschiedenen Wegen gelangen, indem man einerseits zunächst die beiden Gase sich zu festem Salmiak verbinden läßt und letzteren in Wasser auflöst, und indem man andererseits die beiden Gase einzeln von Wasser absorbieren läßt und die so entstandenen Lösungen zur gegenseitigen Neutralisation bringt. Die entsprechenden Wärmetönungen betragen:

Erster Weg	Zweiter Weg
$(NH_3, HCl) = + 42\,100 \text{ cal.}$	$(NH_3, \text{aq.}) = + 8\,400 \text{ cal.}$
$(NH_4Cl, \text{aq.}) = - 3\,900 \text{ ,,}$	$(HCl, \text{aq.}) = + 17\,300 \text{ ,,}$
	$(NH_3, \text{aq.}, HCl \text{ aq.}) = + 12\,300 \text{ ,,}$
$(NH_3, HCl, \text{aq.}) = + 38\,200 \text{ cal.}$	$(NH_3, HCl, \text{aq.}) = + 38\,000 \text{ cal.}$

In der Tat ergibt sich die Energiedifferenz zwischen dem Anfangs- und Endzustand des Systems in beiden Fällen innerhalb der Beobachtungsfehler gleich.

Der Satz der Konstanz der Wärmesummen ist für die praktische Thermochemie von ganz außerordentlicher Wichtigkeit und von vielseitiger Anwendung. Für die direkte Untersuchung im Kalorimeter sind nur wenige Reaktionen geeignet, weil es für die Genauigkeit der Messung unbedingt erforderlich ist, daß die Reaktion sich leicht hervorrufen läßt, schnell verläuft, um nicht durch Wärmestrahlung allzu große Verluste zu haben, und frei von Nebenreaktionen ist, die häufig sich nicht in Rechnung setzen lassen. Fast immer aber gelingt es in den Fällen, wo die Bedingungen der Schnelligkeit, Vollständigkeit und Einfachheit des Verlaufes nicht erfüllt sind, auf Umwegen zum Ziele zu gelangen, indem man durch Zuhilfenahme geeigneter Zwischenkörper das System von dem einen in den anderen der beiden Zustände überführt, deren Energiedifferenz gemessen werden soll. So ist es uns nicht möglich, die Energiedifferenz zwischen Holzkohle und Diamant direkt zu bestimmen, weil eben die Überführung der einen Modifikation in die andere sich nicht bewerkstelligen läßt. Verwandeln wir aber Holzkohle und Diamant mit Hinzuziehung eines Zwischenkörpers in die gleiche Verbindung, so liefert die Differenz dieser beiden Wärmemengen den Wärmewert der Umwandlung aus der einen Modifikation in die andere.

Ein derartiger, sehr häufig benutzter Zwischenkörper ist der Sauerstoff; als z. B. in einem Kalorimeter die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs verbrannt wurden, ergab sich für

		Diff.
amorphe Kohle	97 650	
Graphit	94 810	2840
Diamant	94 310	500

es würden somit beim Übergange von 12 g Holzkohle in Graphit 2840, beim Übergang von 12 g Graphit in Diamant 500 cal. entwickelt werden. Auf dem gleichen Wege läßt sich die Bildungswärme der organischen Verbindungen aus dem Wärmewerte ihrer Verbrennung in Sauerstoff ermitteln, bei welchem Vorgange die Verbindung von unbekannter in Verbindungen von bekannter Bildungswärme (CO_2 , H_2O usw.) übergeführt wird. Die Energiedifferenz von (H_2 , J_2) und 2 (HJ) ist ebenfalls keiner direkten Messung zugänglich, weil Wasserstoff und Jod sich nur äußerst langsam und träge miteinander verbinden; wenn wir aber Jodwasserstoff in Wasser lösen, mit Kali neutralisieren, das Jod durch Chlor in Freiheit setzen, das gebildete Chlorkalium in Kali und Salzsäure zerlegen, die Salzsäure wiederum in Chlor und Wasserstoff spalten, so sind wir mittels der Zwischenkörper H_2O , KOH und Cl_2 von gasförmigem Jodwasserstoff zu freiem Wasserstoff und freiem Jod gelangt, und zwar mittels Reaktionen, die schnell und glatt in dem einen oder anderen Sinne verlaufen und deren Wärmetönung demgemäß einzeln gut meßbar ist. In der Tat hat man auf diesem Wege die Bildungswärme des gasförmigen Jodwasserstoffs bestimmt.

Einige thermochemische Daten

Um schließlich einen Begriff von der Größe der Wärmeentwicklung zu geben, sei folgende Tabelle mitgeteilt; in der dritten Kolonne befinden sich nähere Angaben, wenigstens in den Fällen, in welchen Zweifel entstehen können, auf welchen Aggregatzustand oder auf welche Modifikation sich die betreffende chemische Reaktion bezieht.

Reaktion	Wärmetönung	Bemerkung
$2\text{H} + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$	+ 67 520 cal.	Flüssiges Wasser
$\text{C} + 2\text{O} = \text{CO}_2$	+ 94 300 „	Diamant
$\text{C} + \text{O} = \text{CO}$	+ 26 600 „	Diamant
$\text{S} + 2\text{O} = \text{SO}_2$	+ 71 080 „	Rhombischer Schwefel
$\text{H} + \text{F} = \text{HF}$	+ 38 600 „	Gasf. Fluor
$\text{H} + \text{Cl} = \text{HCl}$	+ 22 000 „	Gasf. Chlor
$\text{H} + \text{Br} = \text{HBr}$	+ 8 400 „	Fl. Brom
$\text{H} + \text{J} = \text{HJ}$	— 6 100 „	Festes Jod
$\text{N} + 3\text{H} = \text{NH}_3$	+ 12 000 „	—
$\text{N} + \text{O} = \text{NO}$	— 21 600 „	—
$\text{N} + 2\text{O} = \text{NO}_2$	— 7 700 „	Dissoziiertes Stickstoffdioxid
$2\text{N} + 4\text{O} = \text{N}_2\text{O}_4$	— 2 600 „	Bimolekulares Stickstoffdioxid
$\text{K} + \text{F} = \text{KF}$	+ 109 500 „	—
$\text{K} + \text{Cl} = \text{KCl}$	+ 105 600 „	—
$\text{K} + \text{Br} = \text{KBr}$	+ 95 300 „	—
$\text{K} + \text{J} = \text{KJ}$	+ 80 100 „	—

In der vorstehenden Tabelle kommt die starke Affinität des Sauerstoffs zum Wasserstoff und zum Kohlenstoff, des Fluors zum Kalium usw. zum deutlichen Ausdrucke. Die Abnahme der Affinität der Halogene zum Wasserstoff in der Reihenfolge Chlor, Brom, Jod äußert sich in der abnehmenden Bildungswärme der Halogenwasserstoffsäuren. Die Bildungswärme des Jodwasserstoffs ist sogar negativ, doch ist hierbei zu beachten, daß es sich hier um die Bildungswärme aus Wasserstoff und festem Jod handelt. Rechnet man die Zahl auf Joddampf um, berücksichtigt also die Sublimationswärme des festen Jodes, die pro Mol ($\text{J}_2 = 2 \cdot 127 \text{ g}$) nahe 15 000 cal. beträgt, so folgt für Jodwasserstoff die Bildungswärme + 1400 cal.

Das Beispiel des Stickoxyds NO lehrt, daß es aber auch Verbindungen gibt, die aus den Elementen unter starker Wärmeabsorption sich bilden. Wenn eine solche Verbindung, wie man es z. B. beim Acetylen (C_2H_2) beobachten kann, unter gewissen Bedingungen rasch in die Elemente zerfällt, so wird umgekehrt eine große Wärmemenge frei, die zur starken Erhitzung und Drucksteigerung führt. Ein solcher Vorgang kann dann ebenso explosiv wirken, wie z. B. die Bildung von Wasserdampf aus Knallgas.

Aus den thermochemischen Daten kann man sowohl die Maximaltemperaturen von Flammen, wie auch die Maximaltemperatur berechnen, die sich bei der Entzündung in einem geschlossenen Volumen, etwa in der Explosionskammer eines Gasmotors, herstellt; im ersteren Falle benötigt man außerdem noch der Kenntnis der spezifischen Wärme der Verbrennungsprodukte bei konstantem Drucke, im zweiten Falle bei konstantem Volumen.

7. Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit. Durch Temperatursteigerung wird ganz allgemein die chemische Reaktionsgeschwindigkeit stark vergrößert. Meistens genügt schon eine Erwärmung um 10° , um sie auf das Doppelte bis Dreifache zu bringen. Man kann dies auch so ausdrücken, daß die Koeffizienten k_1 und k_2 in Gleich. 4 S. 282 mit der Temperatur rasch anwachsen.

Knallgas verwandelt sich bei 500° langsam in Wasserdampf, bei 1500° geht die gegenseitige Einwirkung von Wasserstoff und Sauerstoff mit ungeheurer großer Geschwindigkeit vor sich, während sie bei Zimmertemperatur auf einen äußerst kleinen, unmeßbaren Betrag gesunken ist.

Es wird nun auch leicht verständlich, wie die durch den chemischen Umsatz entwickelte oder absorbierte Wärme auf seine Geschwindigkeit einwirken muß. Betrachten wir zunächst den Fall, daß die Reaktion in dem Sinne verläuft, welcher mit einer Entwicklung von Wärme verbunden ist; infolge des Fortschrittes der Reaktion erfolgt eine Temperaturerhöhung, welche ihre Geschwindigkeit vergrößert. Diese vermehrte Geschwindigkeit hat aber wiederum einen schnelleren Umsatz und demgemäß eine vermehrte Wärmeentwicklung zur Folge, welche ihrerseits wiederum auf den Umsatz fördernd zurückwirkt; man erkennt so, wie es unter geeigneten Umständen zu einem außerordentlich beschleunigten Reaktionsverlaufe kommen kann. Hieraus erklären sich die stürmischen Reaktionen; man wird stets finden, daß diese mit einer Wärmeentwicklung verknüpft sind.

Bei vielen Systemen, insbesondere häufig bei Gasgemischen, ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering oder überhaupt von keinem wahrnehmbaren Betrage; in diesem Falle vermag das soeben beschriebene Phänomen der gegenseitigen Beschleunigung von Reaktionsgeschwindigkeit und Wärmeentwicklung nicht zur Geltung zu gelangen, weil die minimale entwickelte Wärme zur Umgebung abgeleitet wird, bevor eine merkliche Temperaturerhöhung erfolgt ist. Dies ist z. B. der Fall beim Knallgase; eine gegenseitige Einwirkung und eine dementsprechende Wärmeentwicklung findet sicherlich zwischen Sauerstoff und Wasserstoff unter allen Umständen statt; aber weil jene bei gewöhnlicher Temperatur, wie schon oben auseinandergesetzt, mit der allergrößten Langsamkeit vor sich geht, kann diese keinen wahrnehmbaren Betrag erreichen, und demgemäß bleibt auch die Erhöhung der Temperatur des Knallgasgemisches über die der Umgebung unmeßbar klein. Anders wird es bei 530 bis 600° ; hier besitzt die Reaktionsgeschwindigkeit bereits eine genügende Größe, um zu einer lebhaften Wärmeentwicklung zu führen, welche die Vereinigung der beiden Gase außerordentlich beschleunigt, so daß eine Entflammung oder Verpuffung des Systems erfolgen kann.

Es ist nun aber keineswegs nötig, das ganze System auf eine Temperatur zu bringen, bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeit von hinreichendem Betrage ist, sondern es genügt zur Entzündung bereits eine lokale Erwärmung von gewisser Größe, wie sie etwa durch einen elektrischen Funken erzeugt wird. Betrachten wir der Einfachheit willen wieder ein homogenes System, etwa ein Knallgasgemisch, so wird in jedem Falle in dem Punkte, welcher auf eine

höhere Temperatur gebracht ist, die Einwirkung der beiden Gase schneller vor sich gehen und demgemäß die Temperatur des Punktes steigen. Es kann nun aber zweierlei passieren: entweder wird die entwickelte Wärme aus der Umgebung des Punktes rascher durch Strahlung und Leitung entfernt, als neue erzeugt, und dann findet nach kurzer Zeit ein Sinken der Temperatur statt, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit alsbald wieder auf eine minimale Größe fällt, oder aber die Wärmeentwicklung in dem betrachteten Punkte ist groß genug, um auch die Umgebung bis zu einer Temperatur heftiger Einwirkung zu erhitzen; dann wird sich mit der hohen Temperatur die rapide Einwirkung der Gase im ganzen Systeme verbreiten, und es findet eine Entflammung statt, die zu einer fast vollständigen Verbindung der reaktionsfähigen Gase des Systems führt. Die Temperatur, bis zu welcher ein Punkt des Systems erhitzt werden muß, um die Verpuffung einzuleiten, nennt man die „Entzündungstemperatur“; ihr Wert ist, wie aus dem Vorangegangenen ersichtlich, durch eine große Anzahl Faktoren bedingt, wie Reaktionswärme, thermische Leitfähigkeit und Diffusionsvermögen der Gase, Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur, und außerdem wird sie sich mit der Temperatur der Umgebung und dem Drucke des Systems ändern. Die Entzündungstemperatur ist somit ziemlich sekundärer Natur; keineswegs aber darf man sie, wie aus obigem klar ersichtlich, als die Temperatur ansprechen, wo die gegenseitige Einwirkung der Gase erst beginnt; dies wäre etwa ebenso verkehrt, wie wenn man die Siedetemperatur als den Punkt ansprechen wollte, wo die Verdampfung ihren Anfang nimmt. Die ganz entsprechenden Betrachtungen sind auch auf Explosionsvorgänge in heterogenen Systemen, wie die Entzündung des Schießpulvers u. dgl., zu übertragen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in dem Falle, in welchem mit dem Fortschreiten der Reaktion eine Absorption von Wärme, also eine Abkühlung verbunden ist; hier sinkt die Temperatur während des Reaktionsverlaufs, und der chemische Umsatz verlangsamt sich um so stärker, je schneller er anfänglich vor sich geht. Das Phänomen der von dem betreffenden Umsatze selber erzeugten Verlangsamung beobachtet man u. a. bei der Verdampfung, mit welchem Vorgange eine starke Absorption von Wärme verbunden ist; infolge der hierdurch erzeugten Abkühlung sinkt dann der Dampfdruck rapide. Der Umstand, daß Schießpulver ein explosiver Körper ist, feste Kohlensäure aber z. B. nicht, trotzdem beide einer gleichen Reaktion, nämlich Verwandlung in gasförmige Produkte fähig sind, erklärt sich eben daraus, daß die einmal eingeleitete Reaktion im ersten Fall infolge der heftigen Wärmeentwicklung sich schnell fortpflanzt und sich beschleunigt, im zweiten hingegen sich durch Abkühlung alsbald fast zum völligen Stillstande bringt.

Übrigens können auch Elemente einer Umwandlung unter starker Wärmeentwicklung fähig sein; so ist daher z. B. flüssiges Ozon ein heftiger Explosivstoff, weil die Umlagerung in gewöhnlichen Sauerstoff im Sinne der Gleichung $2 O_3 = 3 O_2$ rasch und unter starker Wärmeerzeugung sich abspielt, nachdem sie in einem Punkte durch irgend einen Umstand ausgelöst worden ist.

8. Anwendung des zweiten Wärmesatzes auf chemische Prozesse. Die Anwendung des zweiten Wärmesatzes bietet dem Verständnis erfahrungsgemäß erheblich größere Schwierigkeiten, als die des ersten, so daß es zu viel Raum einnehmen würde, falls hier eine vollständige Beweisführung erstrebt werden sollte; wir müssen uns mit der Mitteilung der wichtigsten Sätze auf diesem Gebiete begnügen.

Wenn wir irgend einen Prozeß isotherm und reversibel leiten, so kann dabei, vorausgesetzt, daß er sich ohne Zufuhr fremder Energie von selbst abspielt, eine gewisse maximale äußere Arbeit gewonnen werden. Handelt es sich um einen chemischen Prozeß, so ist diese maximale Arbeit offenbar das Maß der chemischen Affinität, und so liefert uns der zweite Wärmesatz eine Methode zur quantitativen Messung dieser Größen. Da letztere eindeutig bestimmt ist, so muß man immer zu demselben Werte gelangen, gleichgültig, in welcher Weise, ob z. B. durch isotherme Destillation, durch Elektrolyse, durch osmotische Prozesse oder sonst irgendwie die Reaktion isotherm und reversibel geleitet wird. Durch diese Betrachtungsweise sind zahlreiche Größen miteinander in Beziehung gesetzt worden, zwischen denen man einen Zusammenhang früher nie vermutet hatte.

Zwischen der thermochemisch gemessenen Wärmetönung U , der maximalen Arbeit A , ihrem Temperaturkoeffizienten $\frac{dA}{dT}$ und der absoluten Temperatur T findet folgende fundamentale Beziehung statt, die sämtliche Anwendungen des zweiten Wärmesatzes in sich enthält:

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \quad (5)$$

Wir wollen nunmehr dazu übergehen, die wichtigsten Anwendungen dieser Gleichung zu besprechen, und zwar zunächst auf Reaktionen, die zwischen lauter chemisch reinen festen oder flüssigen Stoffen sich abspielen; sodann wollen wir auf Vorgänge im Gasraum oder in verdünnter Lösung eingehen.

Die einfachste Reaktion der ersten Art ist die Umwandlung einer Modifikation in eine andere, z. B. von rhombischem in monosymmetrischen Schwefel. Bezeichnet p_1 den Dampfdruck der einen, p_2 den Dampfdruck der zweiten Modifikation, so beträgt die bei der Umwandlung zu gewinnende maximale Arbeit ($R = \text{Gaskonstante}$) $A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$.

Schneiden sich die beiden Dampfdruckkurven, was übrigens keineswegs immer der Fall zu sein braucht, so gibt es einen Temperaturpunkt, bei welchem die beiden Modifikationen miteinander im Gleichgewichte sich befinden. Bei dem oben erwähnten Beispiel liegt diese Temperatur bei $95,4^\circ$, und man beobachtet dementsprechend, daß unterhalb dieser sogenannten „Umwandlungstemperatur“ der monosymmetrische in den rhombischen, oberhalb der rhombische in den monosymmetrischen Schwefel sich umwandelt. Ob diese Umwandlung mit großer oder mit äußerst geringer Geschwindigkeit vor sich geht, darüber sagen die Gleichungen des zweiten Wärmesatzes, welche die Zeit ja

nicht enthalten, nichts aus. Die Erfahrung lehrt, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit bisweilen ziemlich groß ist, wie z. B. in dem Falle des Schwefels, in welchem sich die Umwandlungstemperatur daher auch scharf messen läßt; bisweilen aber überaus klein, wie bei Graphit und Diamant, in welchem Falle man experimentell eine Umwandlung des bei gewöhnlichen Temperaturen zweifellos weniger stabilen Graphits in Diamant nicht beobachten kann.

Als ein zweites Beispiel wollen wir etwa die Bildung festen Jodsilbers aus Silber und Jod betrachten. Bezeichnet π den Dampfdruck des festen Jodes bei der absoluten Temperatur T , p die Dissoziationsspannung des Jodsilbers bei der gleichen Temperatur, so findet man leicht für die Affinität zwischen Jod und Silber die Beziehung $A = RT \ln \frac{\pi}{p}$.

Es gibt aber gerade in diesem Falle noch einen zweiten Weg, um die Vereinigung von Jod und Silber isotherm und reversibel sich vollziehen zu lassen, indem man nämlich ein galvanisches Element aufbaut, dessen Elektrolyt Jodsilber als Bodenkörper enthält und dessen eine Elektrode durch einen Silberstab, dessen andere Elektrode durch ein von festem Jod umgebenes Platinblech gebildet wird. Die elektromotorische Kraft E dieses Elementes mißt direkt die Affinität zwischen Jod und Silber, und wir können (wobei natürlich beide Größen, nämlich einerseits die elektrische Arbeit, andererseits die Destillationsarbeit in gleichem Maße gemessen werden müssen) daher einfach setzen $E = A = RT \ln \frac{\pi}{p}$; diese letztere Gleichung liefert eine wichtige Methode zur Bestimmung der Wärmetönung; durch Vergleich mit der Formel (5) ergibt sich nämlich

$$E - U = T \frac{dE}{dT} \quad (6)$$

Die vorstehenden Betrachtungen zeigen zugleich die große Bedeutung, welche die elektrochemischen Prozesse für die Verwandtschaftslehre besitzen, und man ersieht auch ohne weitere Rechnung, daß erstens in einem reversiblen galvanischen Elemente die Richtung des von ihm gelieferten Stromes zugleich den Sinn abgibt, in welchem dem Gesetze von Faraday gemäß die chemischen Prozesse im Elemente sich abspielen, und in welcher Richtung daher die chemischen Verwandtschaftskräfte wirksam sind; zweitens ist ebenfalls von vornherein klar, daß die elektromotorische Kraft des Elementes mit der Stärke der chemischen Verwandtschaft wachsen muß. Allerdings ist die Zahl der chemischen Reaktionen, die zum stromliefernden Prozesse in einem galvanischen Elemente gemacht werden können, nicht sehr groß, so daß nur relativ wenige Reaktionen nach dieser Methode auf ihre Affinität hin untersucht werden können. —

Um auch auf in einem gasförmigen System sich abspielende Reaktionen den zweiten Wärmesatz anwenden zu können, war die Aufgabe zu lösen, die maximale Arbeit der Reaktion unter diesen Umständen zu messen. Es ergab sich, daß dies lediglich mit Hilfe der Gasgesetze möglich sei, und zwar erkennt man dieses am anschaulichsten, wenn wir folgende Versuchsanordnung ins Auge fassen. Um die Ideen zu fixieren, wollen wir etwa die Reaktion

$$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O},$$

d. h. die Bildung von Wasserdampf aus Wasserstoff und Sauerstoff betrachten. Gegeben seien zwei Reservoirs, die Wasserstoff und Sauerstoff je in der Konzentration (Mol pro Liter) C_1 und C_2 enthalten. Aus diesen beiden Reservoirs sollen zwei Mol Wasserstoff und ein Mol Sauerstoff entnommen und isotherm und reversibel zur Bildung von zwei Molen Wasserdampf, die einem Reservoir von Wasserdampf mit der Konzentration C_3 beizumengen seien. Als Zwischenkörper denken wir uns ein viertes Reservoir, in welchem sich das Gleichgewicht zwischen Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf hergestellt haben möge, und zwar mögen in diesem sogenannten „Gleichgewichtskasten“ die Konzentrationen c_1 , c_2 , c_3 an H_2 , O_2 , H_2O herrschen. Wir können uns nun vorstellen, daß wir fortlaufend kleine Mengen Wasserstoff und Sauerstoff in den Gleichgewichtskasten isotherm und reversibel transportieren und fortlaufend den gebildeten Wasserdampf, der zur Einstellung des Gleichgewichtes sich bilden möge — wobei wir die Bildungsgeschwindigkeit des Wasserdampfes uns nötigenfalls durch Katalysatoren beschleunigt denken können — aus dem Gleichgewichtskasten in das Wasserdampfreservoir befördern. Auf diesem Wege ist es möglich, die Reaktion in allen ihren Phasen isotherm und reversibel sich abspielen zu lassen; auf der anderen Seite können wir, indem wir beachten, daß ein Mol eines Gases, dessen Konzentration von C auf c sinkt, hierbei im Sinne der Gasgleichung $pv = RT$ die Arbeit $\int_c^C p dv = RT \ln \frac{C}{c}$ leistet, ohne weiteres die bei der beschriebenen Versuchsanordnung zu gewinnende Arbeit angeben: $A = RT (2 \ln \frac{C_1}{c_1} + \ln \frac{C_2}{c_2} - 2 \ln \frac{C_3}{c_3})$, oder umgeformt, unter Berücksichtigung der Gleichung (3) des Gesetzes der chemischen Massenwirkung auch

$$A = RT (\ln \frac{C_1^2 C_2}{C_3^2} - \ln K). \quad (7)$$

Aus dieser Gleichung können wir sofort ein sehr wichtiges Resultat ablesen. Wie eingangs dieses Paragraphen auseinandergesetzt, muß die maximale Arbeit, die ein chemischer Prozeß zu leisten vermag, von der Art und Weise, in welcher wir den Prozeß isotherm und reversibel sich abspielen lassen, unabhängig sein, und dies führt sofort zu der Folgerung, daß das Konzentrationsverhältnis der reagierenden Substanzen im Gleichgewichtskasten ohne Einfluß auf das Endresultat sein muß. Dies ist aber wiederum nur möglich, wenn eben bei konstant erhaltener Temperatur die Gleichung $K = \frac{c_1^2 c_2}{c_3^2}$ erfüllt ist; damit haben wir aber das Gesetz der chemischen Massenwirkung für den Fall eines homogenen gasförmigen Systems bewiesen, und es ist leicht zu sehen, wie sich dieser Beweis für beliebige Systeme verallgemeinern läßt.

Wenden wir schließlich die ganz allgemeine Gleichung (5) auf den soeben erhaltenen Ausdruck (7) für A an, so folgt sofort

$$U = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}; \quad (8)$$

dies ist die sogenannte „Gleichung der Reaktionsisochore“, die wohl die wichtigste Anwendung des zweiten Wärmesatzes auf chemische Prozesse darstellt.

Diese Gleichung läßt sich ohne weiteres auch auf den Fall übertragen, daß beliebige feste Stoffe am Gleichgewicht partizipieren; ferner erlaubt die Bemerkung, daß auch für den osmotischen Druck von in verdünnter Lösung befindlichen Substanzen die Gasgesetze gelten, sofort ihre Anwendung auf Lösungen. In allen Fällen ist aber zu beachten, daß der Gleichung (7) und somit auch (8) die Gültigkeit der Gasgesetze zugrunde gelegt wurde und daß daher bei der Anwendung auf stark komprimierte Gase oder konzentrierte Lösungen den Abweichungen von den Gasgesetzen Rechnung getragen werden müßte.

Qualitativ entnehmen wir der Gleichung (8) das wichtige Resultat, daß durch Temperaturerhöhung ein chemisches Gleichgewicht sich in dem Sinne verschiebt, in welchem die Reaktion mit Wärmeabsorption verbunden ist, analog übrigens, wie durch Drucksteigerung sich ein chemisches Gleichgewicht in dem Sinne verschiebt, in welchem die Reaktion unter Volumabnahme sich abspielt.

Um die Gleichung der Reaktionsisochore auf spezielle Fälle anwenden zu können, muß man sie integrieren; dabei ist streng genommen zu beachten, daß die Wärmeentwicklung U eine Temperaturfunktion ist. Nach dem Kirchhoffschen Satze, der sich aus dem ersten Wärmesatze leicht ableiten läßt, kann man den Einfluß der Temperatur auf die Wärmeentwicklung berechnen, wenn man die spezifischen Wärmen sämtlicher reagierender Stoffe kennt. Da aber die Atomwärmen häufig nahe additiv sind, so ergibt sich in der Regel nur eine relativ kleine Veränderlichkeit der Wärmeentwicklung mit der Temperatur, und wenn man sich außerdem auf ein kleines Temperaturintervall beschränkt, so kann man in Gleichung (8) die Größe U als annähernd konstant behandeln, und man findet dann leicht durch Integration

$$U = \frac{4.571 (\log K_2 - \log K_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}, \quad (9)$$

worin K_1 und K_2 die bei den Temperaturen T_1 und T_2 gemessenen Gleichgewichtskoeffizienten bedeuten.

Anwendungen der Gleichungen (8) bzw. (9) gibt es in sehr großer Anzahl; wenn man z. B. die Dissoziation des Wasserdampfes, der Kohlensäure usw. bei einer einzigen Temperatur bestimmt hat, so kann man aus der bekannten Bildungswärme der betreffenden Verbindung die Dissoziation bei allen Temperaturen berechnen, und zwar läßt sich die Rechnung streng durchführen, wenn man außerdem die spezifischen Wärmen der reagierenden Stoffe in dem betreffenden Temperaturintervall kennt. Man hat ferner z. B. gefunden, daß aus Luft sich Stickoxyd im Sinne der Gleichung $N_2 + O_2 = 2 NO$ bei $T = 2000^\circ$ zu etwa 0,6% bildet; aus der bekannten (negativen) Bildungswärme dieser Verbindung läßt sich dann mittels der Gleichung der Reaktionsisochore ableiten, daß sich um so mehr Stickoxyd im Gleichgewicht bilden muß, je höher die Temperatur ist, daß mit anderen Worten die Stabilität endothermischer Verbindungen (z. B. auch von Ozon, Wasserstoffsperoxyd, Acetylen) mit der Temperatur zunimmt. Die so gewonnenen Gesichtspunkte sind natürlich auch

für die technische Gewinnung der betreffenden Substanzen, also z. B. auch für die Darstellung von Salpetersäure aus Luft, von Bedeutung.

Um auch einige Beispiele der Anwendung von Gleichung (8) auf heterogene Systeme zu nennen, so kann man aus der Änderung des Dissoziationsdruckes von Calciumkarbonat mit der Temperatur die Verbindungswärme zwischen Calciumoxyd und Kohlendioxyd berechnen; bestimmt man die Dissoziationsspannung des festen Salmiaks bei zwei Temperaturen, so ergibt sich daraus die Bildungswärme dieser Substanz aus Ammoniak und Chlorwasserstoff.

Sehr fruchtbar erwies sich die Gleichung der Reaktionsisochore auch in ihrer Anwendung auf Lösungen, in denen Gleichgewichte sich noch viel zahlreicher bestimmen ließen, als bei Gasen. Besonders interessant und originell war hier die Berechnung der Änderung der elektrolytischen Dissoziation reinen Wassers mit der Temperatur aus der Neutralisationswärme starker Säuren mit starken Basen, die dann als Kriterium für die wahre Leitfähigkeit ganz reinen Wassers benutzt werden konnte. Aus der Änderung der Löslichkeit fester Stoffe mit der Temperatur läßt sich die Lösungswärme berechnen usw.

Der Vollständigkeit wegen sei noch erwähnt, daß sich die Verschiebung des Gleichgewichtes z. B. in Lösungen mit dem Drucke p aus der Gleichung $\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{V_0}{RT}$ berechnen läßt, worin V_0 die Volumzunahme bedeutet, die sich bei der Verschiebung des Gleichgewichtes um ein Mol herstellt.

9. Wärme und chemische Energie. Es lag zunächst nahe, in der bei einer Reaktion entwickelten Wärme das Maß der von den chemischen Kräften geleisteten Arbeit und somit zugleich das Maß der chemischen Affinität zu erblicken; diese Auffassung wurde zuerst von Julius Thomsen (1854) geäußert, aber bald von ihm aufgegeben, von dem zweiten großen Thermochemiker Berthelot hingegen 1867 wieder aufgenommen und lange Zeit mit großer Zähigkeit aufrecht erhalten. Die Thermodynamik lehrt jedoch, wie im vorangehenden Paragraphen gezeigt wurde, daß nicht die Wärmeentwicklung U , sondern die maximale Arbeit A das Maß der chemischen Affinität ist und daß daher die chemischen Reaktionen nicht in dem Sinne verlaufen, in welchem die maximale Wärme entwickelt wird, wie es das von Berthelot aufgestellte Prinzip fordern würde, sondern in dem Sinne, in welchem bei isothermem und reversiblen Verlauf die maximale Arbeit geleistet werden würde, wie es der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie verlangt.

Nun kann man zwar aus Gleichung (5) U berechnen, wenn man A als Funktion der Temperatur kennt: $U = A - T \frac{dA}{dT}$; man kann aber nicht umgekehrt A berechnen, wenn man U als Funktion der Temperatur kennt. Es rührt dies eben daher, daß in der Fundamentalgleichung (5) die maximale Arbeit A in der Form ihrer Derivierten $\frac{dA}{dT}$ vorkommt und daß durch Integration daher notwendig eine zunächst unbekannte Integrationskonstante auftritt. Da man

Neuer
Wärmesatz.

über den Wert dieser Integrationskonstante a priori gar nichts aussagen kann, so führt der zweite Wärmesatz zu keiner Beziehung zwischen A und U.

Unter diesen Umständen mußte es auffällig erscheinen, daß die Erfahrung trotzdem einen engen Zusammenhang zwischen beiden Größen fast zweifellos macht; denn wenn auch das Prinzip von Berthelot in vielen Fällen versagte, so stimmte es im großen und ganzen doch zu gut, als daß es sich hier um einen mehr zufälligen Parallelismus hätte handeln können. Dadurch entstand der Gedanke, daß die beiden vorhandenen Wärmesätze noch nicht völlig den Zusammenhang zwischen den beiden thermodynamischen Funktionen liefern, sondern daß noch weitere Gesetzmäßigkeiten vorhanden sein müßten.

Zur Erkenntnis dieser neuen Beziehung zwischen A und U kann man durch folgende molekulartheoretische Betrachtung gelangen, die allerdings nicht den Weg angibt, auf welchem sie gefunden wurde.

Viele Versuche der neueren Zeit haben gelehrt, daß die spezifische Wärme fester und flüssiger (amorpher) Körper bei tiefen Temperaturen verschwindend klein wird, daß also im Sinne der kinetischen Theorie die Bewegung der Atome nicht erst beim absoluten Nullpunkt, sondern bereits oberhalb desselben aufhört. Wir haben daher zu schließen, daß nicht nur beim absoluten Nullpunkt selber, wie bereits aus Gleichung (5), wenigstens mit sehr großer Wahrscheinlichkeit, hervorgeht, sondern auch unmittelbar oberhalb desselben Affinität und Wärmeentwicklung einander gleich gesetzt werden können. Dies führt aber zu der neuen Beziehung $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dU}{dT}$ (für $T = 0$), die wir mit Berücksichtigung der Gleichung (5) auch schreiben können

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dU}{dT} = 0 \quad (\text{für } T = 0). \quad (10)$$

Man kann die vorstehenden Gleichungen am besten graphisch sich dadurch veranschaulichen, daß man sagt, die Kurven für A und U müssen sich beim absoluten Nullpunkt tangieren; so erkennt man zugleich die Möglichkeit, die Affinität lediglich aus der Wärmetönung zu berechnen und so das Problem zu lösen, dessen Klarstellung Berthelots Prinzip vergeblich zu liefern suchte. Wir brauchen nämlich nur, wenn etwa U bei Zimmertemperatur durch kalorimetrische Messungen ermittelt ist und wenn man den Verlauf der spezifischen Wärme aller reagierender Stoffe bis zu sehr tiefen Temperaturen kennt, die Kurve für U bis zu möglichst tiefen Temperaturen auszuziehen; dies wird dadurch erleichtert, daß im Sinne der Gleichungen (10) die Kurve in ihrem letzten Ende parallel der Temperaturachse verlaufen muß. Man kann vom absoluten Nullpunkt ausgehend dann aber ohne weiteres auch die Kurve der maximalen Arbeit A (oder der chemischen Affinität) zeichnen, weil auch diese Kurve in ihrem ersten Anfang parallel der Temperaturachse verlaufen und zugleich in diesem Gebiete mit der U-Kurve zusammenfallen muß. Dann aber ist es möglich, auch die Kurve für A vollkommen auszuziehen, indem man die Gleichung (5) in der Form $\frac{dA}{dT} = \frac{A-U}{T}$ verwendet und so an jeder Stelle die Richtung dieser Kurve berechnet. Damit sind wir denn aber über den Verlauf

der chemischen Affinität in der Abhängigkeit von der Temperatur vollkommen orientiert.

Als Beispiel betrachten wir etwa die bereits oben besprochene Reaktion: Bildung des Jodsilbers aus den Elementen. Hier ließ sich nach mehreren Methoden die Bildungswärme exakt ermitteln; die chemische Affinität wurde durch Messungen der elektromotorischen Kraft bestimmt, und die spezifischen Wärmen ließen sich bis zu sehr tiefen Temperaturen messen und durch eine einfache Formel wiedergeben. So war es möglich, die erwähnten beiden Kurven vollständig zu zeichnen, und es zeigte sich in der Tat, daß sich innerhalb der Versuchsfehler die chemische Affinität aus den thermischen Daten, Bildungswärmen und spezifischen Wärmen ermitteln ließ. Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Ergebnisse, aus denen klar hervorgeht, daß sich die Kurven für A und U im Sinne des neuen Wärmesatzes bei sehr tiefen Temperaturen tangieren:

T	U	A	A·U
0	15166	15166	0
20	15153	15173	20
40	15136	15201	65
60	15124	15235	111
100	15114	15313	194
180	15101	15477	376
260	15084	15650	566
300	15074	15732	658

Die Gleichungen (10) gelten nur für feste und flüssige Stoffe, nicht für Gase, deren spezifische Wärme auch bei den tiefsten Temperaturen im Sinne der kinetischen Theorie endliche und sogar beträchtliche Werte besitzen muß; trotzdem läßt sich mit Hilfe des neuen Wärmesatzes auch das Gleichgewicht in Gasen berechnen, indem man den gesättigten Dampf, der mit den betreffenden festen oder flüssigen Stoffen im Gleichgewicht sich befindet, in Rechnung zieht; man kommt so zu dem Ergebnis, daß man auch das Gleichgewicht in gasförmigen Systemen aus den betreffenden thermischen Daten ableiten kann, wenn man für jede Molekulgattung einen Punkt der Sublimationskurve oder, allgemeiner gesprochen, einen Gleichgewichtswert kennt, bei dem die betreffende Molekulgattung aus einem beliebigen festen System in den Gaszustand übergeht.

Mit Hilfe des neuen Wärmesatzes haben sich u. a. zahlreiche Gleichgewichte und Affinitäten berechnen lassen, die sich wegen zu kleiner Reaktionsgeschwindigkeiten experimentell nicht untersuchen ließen, so auch z. B. die unter 8 besprochene Umwandlung von Graphit in Diamant; die Maßbeziehungen zwischen Wärme und chemischer Kraft scheinen nunmehr weitgehend aufgeklärt.

Literatur.

Die wichtigsten deutschen Zeitschriften auf dem hier behandelten Gebiete sind: Zeitschrift für physikalische Chemie, Leipzig, W. Engelmann; Zeitschrift für Elektrochemie (Organ der Deutschen Bunsengesellschaft), Halle a. S., Knapp; Zeitschrift für anorganische Chemie, Leopold Voß, Leipzig und Hamburg.

Die Zahl der Lehrbücher, die Verwandtschaftslehre und physikalische Chemie behandeln, ist sehr groß; erwähnt seien:

OSTWALD, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, II. Bd., Teil 2. Verwandtschaftslehre, Leipzig, W. Engelmann.

W. NERNST, Theoretische Chemie, Stuttgart, 7. Auflage. Enke, 1913.

W. HERZ, Leitfaden der theoretischen Chemie, Stuttgart, Enke 1912.

Von Monographien seien hervorgehoben:

M. PLANCK, Vorlesungen über Thermodynamik, Leipzig, Veit & Co., 1911.

BAKHUIS ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1911.

F. HABER, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, München und Berlin, R. Oldenbourg, 1905.

F. POLLITZER, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem, Stuttgart, Enke, 1912.

Von speziellen Zusammenstellungen thermochemischer Messungen seien außer dem erwähnten Werke von W. OSTWALD noch genannt:

JULIUS THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Leipzig, J. A. Barth, 1883.

M. BERTHELOT, Thermochemie, Paris, Gauthier-Villars et fils, 1897.

III. TEIL.

PHOTOCHEMIE.

VON R. LUTHER.

Vorgeschichte der heutigen photochemischen Probleme (bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts). Die Erkenntnis, daß zwischen dem Licht und chemischen Vorgängen eine Beziehung besteht, ist uralte. Die Tatsache des Ausbleichens von Farbstoffen unter dem Einfluß des Lichtes, die Tatsache der Bildung gewisser Farbstoffe unter dem Einfluß des Lichtes dürfte so alt wie die wissenschaftliche Beobachtung überhaupt sein. Die Formulierung bestimmter Beziehungen zwischen den auf das Licht sich beziehenden optischen Erscheinungen zu den chemischen nahm an Reichhaltigkeit zu in dem Maße, wie die beiden Disziplinen, die Optik und die Chemie, ihrerseits Ordnung in sich schafften.

Erschwert wurde die Ausbildung der Grenzwissenschaft der Photochemie, die sich mit dem Zusammenhang der optischen und chemischen Erscheinungen befaßt, einmal durch den Umstand, daß ihre beiden Mutterdisziplinen, die Optik und die Chemie, im Laufe der Zeit in ihren Lehren wiederholt außerordentlich tiefgehende Umwälzungen erlitten haben, und zum andern durch den Umstand, daß ein spezieller Zweig der angewandten Photochemie, die Photographie, seit ihrer Entdeckung durch Daguerre und Niepce de Saint Victor im Jahre 1839 für lange Zeit einen großen Teil der öffentlichen Aufmerksamkeit und wissenschaftlichen Arbeit auf sich konzentrieren sollte.

Späte Entwicklung der Photochemie.

An der Hand der Entwicklung der Photochemie und ihrer beiden Mutterdisziplinen werden wir am ehesten die Geschichte der einzelnen Probleme der Photochemie bis auf unsere heutige Zeit erkennen und verstehen können.

Altertum und Mittelalter trugen wenig positive, optische und photochemische Tatsachen zusammen. Erst das 17. Jahrhundert ist reich an Fortschritten, insbesondere auf optischem Gebiete. Der Nachweis, daß das Licht sich mit endlicher Geschwindigkeit fortpflanzt, die Zerlegung des weißen Lichtes durch Newton in die Spektralfarben, die Theorien über die Natur des Lichtes von Newton und Huygens, ferner auf chemischem Gebiet die Entdeckung einer Reihe photochemischer Erscheinungen, die Entdeckung der Herstellung von Leuchtsteinen durch Casciorolo, Balduin und Kunkel, die Entdeckung der Grundlage der Photographie, der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze durch J. H. Schulze (1687) — alles dieses sollte vorläufig unfruchtbares, später aber zu großer Wichtigkeit gelangendes Material für die Photochemie sein.

Schulze: Lichtempfindlichkeit der Silbersalze.

18. Jahrhundert. Das 18. Jahrhundert zeigt schon in vielen Hinsichten wesentliche Fortschritte. Durch Lambert (1760) wird die Photometrie entwickelt und ausgearbeitet, von verschiedenen Forschern, Beccarius (1757), Scheele (1777), wird die Lichtempfindlichkeit des Silberchlorids studiert, wobei Scheele auch die verschiedene Wirkung von rotem und violetterem Licht auf Chlorsilber findet. Er schneidet bei diesen Untersuchungen zwei bis in die Neuzeit wiederholt behandelte Probleme an: die Natur des im Licht aus Chlorsilber entstehenden geschwärzten Produktes, das Scheele für Silber hält, und die Frage, ob die Wirkung von Licht und Wärme identisch sind, was er verneint. Er entdeckt auch das Chlor, dessen Lichtempfindlichkeit bald darauf beobachtet wird und bis in die Neuzeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen ist.

Scheele: Zwei moderne photochemische Probleme. 1) Natur des im Licht geschwärzten Silberchlorids; 2) Vergleich der Wirkungen von Licht und Wärme.

Berthollet: Lichtempfindlichkeit von Chlorwasser und von Farbstoffen.

Saussure: Chemische Wirkung und Lichtstärke.

Gasbilanz in der grünen Pflanze.

Erste Hälfte des 19. Jahrhunderts.

Ritter: Ultraviolett.

Gay Lussac und Thenard: Chlorwasserstoffbildung durch Licht.

Davy: Phosgen.

Seebeck: Farbenwiedergabe durch Chlorsilber.

Auch Berthollet (1786) befaßte sich mit zahlreichen photochemischen Problemen; er ist der erste, der im Gegensatz zu Scheele die Ansicht aussprach, daß im Licht Silberchlorid nicht zu metallischem Silber, sondern zu etwas anderem verändert wird. Er ist auch der erste, der die Zerlegung, also die Veränderung von Chlorwasser im Licht studiert. Ferner erkannte er deutlich, daß beim Bleichen der Farbstoffe im Licht Sauerstoff absorbiert wird.

Um 1790 baut dann Saussure als erster ein chemisches Photometer, bei dem er sich der Zersetzung von Chlorwasser in Salzsäure und Sauerstoff bedient. Er benützte hierbei die von ihm in groben Zügen bestätigte Annahme, daß die Zersetzung des Chlorwassers um so rascher stattfindet, je intensiver das Licht ist. Er hat damit als erster eine quantitative Beziehung in der Photochemie, wenn auch angenähert, ausgesprochen. Saussure war es auch, der, gestützt auf die Arbeiten von Priestley (1779) und vor allem Senebier (1782) unter Anwendung der erst kurz zuvor ausgearbeiteten gasometrischen Methoden den Gasumsatz in der grünen Pflanze unter dem Einfluß von Licht quantitativ und richtig aufklärt.

Im Anfang des 19. Jahrhunderts wird von Ritter im Jahre 1801 auf photochemischen Wege — Veränderung des Chlorsilbers im Licht — die Existenz der ultravioletten Strahlen entdeckt. 1809 beobachteten Gay-Lussac und Thenard die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Licht — eine Reaktion, die bis in die neueste Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war. In

weiterem Verfolg ihrer Arbeiten schließen sie sich im Gegensatz zu Scheele und Berthollet der Ansicht Rumfords (1790) an, daß sich Licht und Wärme in ihren Wirkungen nicht grundsätzlich unterscheiden. 1812 stellt Davy durch Belichten eines Gemenges von Kohlenoxyd und Chlor Phosgen her, das seinen Namen dem Umstande verdankt, daß es lange ein nur auf photochemischem Wege herstellbarer Stoff war. Es werden auch sonst zahlreiche neue photochemische Einzelbeobachtungen gemacht, unter anderem die Farbenwiedergabe durch Chlorsilber gefunden (Seebeck 1810), und ein Zeichen, wie sehr die Photochemie im Vordergrund des Interesses stand, ist die Tatsache, daß im Jahre 1806 die Akademie der Wissenschaften in St. Petersburg eine Preisaufgabe ausschrieb, bei der es sich im wesentlichen um Fassung und Klassifizierung photochemischer Erscheinungen handelte.

Die verschiedenen, für die damalige Zeit schwierig unter einen Gesichtspunkt zu bringenden Erscheinungen bei der kürzlich entdeckten Elektrolyse wurden von Grotthuss (1806) zu einer für lange Zeit abschließenden Theorie zusammengefaßt. Demselben Forscher verdanken wir aber auch auf photochemischem Gebiete eine Menge allerwichtigster Beziehungen. 1812 untersuchte er die Farbe des elektrischen Funkens in verschiedenen Gasen und stellte eine Verschiedenheit fest. In gewissem Sinne müssen wir in diesen Versuchen die Vorläufer der Spektralanalyse sehen. Später, 1815, untersuchte er eingehend nach allen Richtungen die Erscheinungen der Phosphoreszenz. Das Hauptinteresse aber konzentrierte sich auf die Arbeit aus dem Jahre 1819 über die chemische Wirkung des Lichtes. In dieser Arbeit stellt er den Satz auf, daß das Licht vorzugsweise Oxydations- und Reduktionsvorgänge beeinflussen kann, und bringt dies in Zusammenhang mit einer von ihm in vagen Zügen vermuteten Beziehung zwischen elektrischen und optischen Erscheinungen, eine Vermutung, die sich viel später als zahlenmäßig und experimentell faßbar erwiesen hat. Viel wichtiger aber ist die Tatsache, daß er als erster (1819) klar erkennt, daß zwischen der Farbe des wirksamen Lichtes und der Farbe des lichtempfindlichen Gemenges eine Beziehung bestehen muß. Nur solche Strahlen können nach seiner Ansicht chemisch wirksam sein, die bei dem Eindringen einen „Widerstand“ erleiden, also absorbiert werden; und da die Absorption, d. h. Auslöschung bestimmter Spektralfarben die Farbe eines Stoffes bedingt, so ergibt sich für ihn das viel später zu Wichtigkeit gelangte Gesetz, daß die Farbe des wirksamen Lichtes gegensätzlich sein muß zu der Farbe des lichtempfindlichen Gemenges; ferner der Satz, daß Licht von der gleichen Farbe, wie das lichtempfindliche Gemenge, dessen Farbe schont.

Grotthuss:
Photochemisches
Absorptions-
gesetz.

In den nächsten Jahrzehnten kann die Photochemie keine wesentlichen Fortschritte verzeichnen — wengleich zahlreiche photochemische Spezialreaktionen gefunden werden —, da auf den beiden Muttergebieten, der Optik und der Chemie, eine außerordentlich rege umwälzende Tätigkeit stattfindet. Die Entdeckung der Isomerie und Substitution, der Kampf um die chemische Natur der Säuren und um die Berzeliussche dualistische Theorie, die rasche Entwicklung der organischen Chemie beschäftigen vollauf die Chemiker.

Auf optischem Gebiete ergeben die Arbeiten von Biot und Arago über die Drehung, von Young über die Interferenz des Lichtes einen definitiven Sieg der Undulationstheorie, und zwar nicht in dem ursprünglichen Sinne Huygens', sondern in dem Sinne, daß Schwingungen senkrecht zu der Fortpflanzung des Lichtes erfolgen.

Im Jahre 1839 findet Ed. Becquerel der Ältere in seinem elektrochemischen Aktinometer die Möglichkeit, Licht zur Erzeugung von elektrischer Energie zu verwenden und gleichzeitig die Lichtstärke auf elektrischem Wege zu messen.

Becquerel: Elek-
trochemisches
Aktinometer.

In dasselbe Jahr 1839 fällt dann die Erfindung der Photographie, einer Kunst, die für lange Zeit die Aufmerksamkeit von anderen photochemischen Problemen ablenkt. Näheres siehe Bd. 13.

Photographie.

Energieprinzip. Das Jahr 1842 ist für die gesamte Naturforschung von allergrößter Bedeutung, da in diesem Jahre zum erstenmale von Robert Julius Mayer das Gesetz der Konstanz der Energie klar ausgesprochen wurde. 1843 veröffentlicht Joule seine fundamentalen Versuche zu diesem Gesetz, 1847 faßt Helmholtz die Beziehungen in streng mathematische Formen.

Faraday: Magnetische Drehung der Polarisations-ebene. 1846 entdeckte Faraday, ausgehend von bestimmten Vorstellungen über die Beziehungen zwischen elektromagnetischen und optischen Erscheinungen, zum erstenmale einen direkten Beweis derartiger Beziehungen. Er stellte fest, daß ein magnetisches Feld die Polarisations-ebene des Lichtes zu drehen vermag, und zwar in Abhängigkeit von der Natur des durchstrahlten Mediums. Schon früher hatte ja Grotthuss vage Vorstellungen von derartigen Beziehungen; bei Faraday sehen wir zum erstenmal einen direkten Nachweis dieser Beziehungen. Gekrönt sollten diese Beziehungen erst später durch Maxwell werden, der eine geschlossene elektromagnetische Theorie des Lichtes gab (1862), die durch spätere Versuche von Hertz ihre experimentelle Stütze fand.

Pasteur: Kristallform und Drehung der Polarisations-ebene. Im Jahre 1848 veröffentlichte Pasteur seine fundamentalen Arbeiten über die Beziehungen zwischen Kristallform und Drehung der Polarisations-ebene. Er weist auf die chemische Verschiedenheit der optischen Isomeren hin und gibt dabei das erste Beispiel einer Beziehung zwischen chemischen und optischen Eigenschaften.

Wittwer: Erster Versuch einer quantitativen Formulierung photochemischer Vorgänge. Im Jahre 1855 nimmt Wittwer die Arbeiten von Saussure wieder auf und versucht die quantitativen Gesetze der photochemischen Zersetzung des Chlorwasserstoffs im Licht festzustellen. Von Wichtigkeit ist die Arbeit auch insofern, als hier zum erstenmal das Zeitgesetz des Ablaufes photochemischer Reaktionen versuchsweise in eine geschlossene mathematische Formel gebracht wird.

Wie später Bunsen und Roscoe nachwiesen, litten die Arbeiten von Wittwer an mancherlei experimentellen Fehlern; trotzdem ist dieser erste Versuch der Formulierung für die spätere Photochemie von größter Wichtigkeit.

Gladstone und Dale: Beziehungen zwischen chemischen und optischen Eigenschaften. 1858 finden wir einen zweiten Versuch, optische Eigenschaften mit den chemischen in Beziehung zu setzen, in den Arbeiten von Gladstone und Dale, in denen zum erstenmale in umfassender Weise der Nachweis erbracht wird, daß sowohl die Farbe wie die Lichtbrechung in Beziehung zu den chemischen Eigenschaften stehen.

Kirchhoff und Bunsen: Spektralanalyse. Photochemie um die Mitte des 19. Jahrhunderts. Im Jahre 1859 entdeckten Kirchhoff und Bunsen die Spektralanalyse, d. h. die eindeutige Beziehung zwischen Wellenlänge (d. h. Farbe) des emittierten Lichtes und der Natur der in eine nichtleuchtende Flamme hineingebrachten Substanz.

Bald darauf, 1860—1866, wurden durch die Arbeiten von Hittorf und Plücker ähnliche Beziehungen bei dem Leuchten verdünnter Gase unter dem Einfluß elektrischer Erregung festgestellt. Es bedeutet dies eine quantitative Vertiefung der bereits von Grotthuss in groben Zügen festgestellten Beziehung

zwischen der Farbe des elektrischen Funkens in den verschiedenen Gasen und der Natur der Gase selbst.

Entwicklung der Strahlungstheorie. In zwei für die Photochemie gleich wichtigen Richtungen sollte die Entdeckung von Kirchhoff und Bunsen, speziell das Zusammenfallen der leuchtenden Spektrallinien der Dämpfe mit den schwarzen, sogenannten Fraunhoferschen Linien des Sonnenspektrums, reiche Früchte tragen. Während Bunsen in erster Linie die chemische Seite der Angelegenheit in weitestem Maße sich zu nutze machte, auf Grund des Vorhandenseins noch unbekannter Linien auf die Existenz unbekannter Elemente schloß und diese auffand, versuchte Kirchhoff die Wechselbeziehungen zwischen den leuchtenden Linien der Metaldämpfe und den ihnen entsprechenden Fraunhoferschen Linien des Sonnenspektrums in allgemeiner Weise in Zusammenhang zu bringen. Ihm kam zu Hilfe, daß kurz vorher den Bemühungen von William Thomson (1849) und Clausius (1850) gelungen war, das allgemeine Energieprinzip (Mayer, Joule, Helmholtz) mit den Überlegungen von Carnot (1824) über die Gesetze der Umwandlung der Wärmeenergie in Arbeit in einwandfreier Weise in Zusammenhang zu bringen.

Theorie der spektralen Umkehrerscheinungen. Ausbau der Strahlungstheorie.

Kirchhoff und für gewisse spezielle Probleme bald darauf Clausius übertrugen die neu erkannten Beziehungen auf die Erscheinungen der Strahlung und konnten für die gegenseitige Umwandlung von Strahlung und Wärme Beziehungen von weitgehendster Gültigkeit und allergrößter Bedeutung feststellen. Diese Beziehungen trugen insbesondere in der allerneuesten Zeit reiche Früchte, nachdem von Boltzmann die Analogie zwischen Ausbreitung der Strahlung und der Ausdehnung von Gasen mathematisch formuliert und in ihren Konsequenzen durchgearbeitet war, und nachdem W. Wien (1896) und später Planck (1900) auf diesen Fundamenten die allgemeinen Gesetze der Strahlung formulieren konnten. Durch Versuche, die insbesondere von Lummer und Pringsheim gemacht wurden (1902), konnten diese Gesetze als allgemein gültige Naturgesetze festgestellt werden.

1862 stellte Maxwell seine berühmte elektromagnetische Theorie des Lichtes auf, die in Fortführung der Gedanken Faradays (1846) streng mathematisch die Beziehungen zwischen Elektrik und Optik formulierte. In chemischer Richtung waren seine Versuche insofern von Wichtigkeit, als eine Beziehung zwischen den Dielektrizitätskonstanten und dem Lichtbrechungsvermögen verschiedener Stoffe festgestellt wurde, die ja ihrerseits mit der chemischen Natur im engsten Zusammenhang stehen.

Elektromagnetische Theorie des Lichtes.

Experimentell begründet wurde die Maxwellsche Theorie durch Hertz (1885), der den Nachweis erbrachte, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Erregungen dieselbe ist wie die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes, ferner aber auch durch die Arbeiten von O. Wiener (1895), der direkt stehende Lichtwellen erzeugen und den Nachweis erbringen konnte, daß die chemischen Umwandlungen von der „elektrischen Komponente“ der Lichtschwingungen herrühren.

Bunsen und Roscoes photochemische Untersuchungen.

Abhängigkeit der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit von Lichtstärke und Zusammensetzung.

Das Jahr 1862 ist auch für die eigentliche Photochemie von allergrößter Bedeutung durch die Arbeiten von Bunsen und Roscoe über die Gesetze der chemischen Lichtwirkungen, in denen sie sich die Aufgabe stellen, ohne vorgefaßte Meinung, nur auf Versuche sich stützend, die quantitativen Gesetze der chemischen Lichtwirkungen festzustellen. Da in dieser Arbeit eine ganze Anzahl photochemischer Probleme zusammengefaßt werden, dagegen andere Fragen wieder aufgeworfen werden, die bis in die neueste Zeit Gegenstand von Untersuchungen sind, so müssen wir schon hier kurz auf den Inhalt dieser klassischen Untersuchungen eingehen: Auf der Suche nach einer geeigneten lichtempfindlichen Reaktion verwerfen sie zunächst auf Grund von Kontrollversuchen die von Saussure und von Wittwer gewählte Zersetzung des Chlorwasserstoffs im Licht und wählen als geeignete Reaktion die von Gay-Lussac und Thenard entdeckte Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zu Salzsäuredampf unter dem Einfluß des Lichtes. Mit einem Aufwand an genialer Experimentierkunst und unter Erfindung ganzer Reihen von Hilfsmitteln, die sich später im Laboratorium erhalten haben (leitende Kohle im Bunsenelement, das Bunsenelement selbst, der Bunsenbrenner, gasanalytische Methoden), und unter stetiger sorgfältiger experimenteller Kontrolle der gemachten Annahmen führen sie ihre Untersuchungen durch. Besonders stellen sie die Abhängigkeit der Vereinigungsgeschwindigkeit von der Lichtstärke und der Dicke der bestrahlten Schicht fest, sie finden den hemmenden Einfluß von geringen Spuren von Sauerstoff, sie stellen fest, daß die photochemische Wirksamkeit der Strahlung denselben Gesetzen folgt (Reflexion, Brechung) wie die optische, und sie finden endlich zwei Erscheinungen, die später noch lange die Aufmerksamkeit der Photochemiker auf sich lenken: einmal die Tatsache, daß ein lichtempfindliches Gemenge von Chlor und Wasserstoff beim Belichten nicht sofort die maximale Vereinigungsgeschwindigkeit aufweisen, sondern daß während einer „Induktionsperiode“ die Vereinigungsgeschwindigkeit bis zum Maximum wächst. Im Dunkeln während der „Deduktionsperiode“ (wie sie Wildermann später nannte) verliert allmählich das vorbelichtete Gemenge seine Fähigkeit, sich im Licht mit maximaler Geschwindigkeit zu vereinigen. Da Bunsen und Roscoe eine ähnliche Induktion und Deduktion auch bei einigen anderen photochemischen Reaktionen finden, so glauben sie in ihr ein allgemeines Charakteristikum photochemischer Vorgänge überhaupt sehen zu dürfen. Diese Angelegenheit hat, wie erwähnt, zu außerordentlich zahlreichen Untersuchungen Veranlassung gegeben, die das Problem wohl weitgehend aufgeklärt, aber noch keineswegs vollständig gelöst haben.

Die andere Erscheinung, die Bunsen und Roscoe aus ihren Versuchen schließen zu dürfen glauben, ist die Behauptung, daß ein in Reaktion begriffenes Gemenge von Chlor und Wasserstoff infolge der Reaktion stärker Licht absorbiert als die beiden Gase für sich. Sie nehmen daher eine besondere, sich zur üblichen hinzu addierende „photochemische Extinktion“ des Lichtes an.

Die Weiterführung der Arbeiten Bunsen und Roscoes in der Neuzeit wird weiter unten ausführlich besprochen werden.

Beziehung optischer und chemischer Eigenschaften. Im Jahre 1874 wird von van't Hoff, fußend auf die Arbeiten von Pasteur und die Beziehungen zwischen Kristallsymmetrie und Drehung der Polarisationssebene, fußend gleichzeitig auf die von Kekulé aufgestellte Theorie der konstanten Vierwertigkeit des Kohlenstoffes, eine Formulierung aller dieser Beziehungen gefunden, die für die Photochemie und für die Chemie von gleicher Wichtigkeit sind. Indem van't Hoff der Isomerie der sogenannten optischen Antipoden, z. B. der linksdrehenden und rechtsdrehenden Weinsäure, durch Strukturformeln Rechnung zu tragen versuchte, kommt er zu dem Resultat, daß diese Isomerie nur dadurch schematisch zum Ausdruck gebracht werden kann, daß man eine räumlich verschiedene Lagerung der Atome im Molekül annimmt. Hierzu mußte er ferner annehmen, daß die vier Kekulé'schen Valenzen des Kohlenstoffes nicht in einer Ebene, sondern räumlich symmetrisch verteilt, also wie die Ecken eines Tetraeders sind. Hiernach müssen die beiden optischen Antipoden als spiegelsymmetrische Gebilde aufgefaßt werden, die zueinander in derselben Beziehung stehen wie eine Linksschraube und eine Rechtsschraube. In allen Fällen, wo diese Symmetrie nicht in Frage kommt, also im chemischen Verhalten allen möglichen optisch inaktiven Stoffen gegenüber, werden sich die beiden optischen Isomeren vollkommen gleich verhalten. Bei Reaktionen mit ebenfalls optisch aktiven Stoffen muß dagegen eine Verschiedenheit im Verhalten eintreten.

Van't Hoff:
Asymmetri-
sches Kohlen-
stoffatom.

Mit dieser Schraubensymmetrie parallel muß auch eine Symmetrie gegenüber der Fortpflanzung polarisierten Lichtes bestehen: Wenn das eine Isomere die Ebene links dreht, muß das andere optische Isomere die Polarisationssebene nach rechts drehen. Der restlose Beweis dieses Zusammenhanges mußte dadurch erbracht werden, daß man einerseits bei allen optisch drehenden Stoffen die Existenz eines „asymmetrischen“ Kohlenstoffatoms nachwies, und daß man umgekehrt nachwies, daß überall da, wo aus chemischen Gründen ein unsymmetrisches Kohlenstoffatom angenommen werden mußte, auch optische Drehung vorhanden war. Dieses Problem kann zurzeit als restlos aufgearbeitet betrachtet werden. Die anfänglichen scheinbaren Ausnahmen ließen sich alle erklären, teils durch Vorhandensein von Bindungen zwischen den beiden optischen Antipoden (sogenannte Razaemverbindungen), teils durch Vorhandensein von mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen, deren Wirkung sich gegenseitig paralyisierte, teils durch einen zu geringen Grad von Asymmetrie, der die resultierende Drehung nur außerordentlich klein werden ließ.

Für die organische Chemie hat natürlich diese Erweiterung der Strukturformel eine große Bedeutung gehabt, die insbesondere in der Chemie der Zuckerarten voll zur Geltung gekommen ist. Auf optisch-chemischem Gebiete dagegen ist man über einige allgemeine Ansätze nicht hinausgekommen. Man hat versucht, den Grad der Unsymmetrie mathematisch zu formulieren und mit der Stärke der Drehung in Beziehung zu setzen. (Gouy.) Zwar hat sich ein allgemeines Parallelgehen dieser beiden Größen ergeben, nicht aber eine streng formulierte zahlenmäßige Beziehung.

Lichtbrechung
und Zusammen-
setzung.

Auch auf dem Gebiete der Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der chemischen Zusammensetzung bauen sich unsere heutigen Kenntnisse auf der Ausarbeitung der Gedanken der früheren Forscher, speziell Glastone und Dale, auf. Als wesentlicher Fortschritt muß bezeichnet werden, daß es im Jahre 1880 dem dänischen Forscher Lorenz und dem holländischen Forscher Lorentz gelang, eine Beziehung zu finden, die für jeden Stoff unabhängig von Temperatur und Aggregatzustand charakteristisch ist.

Lorenz-Lorentz-
sche Formel.

Da es bekannt war, daß der Brechungsindex, d. h. das Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im Vakuum und der zu prüfenden Substanz, stark mit der Temperatur und der Dichte sich ändert, so mußte entweder ein normaler Vergleichszustand festgelegt werden, oder eine Formel gesucht werden, die von diesen Nebenumständen frei ist. Gladstone und Dale benutzten eine Formel, nach welcher der Überschuß des Brechungsexponenten über 1, dividiert durch die Dichte der Substanz, also $\frac{n-1}{d}$ für diese Substanz charakteristisch ist. Lorenz und Lorentz wiesen nach, daß auf Grund der Schwingungstheorie des Lichtes eine Größe $\frac{1}{d} \cdot \frac{n^2-1}{n^2+2}$ noch unabhängiger für eine gegebene Substanz von den Versuchsbedingungen sein müsse. In der Tat hat diese Formel sich im allgemeinen besser bewährt bei sehr großen Unterschieden der Dichte, während für kleine Unterschiede der Dichte die Gladstonesche Formel vollkommen ausreicht. Während die Lorenz-Lorentzsche Formel beim Vergleich des Dampfzustandes und flüssigen Zustandes die gleichen Werte ergibt, zeigt die alte Formel merkbare Verschiedenheiten. Die Lorenz-Lorentzsche Formel, die trotz ihrer größeren Kompliziertheit jetzt allgemein angewandt wird, ergibt auch eine interessante Beziehung zu den Zustandseigenschaften, wie sie in der van der Waalsschen Theorie der übereinstimmenden Zustände zum Ausdruck kommt. Auf Seite 274 sahen wir, daß die Dielektrizitätskonstante im Sinne der Clausius-Mossottischen Theorie im Zusammenhang stehen müsse mit dem von den Molekülen selbst eingenommenen Raum, und da dieser mit dem kritischen Volumen in Beziehung steht, so ergab sich eine Beziehung der Dielektrizitätskonstante zum kritischen Volumen.

Ergebnisse von
Landolt und
Brühl.

Nach der elektromagnetischen Lichttheorie ist andererseits die Dielektrizitätskonstante proportional dem Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes, und durch diese Beziehung wird also der Brechungsexponent in Beziehung gesetzt zu dem Volumen der Moleküle selbst. Wir sahen Seite 271, daß das Volumen der Moleküle in groben Zügen sich additiv aus den Volumina der einzelnen Atome zusammensetzen läßt, und werden deshalb auch für die Lorenz-Lorentzsche „Molekularrefraktion“ eine ähnliche Additivität erwarten dürfen. Hier wie dort wird aber die verschiedene Art der Bindung, wie sie in den Konstitutionsformeln zum Ausdruck kommt, sich störend über das einfache Gesetz der Additivität darüberlagern. Dies ist tatsächlich das Ergebnis, das aus den Arbeiten von Landolt (1864) und insbesondere von Brühl (seit 1880) folgt. Das Ergebnis dieser Arbeiten ist folgendes: Jedem Atom wird eine bestimmte Atomrefraktion zugeschrieben, aus deren Summe

sich die Molekularrefraktion der Verbindung ergibt. Im Sinne der konstitutiven Beeinflussung muß allerdings dem Sauerstoff je nach der Art der Bindung eine verschiedene Atomrefraktion zugeschrieben werden. Es muß auch für jede doppelte oder dreifache Bindung ein besonderer Summand addiert werden.

Noch stärker von der Konstitution beeinflusst ist die in groben Zügen wiederum additive Beziehung, die zwischen der Änderung der Molekularrefraktion mit der Farbe des untersuchten Lichtes — der sogenannten Molekulardispersion — und der Konstitutionsformel besteht. Es ist klar, daß derartige experimentell an wohldefinierten Verbindungen gefundene Beziehungen von außerordentlicher Wichtigkeit bei der Untersuchung der Konstitution noch unbekannter Verbindungen sein können. Es ist aber auch klar und von den Versuchen bestätigt, daß, je komplizierter eine Verbindung ist, um so mehr die konstitutiven Einflüsse die einfachen Beziehungen verdecken.

Dispersion.

In ähnlicher Weise haben sich unsere Kenntnisse der Beziehung zwischen Farbe und chemische Zusammensetzung entwickelt. Da jedoch die neuesten Forschungen weitgehend von den inzwischen entwickelten Anschauungen über die Natur der chemischen Bindung und der Strahlung Gebrauch machen, so muß erst die Entwicklung der Optik in dieser Richtung kurz besprochen werden.

Farbe und chemische Zusammensetzung.

Durch die Entdeckung zuerst der Röntgenstrahlen, dann der Becquerelstrahlen, des Radiums, der radioaktiven Umwandlungen, durch die Auffindung neuer Beziehungen bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit der Gase hat sich in der neuesten Zeit eine weitgehende Umgestaltung unserer Vorstellungen über die Natur des Lichtes und über die Struktur der Stoffe ausgebildet. Es hat sich herausgestellt, daß die Elektrizität eine ähnliche atomare Struktur hat, wie sie die Atomhypothese für die Materie annahm. Die kleinsten für sich bestehenden Elektrizitätsmengen werden Elektronen genannt, und ganz verschiedenartige Messungen auf den verschiedensten optischen und elektrischen Gebieten haben die übereinstimmenden Zahlen für die Ladung und die Masse der Elektronen geliefert. Es hat sich hierbei herausgestellt, daß, während die negativen Elektronen, unabhängig von ihrer Herkunft, stets die gleiche Ladung und Masse haben, die positiven Elektronen viel schwerer als die negativen Elektronen sind und von Stoff zu Stoff verschiedene Masse besitzen. Weitere Spekulationen über die Struktur der positiven Elektronen haben es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit glaubhaft gemacht, daß diese wiederum aus einem Aggregat von verschiedenen geladenen Urelektronen bestehen. Es ist gelungen, durch Entziehung von positiven und negativen Elektronen einige Elemente ineinander umzuwandeln und so den alten Begriff des Elementes zu erschüttern.

Elektronentheorie und ihre Beziehung zur Chemie.

Für die Photochemie haben diese neueren Betrachtungen in vieler Hinsicht eine anschauliche Vorstellung ergeben über die Art der Bindung der Atome untereinander und über die Wechselbeziehungen zwischen dieser Art der Bindung und der Einwirkung auffallender Lichtstrahlen. Wenngleich diese neueren Anschauungen noch keineswegs überall zu quantitativen Ergebnissen geführt haben, so bilden sie doch wegen ihrer Anschaulichkeit ein wertvolles Hilfsmaterial zur Klärung.

Nach dieser Vorstellung werden die Bindungen zwischen den eigentlichen mit Masse behafteten positiven Elektronen des Moleküls durch elektrische Felder bewirkt, die durch die negativen Elektronen vermittelt werden. Das ganze Molekül, das aus einem System von positiven und negativen Elektronen besteht, befindet sich stationär im Gleichgewicht, indem sich die anziehenden elektrischen Kräfte und die durch Rotation und Zusammenstoß bewirkten auseinanderstrebenden Kräfte das Gleichgewicht halten.

Wie eine an einem elastischen Gummifaden aufgehängte Kugel Schwingungen ausführen kann, so werden auch die Elektronen, positive wie negative, um ihre Gleichgewichtslage Schwingungen ausführen können. Die Frequenz dieser Schwingungen wird abhängig sein von der Stärke der zurücktreibenden Kraft und von der Masse des Elektrons: je fester die elektrische Bindung ist, je leichter das Elektron, um so rascher werden die Schwingungen sein. In jedem Molekül wird man zwei Gruppen von Schwingungen unterscheiden können, einmal die raschen Schwingungen der leichten negativen Elektronen — diese liegen im allgemeinen im sichtbaren Spektrum und im Ultraviolett — und die weit langsameren Schwingungen der weit schwereren positiven Elektronen. Durch die periodisch wechselnde Kraft des Lichtes werden diese Elektronen in Schwingungen versetzt werden können, und da die Stärke des elektrischen Feldes zwischen den Elektronen im engen Zusammenhang steht mit dem, was wir mit Stärke der chemischen Bindung bezeichnen können, so ergibt sich augenscheinlich eine weitgehende Beziehung zwischen dem Verhalten einer Elektronenbindung chemischen Agenzien gegenüber einerseits, und dem Licht gegenüber andererseits.

Theorie der
Dispersion.

Einen ersten Triumph feierte diese Theorie, deren Anfänge auf Sellmayer (1871) und Helmholtz (1875) zurückgehen, bei der Lösung der Aufgabe, die Änderung des Brechungsexponenten mit der Wellenlänge die „Dispersion“ zahlenmäßig auszudrücken. Unter der Annahme, daß eine oder einige Eigenschwingungsperioden im Ultrarot, einige andere Schwingungsperioden im Ultraviolett liegen, gelang es dieser Theorie, die insbesondere von Ketteler und Drude weiter ausgearbeitet wurde, den Zusammenhang der Brechungsexponenten mit der Schwingungszahl des einfallenden Lichtes — die sogenannte Dispersion — zahlenmäßig festzustellen. Es gelang auch umgekehrt, aus der Dispersion bis dahin noch nicht gemessene Eigenschwingungsperioden zu berechnen.

Absorption.

Die Eigenschwingungsperioden eines Elektrons geben sich dem Licht gegenüber dadurch kund, daß, wenn das einfallende Licht die gleiche Periode hat wie das Elektron, infolge der Resonanz die Schwingungen der Elektronen sehr stark ausgebildet und dementsprechend sehr stark bei den Zusammenstößen der Moleküle in Körperwärme umgewandelt werden. Dies bedeutet, daß Licht von derselben Schwingungszahl wie die Eigenschwingung des Elektrons besonders stark in Wärme umgewandelt wird, d. h. verschluckt, absorbiert wird.

Eigenperiode
und chemische
Stabilität.

Im Sinne dieser Auffassung wird man im allgemeinen erwarten dürfen, daß, je stärker im chemischen Sinne eine Bindung zwischen zwei Molekülen ist, um

so rascher die Eigenschwingungen der sie verknüpfenden Elektronen sein werden, daß also die starke Lichtabsorption weit im Ultraviolett liegen wird. In der Tat haben alle Verbindungen, die durch starke Affinitäten zusammengehalten werden, ihren Absorptionsstreifen weit im Ultraviolett.

Je schwächer eine Bindung ist, je leichter sie unter dem Einfluß verschiedener Agenzien, Wärme oder chemischer Reaktionen, spaltbar ist, um so schwächer wird die Elektronenbindung sein, um so weiter wird auch das Absorptionsgebiet dieser Bindung nach den langsameren Schwingungen, also dem sichtbaren Lichte zu, sich verschieben. Im Sinne dieser Auffassung hat jede Bindung ihr eigenes Absorptionsgebiet.

Alle Umstände, welche die chemische Veränderlichkeit vergrößern und die Lockerung einer elektrischen Bindung begünstigen, werden in dem Sinne wirken, daß das Absorptionsgebiet aus dem Ultraviolett nach Violett, dann nach Rot zu sich verschiebt. Hieraus ergibt sich ganz grob schon die lange bekannte und wohl zuerst von Nietzki hervorgehobene Tatsache, daß die einfachsten für das Auge farbigen Verbindungen der organischen Chemie ihr Absorptionsgebiet im Ultraviolett und Violett haben, also gelbgrün bis gelb erscheinen. In dem Maße nun, wie durch Einführung neuer Gruppen der Farbstoff immer komplizierter und komplizierter wird, und er auch im allgemeinen immer zersetzlicher und zersetzlicher wird, verschiebt sich das Absorptionsband aus dem violetten Gebiet der gelben Farbstoffe in das blaue Spektralgebiet der roten Farbstoffe, dann nach Grün bei den Purpurfarbstoffen, nach Gelb bei den violetten Farbstoffen, endlich nach Rot bei den blaugrünen Farbstoffen.

Die Regel, die sich also herausgestellt hat, ist folgendermaßen zu formulieren (Witt 1876, Krüß 1885, Schütze 1892, Hartley 1879): Damit eine organische Verbindung gefärbt ist, d. h. im sichtbaren Spektrum absorbiert, muß sie einerseits bereits eine so weit gelockerte Bindung — meist handelt es sich um chemisch labile „Doppelbindungen“ — enthalten, daß das Absorptionsgebiet in das benachbarte Ultraviolett gedrungen ist (eine sogenannte chromophore Gruppe), dann aber Gruppen enthalten, durch welche eine weitere Lockerung der Bindung bewirkt wird, und durch die in der beschriebenen Weise der Absorptionsstreifen weiter in das sichtbare Gebiet hineingerückt wird. Diese Gruppen bezeichnet man als bathochrome Gruppen. Nur wenige Gruppen bewirken umgekehrt eine Verschiebung des Absorptionsstreifens von Rot nach Violett — sogenannte hypsochrome Gruppen —, wohl aber wird das durch Addition von Wasserstoff bewirkt, da hierbei die Doppelbindung gesprengt, und die chromophore Gruppe vernichtet wird.

Wenngleich in dieser Weise mannigfache Beziehungen erkennbar sind, so sind wir zurzeit noch weit entfernt von einer vollständigen Beherrschung des Gebietes. Die Gründe hierfür liegen auf der Hand. Es ist in jedem Molekül eine ganze Anzahl von Bindungen und damit von Eigenschwingungen vorhanden, deren Wirkungen sich in komplizierter Weise übereinander lagern. Neben der Lage der Absorptionsgebiete kommt dann selbstverständlich auch

Theorie der
Farbstoffe von
Witt und
Schütze.

Chromophore
Gruppen.

Hypso- und
bathochrome
Gruppen.

noch die Stärke der Absorption hinzu, und auch diese kann mannigfache Abstufungen haben.

Konstanz der
Farbe.

Eine für die Chemie immerhin außerordentlich wichtige quantitative Beziehung haben die Messungen der letzten Jahre ergeben (Hantzsch 1906). Es hat sich, an einem großen Material geprüft, der Satz aufstellen lassen, daß jedem chemischen Individuum eine ganz bestimmte Farbe zukommt. Dem entsprechend zeigen z. B. sogenannte gesättigte chemische Verbindungen, die keine überschüssigen Affinitäten mehr besitzen und daher gelöst mit dem Lösungsmittel keine Verbindungen bilden, die von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden wären, in den verschiedensten Lösungsmitteln die gleiche Farbe. Jede Farbänderung, die beim Lösen ein und desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln oder beim Verdünnen auftritt, ist danach ein Zeichen dafür, daß irgend eine chemische Änderung stattgefunden hat.

Beersches Ab-
sorptionsgesetz.

Eine zweite für die Photochemie außerordentlich wichtige Beziehung, die mit der vorigen in Beziehung steht, ist ebenfalls in der letzten Zeit experimentell begründet worden: das sogenannte Beersche Absorptionsgesetz. Nach diesem Gesetz (Beer 1852) sollte die Lichtabsorption quantitativ nur abhängig sein von dem Produkt von Konzentration mal durchstrahlter Schichtdicke, d. h. von der durchstrahlten Menge. Auch hier haben die neueren Forschungen gezeigt, daß dieses Gesetz nur da gilt, wo beim Verdünnen keine merkliche Bindungsänderung eintritt (Hantzsch 1906).

Emissions-
spektren.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse auf dem Gebiete einer anderen Beziehung zwischen Farbe und chemischer Natur: auf dem Gebiete der Emission farbigen Lichtes durch glühende Dämpfe. Anknüpfend an die klassischen Untersuchungen von Kirchhoff und Bunsen erweiterten zahlreiche Forscher die Kenntnisse auf diesem Gebiete. Mit der Vervollkommnung der Hilfsmittel, insbesondere mit der Anwendung der Photographie, stieg die Zahl der bekannten emittierten Linien eines Elementes sehr stark. Die Lage der Linien bezüglich der Wellenlänge erwies sich als außerordentlich konstant, es konnten große Atlanten der Spektren zusammengestellt werden, aber es schien nahezu unmöglich, Ordnung in die Mannigfaltigkeit dieser Linien hineinzubringen. Zwar gab es viele Andeutungen, daß bestimmte Gruppen von Linien in einem inneren Zusammenhang stehen und zu bestimmten „Serien“ gehören, jedoch war der quantitative Zusammenhang noch nicht formuliert.

Gesetzmäßig-
keit der
Linienspektren.
Balmersche
Formel.

Einen außerordentlichen Fortschritt bedeutete es, als der Schweizer Forscher Balmer im Jahre 1885 zum erstenmal eine einfache Formel fand, welche die Wellenlängen der verschiedenen Wasserstofflinien einer der Wasserstoffserien zusammenfaßte. Diese Formel erwies sich als „genau“, d. h. die Abweichungen von der mathematischen Formel liegen innerhalb der experimentellen Fehler.

Kayser und
Runge.

Durch eine von Rydberg erweiterte Balmersche Formel ist es dann Kayser und Runge (1888) im Laufe der Jahre gelungen, die Linienspektren der meisten Elemente in Serien aufzulösen, deren einzelne Glieder sich nach der erweiterten Balmerschen Formel genau quantitativ bezüglich der Wellenlänge formulieren lassen.

Auch zwischen den Konstanten der erweiterten Balmer'schen Formel und der chemischen Natur der zu vergleichenden Elemente sowie zwischen den Konstanten der einzelnen Serien eines Elementes ergaben sich weitgehende Beziehungen. Es ist hier nicht der Ort, auf diese Beziehungen näher einzugehen, da die Spektroskopie im Abschnitt Physik ausführlich behandelt wird. Erwähnt sei nur, daß die hier erwähnte Theorie ihre Probe bestanden hat.

Es ist Runge und Precht (1904) gelungen, durch rein spektrometrische Messungen das damals noch unbekannte Atomgewicht des Radiums, also eine rein chemische Konstante, mit ziemlicher Annäherung vorauszuberechnen.

Beziehungen
zum Atom-
gewicht.

Wenngleich wir auch hier also uns zurzeit in einem Stadium befinden, wo die ersten genauen quantitativen Beziehungen reiche Früchte für die Zukunft versprechen, so sind wir auch hier zurzeit doch noch weit entfernt, einen tieferen Einblick in den Zusammenhang dieser quantitativen Beziehungen mit anderen Beziehungen gewonnen zu haben. Die allgemeine Theorie der spektralen Gesetzmäßigkeit ist trotz mancher sehr wertvollen Andeutungen noch eine Sache der Zukunft.

In diesem Zusammenhange sei nur erwähnt, daß die ganze Frage der Entstehung der Spektren noch in vielen Hinsichten ungeklärt ist. Zahlreiche Forscher glauben, daß es sich hierbei um reine Glüherscheinungen handelt, bewirkt durch die hohe Temperatur der glühenden Dämpfe; andere wieder führen mit Recht eine ganze Anzahl von Gründen dafür an, daß es sich hier nicht um reine Temperaturstrahlung handelt, sondern daß die Strahlung durch chemische Vorgänge bedingt ist. So sei z. B. nur angeführt, daß die wohlbekanntesten Spektren der Alkalimetalle, z. B. die gelben Natriumlinien, wie sie beim Hineinbringen von Natriumsalz in die Bunsenflamme leicht zu erhalten sind, verschwindet, sobald man aus der Flamme jede Spur Sauerstoff ausschließt: in einer Flamme von Wasserstoff, die in Chlor verbrennt, gibt keines der Alkalimetalle seine charakteristischen Linien (Fredenhagen).

Entstehung der
Emissions-
spektren.

Daß chemische Vorgänge sogar bei niedrigerer Temperatur Leuchterscheinungen bewirken können (sogenannte Chemoluminiszenz), ist durch zahlreiche Versuche bestätigt worden. Insbesondere bei der Oxydation von Aldehyden und deren Derivaten können sehr prächtige Leuchterscheinungen beobachtet werden. Ob hierbei, wie die Theorie es erwarten läßt, eine Beziehung zwischen der Farbe der verschwindenden Stoffe besteht, muß die Zukunft lehren (Trautz 1908). Ebenso ist es eine Frage der Zukunft, ob die sogenannten Fluoreszenzerscheinungen, d. h. die Erscheinung, daß gewisse Stoffe beim Bestrahlen mit Licht ihrerseits nach allen Seiten Licht aussenden, chemischer Natur sind oder nicht. Jede Theorie der Resonanzerscheinungen der Lichtabsorption lehrt, daß die durch Licht erregten Elektronenschwingungen ihrerseits Ausgangspunkte für nach allen Seiten sich verbreitendes Licht der gleichen Wellenlänge sein müssen. In der Tat ist eine derartige reine Resonanzfluoreszenz kürzlich in sehr schöner Weise experimentell realisiert worden (Wood 1908): Quecksilberdampf strahlt beim Belichten mit einer bestimmten ultravioletten Wellenlänge, die der Eigenschwingung des Quecksilberdampfes entspricht, seinerseits das ultraviolette

Chemolumi-
niszenz.

Fluoreszenz.

Licht nach allen Seiten aus. Hier handelt es sich um eine reine Resonanz, ohne daß plausible Gründe für irgendwelche chemische Änderung in dem aus vereinzelt Atomen bestehenden Quecksilberdampf angenommen werden könnten.

Bei der Fluoreszenz der zahlreichen organischen Verbindungen dagegen ist die Farbe des ausgestrahlten Lichtes regelmäßig eine andere als die des absorbierten. Die Tatsache, daß die Fluoreszenz offensichtlich an das Vorhandensein bestimmter Atomgruppen — der Fluorophore — sowie an eine bestimmte Struktur des Moleküls gebunden ist (R. Meyer 1897), die Tatsache ferner, daß durch geeignete Hilfsmittel die Ausstrahlung des Lichtes so verzögert werden kann, daß sie auch nach Abstellen des erregenden Lichtes in Gestalt von Nachleuchten, der „Phosphoreszenz“ auftritt, spricht für eine chemische Änderung.

Auch bei den lange nachleuchtenden festen Lösungen von Schwermetallsulfiden in Erdalkalisulfiden — den sogenannten Phosphoren — wäre es dann naheliegend, eine chemische Veränderung unter dem Einfluß des Lichtes anzunehmen. In der Tat sprechen auch andere Erfahrungen für diese Auffassung. Dem gegenüber sprechen andere Erfahrungen über gewisse einfache Beziehungen zwischen den Wellenlängen des erregenden Lichtes und des ausgestrahlten Lichtes für eine rein physikalische Natur des Phänomens. Auch hier muß die Zukunft die Antwort bringen.

Eine Hypothese über die Natur der photochemischen Vorgänge.

Neuere Untersuchungen über photochemische Vorgänge. Für derartige hier angenommene chemische Änderungen unter dem Einfluß des Lichtes ergibt ebenfalls die neuere Auffassung über die Art der Bindung der Atome untereinander weitgehende Hinweise. Wenngleich diese Hinweise wohl nur versuchsweise zu einer Theorie ausgearbeitet worden sind, so lohnt es sich doch, sie hier kurz zu erwähnen, weil sie jedenfalls in Zukunft berufen sein werden, eine wichtige Rolle in der Photochemie zu spielen.

Nach dieser Auffassung tritt chemische Änderung unter dem Einfluß des Lichtes dann ein, wenn infolge der Resonanz die Elektronen in so heftige Schwingungen geraten, daß ein negatives Elektron abgespalten wird. Der übrigbleibende Rest ist dann reaktionsfähig geworden und kann mannigfache Änderungen erleiden.

Wir sahen bereits, daß die Eigenschwingungszahl einer Bindung, resp. des Elektrons, um so größer ist, d. h. um so weiter im ultravioletten Licht liegt, je fester diese Bindung ist. Es wird also auch eine um so größere Energiemenge dazu gehören, um ein negatives Elektron aus dem Molekularverbande zu lösen, je weiter das Absorptionsgebiet im Ultraviolett liegt.

Nach der neueren Theorie von Planck und Einstein (1908) ist die hierzu erforderliche Energie direkt proportional der Schwingungszahl, und zwar soll der Proportionalitätsfaktor unabhängig von der sonstigen speziellen Art der Bindung sein. Man wird andererseits annehmen müssen, daß die zur Abtrennung eines Elektrons erforderliche Energie um so leichter beim Einstrahlen von Licht von diesem wird aufgenommen werden können, je weniger die Energie

des Elektrons durch Zusammenstoß mit anderen Molekülen sich in Körperwärme verwandelt.

Diese zuletzt angedeuteten Beziehungen können theoretisch in Zusammenhang gebracht werden mit der „Gestalt“ des Absorptionsstreifens, d. h. mit der Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge in unmittelbarer Umgebung der Eigenschwingungsperiode. Trägt man die Absorption über die Wellenlänge graphisch auf, so gibt die so entstehende „Absorptionskurve“ die „Gestalt“ des Absorptionsstreifens, die an die eines Berges erinnert. Eine theoretische Betrachtung macht es wahrscheinlich, daß die Umwandlung der eingestrahnten Lichtenergie in Körperwärme um so geringer ist, die vom Licht erregter Schwingungen des Elektrons um so heftiger sind, je höher und steiler die Absorptionskurve ist und umgekehrt. Je steiler und höher also die Absorptionskurve ist, je heftiger die durch Licht erregten Elektronenschwingungen sind, um so leichter werden Elektronen durch Licht abgespalten werden, und chemische Veränderungen möglich sein, um so eher wird mithin der Stoff lichtempfindlich sein.

Auch dieses Gebiet, die Beziehung der Lichtempfindlichkeit zu der Gestalt des Absorptionsstreifens, ist ein Zukunftsprogramm. Denn sowohl die experimentellen Hilfsmittel zur Erforschung der Absorptionsstreifen, wie die Theorie des Lichtes und der Lichtabsorption, sowie die Theorie der chemischen Bindungen sind gerade in unseren Tagen in so lebhafter Entwicklung begriffen, daß Beziehungen wohl erst zu erwarten sind, wenn sich die Sachlage auf all diesen zusammengehörigen Gebieten einigermaßen geklärt hat. Nicht zu vergessen ist, daß es sich bei den meisten bisherigen theoretischen Forschungen immer um wesentlich vereinfachte Annahmen: ein einziger Absorptionsstreifen, eine einfache chemische Reaktion, gehandelt hat. In Wirklichkeit aber sind im allgemeinen so viele Absorptionsstreifen vorhanden wie Bindungen, und es ist sicher, daß die photochemischen Vorgänge im allgemeinen komplizierter sind, als man geneigt ist anzunehmen.

Und so ist denn zum großen Teil unsere heutige photochemische Forschung damit beschäftigt, ganz im Sinne Bunsens und Roscoes rein experimentell zunächst das Tatsächliche bei photochemischen Reaktionen herauszulösen, um der zukünftigen Theorie ein gesichertes Versuchsmaterial zur Verfügung stellen zu können. Insofern schließen sich die meisten experimentell photochemischen Arbeiten unserer Zeit auch inhaltlich mehr oder weniger direkt an die früheren Untersuchungen, insbesondere an die klassischen Arbeiten von Bunsen und Roscoe an, und die Probleme, die zu lösen sind, sind die gleichen wie früher. Wir wollen sie im folgenden im einzelnen besprechen.

Die für die ganze Theorie der photochemischen Erscheinungen wichtige Frage, ob neben der gewöhnlichen Absorption des Lichtes, die den üblichen Absorptionsgesetzen folgt, noch eine besondere, durch die Reaktion bedingte photochemische Absorption einhergeht, wurde von Bunsen und Roscoe auf Grund nicht einmal ganz widerspruchsfreier Versuche bejaht. Spätere sorgfältige Versuche an demselben Gemenge von Chapman und Burgess (1896) ergaben wohl definitiv, wenigstens für diesen Fall, ein negatives Resultat. Bis

Experimentelle
Aufgaben der
heutigen Photo-
chemie.

Photochemische
Extinktion.

auf weitere Versuche müssen wir daher annehmen, daß ein im Licht reagierendes Gemenge genau ebenso das Licht absorbiert, wie sich aus der Absorption der getrennten Bestandteile berechnen ließe.

Geringe Temperaturempfindlichkeit photochemischer Vorgänge nach Goldberg.

Eine andere von Bunsen und Roscoe gelegentlich betonte Eigentümlichkeit hat sich in der Folge als außerordentlich charakteristisches Merkmal aller photochemischen Reaktionen erwiesen. Bunsen und Roscoe bemerkten, daß die Temperatur einen geringen Einfluß auf die Verbindungsgeschwindigkeit von Chlor und Wasserstoff im Lichte zeigt. In der Folge häuften sich bei anderen photochemischen Reaktionen ähnliche Beobachtungen, so daß im Jahre 1906 Goldberg auf Grund eines reichhaltigen Versuchsmaterials den Satz aufstellen konnte, daß sämtliche photochemischen Reaktionen einen kleinen Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit haben. Dieser Satz ist um so bemerkenswerter, als für nicht photochemische Reaktionen — wir wollen sie in der Folge kurz als Dunkelreaktionen bezeichnen — van't Hoff (1887) schon früher ebenfalls ein allgemeines Gesetz aufgestellt hatte, nach welchem die Reaktionsgeschwindigkeit für je 10° Temperatursteigerung um je 150—200% zunimmt.

Nach der Goldbergschen Zusammenstellung beträgt die Geschwindigkeitszunahme photochemischer Reaktionen für je 10° Temperaturzunahme nur etwa 10%. Als besonders bemerkenswert mag gleich hier erwähnt werden, daß in den wenigen Fällen, wo ein und dieselbe Reaktion im Dunkeln und im Licht untersucht worden ist, die Dunkelreaktion einen großen, die Lichtreaktion einen kleinen Temperaturkoeffizienten hatte.

Induktion, Deduktion.

Einen sehr großen Teil der experimentellen Arbeit widmeten Bunsen und Roscoe der bereits Seite 306 erwähnten Induktion und Deduktion, einer Erscheinung, die offenbar die Auffindung einfacher Beziehungen bezüglich des zeitlichen Verlaufes stört. Da bereits in ihren Arbeiten diese Induktions- und Deduktionserscheinung in vielen Hinsichten einen etwas regellosen Charakter hat, so hat gerade diese Erscheinung zu einer großen Menge zum Teil mit außerordentlichem Aufwand von experimenteller Geschicklichkeit ausgeführter Arbeiten Veranlassung gegeben.

Zunächst stellte Pringsheim (1887) fest, daß eine andere, schon von Draper (1843) beobachtete Erscheinung in irgend einem Zusammenhang mit der Induktion und Deduktion stehen müsse. Draper hatte beobachtet, daß bei plötzlicher Belichtung von Chlor und Wasserstoff eine plötzliche, vorübergehende Volumenzunahme des Gemenges eintritt, die nach Versuchen von Pringsheim nicht einfach durch die Lichtabsorption und die damit verbundene Erwärmung erklärt werden kann, vielmehr mit irgend einer chemischen Reaktion verknüpft sein muß. Nach Annahme von Pringsheim konnte es sich hierbei um die Bildung eines Zwischenstoffes handeln, der die eigentliche Vereinigung von Chlor und Wasserstoff bewirkt, und dessen Entstehung während der Induktionsperiode das allmähliche Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit bedingt.

Überhaupt lassen sich alle weiteren Versuche, die Induktion und Deduktion zu erklären, in zwei Klassen teilen: Einmal wird die zu prüfende Annahme gemacht, daß während der Induktionsperiode ein Stoff entstehe, der die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Lichte begünstigt, also ein sogenannter positiver Katalysator, oder aber es wird umgekehrt angenommen, daß während der Induktionsperiode ein Stoff verschwindet, der die Lichtreaktion hemmt, also ein Verzögerer, ein negativer Katalysator.

Wichtig für beide Klassen von Erklärungen war der von zahlreichen Forschern erbrachte Nachweis, daß die Erscheinungen der Deduktion und Induktion keineswegs sich auf die von Bunsen und Roscoe untersuchte photochemische Chlorwasserstoffbildung beschränken, sondern daß bei sämtlichen Lichtreaktionen, bei denen Chlor verschwindet, ähnliche Erscheinungen auftreten.

Wichtig war ferner der Befund, daß für die Induktion und Deduktion nur das Chlor verantwortlich zu machen ist, nicht aber der Wasserstoff resp. das ganze Gemenge. Es wurde festgestellt, daß man Chlor für sich durch Belichten „aktivieren“ kann, derart, daß es jetzt, mit Wasserstoff vermischt, ohne vorherige Induktionsperiode sofort im Licht die maximale Reaktionsgeschwindigkeit ergibt. Es wurde hierbei auch festgestellt, daß nur die Induktionszeit abgekürzt, nicht aber die maximale stationäre Geschwindigkeit verändert wird. Ferner wurde gefunden, daß durch die Vorbelichtung des Chlors nur seine photochemische Aktivität verändert wird, wahrscheinlich nicht aber seine Reaktionsfähigkeit in Dunkelreaktionen: läßt man vorbelichtetes Chlor unmittelbar darauf im Dunkeln auf verschiedene Stoffe reagieren, so scheint es nach den allerdings widersprechenden Versuchen, daß es genau ebenso reagiert, wie nicht vorbelichtetes Chlor im Dunkeln reagieren würde.

Für die Annahme, daß das verwendete Chlor im Licht irgendwelche Änderung erleidet, und daß Stoffe entstehen, welche die Reaktion im Licht beschleunigen, spricht auch der Nachweis, daß man die Bildung derartiger Stoffe, ohne daß ihre chemische Natur vollkommen erkannt wäre, direkt nachweisen kann. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die Aktivierung nur eintritt, wenn das Chlor feucht ist, und daß ferner beim Belichten irgendwelche Stoffe entstehen, welche die Kondensation von übersättigtem Wasserstoff begünstigen. Als solche Stoffe wurden teils Komplexe zwischen Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff angenommen, teils aber (Weigert) elektrisch geladene heterogene Teilchen, „Kerne“, an denen dann im Licht Reaktionen stattfinden sollten. Weigert (1907) kam zu seiner Auffassung auf Grund zahlreicher Analogien. Er fand, daß bei zahlreichen anderen photochemischen Reaktionen nachweislich derartige heterogene Beschleuniger entstehen. Er konnte aber ferner nachweisen, daß die Aktivierung des Chlors sich nicht bloß auf solche Reaktionen beschränkt, bei denen Chlor selbst chemisch verändert wird, sondern daß auch zahlreiche andere chemische Vorgänge durch Anwesenheit von Chlor im Licht außerordentlich beschleunigt werden.

Die Zersetzung von Ozon im Licht, die Vereinigung von Sauerstoff und schwefliger Säure, die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff — alle diese

Aktivierung
von Chlor.

Photochemische
Katalyse durch
Chlor.

Reaktionen wurden durch Licht bei Anwesenheit von Chlor außerordentlich stark beschleunigt. Bei der Zersetzung von Ozon durch Licht stellte sich ferner eine strenge Proportionalität zwischen der Zersetzungsgeschwindigkeit und der vom Chlor absorbierten Lichtmenge ein, so daß die Veränderung des Chlors im Licht als das Primäre und allen Reaktionen Gemeinsame angenommen werden mußte. Daß es sich um einen heterogen verteilten Katalysator handeln könne, schloß Weigert daraus, daß die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration die gleiche ist wie bei den von den Dunkelreaktionen her bekannten analogen Fällen von Reaktionsbeschleunigungen durch heterogene Katalysatoren.

Alle diese Fragen, Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration und von der Lichtstärke, bilden Probleme für sich, die weiter unten noch im Zusammenhang besprochen werden müssen.

Hemmung der
Photochlorie-
rungen durch
Sauerstoff.

Bei der anderen Klasse von Erklärungen wurde angenommen, daß durch Belichten des Chlors ein negativer Katalysator verschwindet. Auch diese Auffassung gestattet fast alle Erscheinungen zu erklären. Schon Bunsen und Roscoe stellten fest, daß Hinzufügen von Sauerstoff zum lichtempfindlichen Chlorwasserstoffgemenge die Lichtreaktion außerordentlich verzögert.

Ähnliche Verzögerungen wurden später auch für alle bisher bekannten anderen photochemischen Vorgänge erkannt, bei denen Chlor beteiligt ist, so daß man den allgemeinen Satz aussprechen kann: Anwesenheit von Sauerstoff hemmt die Photochlorierung (Luther und Goldberg 1906).

Bei diesen Versuchen wurde nun ferner festgestellt, daß bei vielen dieser photochemischen Reaktionen nachweislich Sauerstoff in irgendwelcher Weise gebunden wird, jedenfalls als solcher verschwindet. Es liegt nun nahe, die Induktion dadurch zu erklären, daß beim Belichten Sauerstoff auf diese Weise aus dem lichtempfindlichen Gemenge in zunehmendem Maße verschwindet, und daß deshalb die von ihm ausgeübte Hemmung zunehmend vermindert wird. Gestützt wird diese Annahme durch die von Mellor erbrachte Tatsache, daß es außerordentlich schwierig ist, Chlor sauerstofffrei zu erhalten, daß also sämtliche Versuche sozusagen von vornherein durch Sauerstoff vergiftet sind.

Die Deduktion läßt sich nach dieser Annahme dadurch erklären, daß beim Verdunkeln aus den weniger belichteten inneren Schichten des Gemenges oder von den Wänden des Gefäßes erneut Sauerstoff nachdiffundiert. Nicht ausgeschlossen ist übrigens, daß auch andere zufällige Verunreinigungen z. B. Ammoniak eine Rolle spielen.

Versuch einer
Erklärung der
Sauerstoffhem-
mung.

Welcher Art diese Hemmungen durch Sauerstoff sein können — die Hemmung durch Sauerstoff ist übrigens bei zahlreichen anderen photochemischen Reaktionen beobachtet worden —, geht aus Versuchen von Winther (1909) hervor, welche zugleich eine Deutung der Erscheinungen der Lichtkatalyse ergaben. Es war bereits von zahlreichen Forschern festgestellt worden, daß Gemenge von Quecksilberchlorid und Oxalsäure lichtempfindlich sind. Derartige Gemenge sind sogar wiederholt zu aktinometrischen Zwecken benutzt worden, in

der Annahme, daß es sich hier um eine gut reproduzierbare konstante Erscheinung handele. Winther gelang nun der Nachweis, daß die photochemische Zersetzung dieser Gemenge, die zur Ausscheidung von einem Kalomelniederschlag und zur Entwicklung gasförmiger Kohlensäure führt, nicht, wie angenommen, dem Gemenge selbst zukommt, sondern einer fast stets vorhandenen Verunreinigung durch Eisensalze. Es konnte nachgewiesen werden, daß, je weitgehender die Reinigung der beiden Komponenten getrieben wurde, um so geringer die Lichtempfindlichkeit war, daß andererseits außerordentlich geringfügige Zusätze von Eisensalzen die Lichtempfindlichkeit sehr stark erhöhten. Es konnte ferner nachgewiesen werden, daß Anwesenheit von Sauerstoff die Kalomelfällung hemmt, aus dem Grunde, weil zunächst erst das durch Sauerstoff entstandene Eisenoxysalz im Licht von dem Oxalat zu Eisenoxydulsalz reduziert werden mußte.

Wir haben also hier bei der Erklärung der hemmenden Wirkung des Sauerstoffes einen vollkommen gleichen Entwicklungsgang vor uns, wie er in der Dunkelchemie in analogen Fällen zur Erklärung ähnlicher Verzögerungsercheinungen (negativer Katalysen) angewandt worden ist. In sämtlichen Fällen der negativen Katalysen in der Dunkelchemie, die genauer untersucht wurden, hat es sich herausgestellt, daß es sich hierbei um Bindung oder Unwirksammachung eines spurenhaltig als Verunreinigung vorhandenen oder eventuell absichtlich zugesetzten beschleunigenden Stoffes (positiven Katalysators) handelt.

Es scheint mithin, daß das Primäre stets die positive Katalyse ist. In diesem Sinne also stehen sich die beiden Erklärungsmöglichkeiten der Induktion nicht einmal gegensätzlich gegenüber, und das Studium der Erscheinung der Photokatalyse im allgemeinen gewinnt eine erhöhte Bedeutung, da der positive Katalysator der Photochlorierungen noch keineswegs festgestellt ist.

Unter Photokatalyse müssen wir die Erscheinung verstehen, daß eine ^{Photokatalyse.} Reaktion weder durch Licht allein, noch durch Zusatz eines Katalysators allein merklich beschleunigt wird, wohl aber, daß Anwesenheit von diesem Katalysator zusammen mit dem Belichten die Beschleunigung ergibt.

Derartige Photokatalysen sind außerordentlich zahlreich bekannt. In der organischen Chemie ist z. B. eine ganze Reihe von Umwandlungen bekannt, die durch Licht bei Gegenwart von Jod bewirkt werden. In der Lichttherapie wird ebenfalls bereits empirisch weitgehend von derartigen Lichtkatalysen Gebrauch gemacht, insofern als Bakterien durch Licht bei Anwesenheit von Farbstoffen getötet werden. In den photokatalytischen Eigenschaften des Chlors lernten wir oben ein weiteres Beispiel kennen.

Naheliegend zur Erklärung derartiger Photokatalysen und in manchen Fällen qualitativ wahrscheinlich gemacht ist die Annahme, daß der Photokatalysator im Licht einerseits chemisch verändert wird, hierdurch die Reaktion bewirkt, durch die anwesenden Stoffe aber wieder vollständig oder zum Teil regeneriert wird.

In vielen Fällen haben sich die vermuteten Zwischenprodukte, wie bei den Versuchen von Winther erwähnt wurde, qualitativ nachweisen lassen. In anderen Fällen ist es auch gelungen, die Reaktion tatsächlich nach dem soeben besprochenen Schema in eine Reihe von Folgereaktionen aufzulösen. In einem Falle ist sogar quantitativ der Beweis erbracht worden, daß die gesamte Reaktion unter dem Einfluß von Licht bei Gegenwart des Photokatalysators sich als genaue Summe der einzelnen Lichtreaktionen und der Folgereaktionen auffassen läßt. Da diese Reaktion uns auch später von Interesse sein wird, so mag sie hier kurz erwähnt werden. Es handelt sich um folgende Reihe von chemischen Vorgängen. Wird Sauerstoff durch eine Lösung von phosphoriger Säure geleitet, so tritt weder im Licht noch im Dunkeln eine merkliche Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure ein. Setzt man aber dem Gemenge etwas Jodwasserstoff hinzu und belichtet das Gemenge, so tritt jetzt Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure ein, und man kann quantitativ die Gesamtreaktion in folgende Teilreaktionen zerlegen: 1. Oxydation des lichtempfindlichen Jodwasserstoffs durch den eingeleiteten Sauerstoff im Licht zu Jod und Wasser. 2. Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure durch Jod, wobei letzteres wieder zu Jodwasserstoff regeneriert wird. Diese zweite Reaktion ist unabhängig von der Belichtung und liefert immer wieder neuen Jodwasserstoff, so daß dieser also als Photokatalysator für die Oxydation bezeichnet werden kann (Luther und Plotnikow).

Schwierigkeit
photochemischer
Messungen.

Alle diese Auseinandersetzungen über Induktion, Deduktion, negative und positive Photokatalyse sollen in erster Linie dazu dienen, zu zeigen, wie schwer es ist, eine unbeeinflusste „reine“ photochemische Reaktion ausfindig zu machen. Nur an solchen aber können die Gesetze der chemischen Lichtwirkungen, wie sie Wittwer, Bunsen und Roscoe feststellen wollten, erkannt werden. Eine der ersten Aufgaben der experimentellen Photochemie ist daher, solche „reine“ Reaktionen zu suchen und zu untersuchen.

Auch in anderen Hinsichten sind mancherlei Schwierigkeiten zu überwinden, so daß wir uns zurzeit in dem Stadium befinden, daß jeder Fortschritt in der experimentellen Technik der Erforschung photochemischer Reaktionen einen wesentlichen Fortschritt der gesamten Photochemie bedeutet.

Die erste Schwierigkeit besteht darin, daß es nur verhältnismäßig wenige Reaktionen gibt, die so rasch verlaufen, daß man sie auch bei künstlichem Licht studieren kann. Solange man auf das stark veränderliche Sonnenlicht beschränkt ist, kann man nur durch stete Vergleichsversuche, die wiederum meist auf unbewiesene Tatsachen gegründet sind, quantitative Ergebnisse zu erlangen hoffen. Bei den künstlichen Lichtquellen ist es aber erfahrungsmäßig ebenfalls außerordentlich schwierig, vollkommene Konstanz zu garantieren, und so läuft denn die fundamentale Frage über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lichtstärke sowie von der Konzentration der reagierenden Bestandteile zum großen Teil auf die rein praktische, bisher nur unvollkommen gelöste Frage der Herstellung einer hinreichend lichtstarken und konstanten Licht-

quelle hinaus. Vorläufig sind daher alle die weiter zu besprechenden Beziehungen nur mehr angenähert quantitativ.

Selbst wenn man eine hinreichende lichtstarke und konstante Lichtquelle zur Verfügung hätte, würden die Gesetze der Lichtschwächung dieser Lichtquelle noch mannigfache Schwierigkeiten bereiten. Denn einmal muß die auf die vorderste Schicht des lichtempfindlichen Gemenges auffallende Lichtstärke in gesetzmäßiger Weise verändert werden können, ferner aber muß man bei den Rechnungen berücksichtigen, daß die Lichtstärke im Innern des Gefäßes von Schicht zu Schicht veränderlich ist, in dem Maße wie das Licht tiefer in das Gemenge eindringt und durch Absorption geschwächt wird. Jede Schicht steht also unter dem Einfluß eines verschieden starken Lichtes, erleidet eine verschieden rasche Änderung der Konzentration und damit ihrerseits der Lichtabsorption, und nur die beiden extremen Fälle, daß man entweder so energisch rührt, daß das ganze Gemenge während der Reaktion praktisch dieselbe Zusammensetzung hat, oder daß man durch geeignete Maßnahmen dafür sorgt, daß jede Schicht ihr eigenes Schicksal hat, sind der Rechnung zugänglich. Diese Rechnung aber muß sich wiederum auf die Annahme stützen, daß eine besondere photochemische Lichtabsorption nicht vorhanden ist, und daß die für wenige Stoffe streng gefundene Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Konzentration und Schichtdicke auch für den betrachteten Fall gilt.

Will man sich von diesen speziellen Annahmen freimachen, so gestatten wiederum nur die beiden extremen Fälle eine gewisse vereinfachte Rechnung. Einmal der Fall, daß die Lichtabsorption im Gefäß sehr gering ist und nur wenige Prozente des auffallenden Lichtes beträgt, oder daß das Licht vollständig vom reagierenden Gemenge absorbiert wird. Ersteren Fall erreicht man durch hinreichend dünne Schichten oder geringe Konzentration, besonders endlich durch Bestrahlen des lichtempfindlichen Gemenges von beiden Seiten, den zweiten Fall durch hinreichend dicke und konzentrierte Schichten. In Anbetracht dieser rein experimentellen Schwierigkeiten können die Ergebnisse der bisherigen Versuche über die Abhängigkeit der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der reagierenden Stoffe und der Lichtstärke zurzeit nur eine bedingte Genauigkeit besitzen.

Bezüglich des Einflusses der Lichtstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit nahm man bei allen früheren aktinometrischen Versuche stillschweigend an, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unter sonst vergleichbaren Bedingungen proportional der Lichtstärke ist. Innerhalb der Genauigkeit ihrer Messungen bestätigten Bunsen und Roscoe diesen Satz quantitativ.

Abhängigkeit
der photochemi-
schen Reak-
tionsgeschwin-
digkeit von der
Lichtstärke.

Auch spätere Messungen haben die Gültigkeit teils mit größerer, teils mit geringerer Annäherung gefunden. Dem gegenüber stehen wieder andere Messungen, welche dieses Gesetz als nicht streng gültig bezeichnen. Im Zusammenhang damit steht die bis jetzt noch ungelöste Frage, ob es eine „Schwelle“, d. h. eine untere Grenze für die photochemisch wirksame Lichtstärke gibt, oder nicht.

Ebenso ungelöst ist das wichtige Problem, die Abhängigkeit der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration eindeutig zu

Einfluß der
Konzentration.

bestimmen. Den ersten Versuch der Lösung finden wir bei Wittwer (1852). Bunsen und Roscoe haben nur negative Beiträge zu der Lösung des Problems insofern gebracht, als sie aus ihren Versuchen schlossen, daß Überschüsse gegenüber dem theoretischen Verhältnis sowohl von Wasserstoff wie von Chlor die Reaktionsgeschwindigkeit im Licht stark herabsetzen.

Inwieweit diese Verzögerung durch zufällig mit hineingebrachte Verunreinigungen hervorgerufen war, läßt sich bis auf weitere Versuche nicht entscheiden, jedenfalls legten sie der Angelegenheit nicht die Bedeutung bei, die ihr jetzt zugeschoben wird, wo auf dem Gebiete der Dunkelreaktionen in weitgehendstem Maße die Gesetze der chemischen Kinetik bekannt sind. Die Gesetze der chemischen Kinetik, d. h. der Lehre von den Beziehungen zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration der reagierenden Stoffe, sind durch van't Hoff (1887) zu einem gewissen Abschluß gelangt, und auf diese Beziehungen muß hier kurz eingegangen werden.

Ordnung einer
Dunkelreaktion.

Wenn irgend ein Vorgang, dessen Anfangs- und Endzustand wir kennen, und in welchem α , β , usw.-Moleküle der Stoffe A, B, usw. sich umwandeln in δ , ϵ , usw.-Moleküle der Stoffe D, E, usw., den wir also schematisch durch die Formel $\alpha A + \beta B + \dots = \delta D + \epsilon E \dots$ darstellen können, zeitlich so langsam verläuft, daß wir den Fortgang der Reaktion verfolgen können, so ergibt sich nach van't Hoff die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die Abnahme pro Zeiteinheit der Konzentration eines der verschwindenden Stoffe resp. die damit in einfacher Weise verknüpfte zeitliche Zunahme der Konzentration eines der entstehenden Stoffe durch die Beziehung: die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional $(C_A)^a \times (C_B)^b \times \dots$. In dieser Formel bedeutet (C_A) , $(C_B) \dots$ die Konzentrationen der Stoffe A, B... Die experimentell zu bestimmenden Exponenten a, b usw. bezeichnet man als die Ordnung, mit der die Stoffe A, B, C usw. an der Reaktion teilnehmen. Nach der Theorie von van't Hoff sollen diese Exponenten bei einfachen Reaktionen identisch sein mit den Molekular-koeffizienten der Umsetzungsgleichung, also $a = \alpha$; $b = \beta$ usw. Jede Abweichung von dieser Beziehung gestattet Schlüsse über den intimen Verlauf des nur als Bruttoumsatz bekannten Vorganges, und die Bestimmung der Ordnung eines Reaktionsverlaufes hat daher zu zahlreichen Forschungen Veranlassung gegeben, mit dem Endzweck, den Mechanismus oder das Schema, nach dem sich der untersuchte Vorgang im einzelnen abspielt, aufzuklären.

Vergleich von
Licht- und
Dunkelreak-
tionen.

Naheliegend war daher auch bei photochemischen Reaktionen das Bestreben, die Ordnung des Vorganges festzustellen und hieraus Schlüsse auf seinen Mechanismus zu ziehen.

Es muß zunächst berücksichtigt werden, daß der Begriff der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit ein wesentlich anderer sein muß als in der Dunkelchemie. Während in dieser unabhängig von der Größe und Gestalt des Gefäßes bei jeder Temperatur und Konzentration in jedem Raumelemente zeitlich der gleiche Vorgang stattfindet, ist es bei photochemischen Reaktionen natürlich anders. Hier erleiden die vordersten Schichten die stärkste Änderung, die weiter abliegenden zunehmend geringere, so daß streng genommen

nicht die Änderung der Konzentration, sondern die Änderung der Menge ein Maß für den stattgefundenen Umsatz ist.

Selbstverständlich muß bei diesen Untersuchungen der Einfluß der Konzentration auf die Lichtstärke besonders berücksichtigt werden. Denn mit steigender Konzentration nimmt einerseits die Reaktionsgeschwindigkeit an sich zu, andererseits aber umgekehrt die Lichtstärke im Innern ab.

Eine mathematische Analyse zeigt nun, daß durch diese Abnahme der Lichtstärke die gemessene Ordnung stets kleiner sein muß als die wahre, die sich nur bei verschwindend geringer Lichtabsorption (also z. B. in sehr dünnen Schichten) auch experimentell ergeben würde.

Wenn man alle diese Umstände berücksichtigt, so ergibt sich auf Grund der bisher quantitativ durchgemessenen photochemischen Reaktionen folgendes Bild: Stets ist in einem Gemenge ein Stoff als der eigentlich im Licht veränderliche anzusehen — in den bisher besprochenen Fällen war das z. B. das Chlor —, und die Ordnung der Reaktionsgeschwindigkeit für diesen eigentlich lichtempfindlichen Stoff ist mit Ausnahme einiger weniger Fälle, die sich aber leicht deuten lassen, gleich 1, d. h. bei gegebener Lichtstärke ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration dieses lichtempfindlichen Stoffes. Sie ist im übrigen ferner proportional dem Produkt der potenzierten Konzentrationen der übrigen „lichtunempfindlichen“ Stoffe.

Man kann die Beziehung auch folgendermaßen formulieren: Die photochemisch umgesetzte Menge des lichtempfindlichen Stoffes ist proportional der von ihm absorbierten Lichtenergie. Dieser Satz wurde von Lasareff (1907) durch sorgfältige Messungen der spektralen Lichtempfindlichkeit von Farbstofflösungen bestätigt.

In den wenigen Fällen, wo ein und dieselbe Gesamtreaktion sowohl im Dunkeln wie im Licht quantitativ studiert werden können, hatte sich herausgestellt, daß die Ordnung im Dunkeln und im Licht eine verschiedene ist. Dies würde im Sinne der obigen Ausführungen über die Beziehung zwischen Reaktionsordnung und Reaktionsweg bedeuten, daß im Lichte die Reaktion auf einem anderen Wege erfolgt als im Dunkeln.

Wir hätten damit die Entscheidung der uralten Streitfrage, ob es sich bei der Lichtwirkung nur um eine Beschleunigung des auch im Dunkeln meßbaren Vorganges handelt, wie das Gay Lussac u. a. dachten, oder ob die Lichtreaktion, wie Scheele und Berthollet annahmen, ein Vorgang sui generis ist, der sich nur zu der Dunkelreaktion hinzuaddiert. Alle Erfahrungen sprechen zurzeit zugunsten der letzteren Auffassung, nicht nur die eben erwähnte Verschiedenheit der Reaktionsordnung derselben Dunkel- und Lichtreaktion, sondern auch der verschiedene Temperaturkoeffizient die verschiedene Wirkung von Katalysatoren und endlich häufig die Verschiedenheit der Endprodukte. Es sind z. B. eine Reihe von Vorgängen bekannt, bei denen unter dem Einfluß des Lichtes aus denselben Anfangsprodukten andere Endprodukte entstehen als im Dunkeln. Es sind ferner eine Anzahl Verbindungen

Ordnung der
Lichtreaktionen.

Spezifische Natur der Lichtreaktionen.

bekannt, die es bisher nur gelungen ist mit Hilfe von Belichten herzustellen. Lange Zeit war es z. B. das von Davy aus Chlor und Kohlenoxyd im Licht hergestellte Chlorkohlenoxyd, das von ihm deshalb den Namen Phosgen — „im Lichte entstanden“ — erhielt, bis es erst später gelang, es auch ohne Einwirkung von Licht herzustellen. Aber auch heute kennen wir eine Anzahl von Vorgängen, die nur mit Hilfe von Licht realisiert werden können. (Klinger, Ciamician und Silber.)

Umkehrbare
Lichtreak-
tionen.

Wie wir sahen, werden photochemische Reaktionen häufig von nicht lichtempfindlichen Folgereaktionen begleitet. Von ganz besonderem Interesse ist der Fall, daß der im Licht entstandene Stoff sich freiwillig wieder in den ursprünglichen zurückverwandelt. Bei den meisten bekannten Vorgängen ist dies nicht der Fall. Bei den meisten Reaktionen müssen wir vielmehr auf Grund unserer Kenntnis der Stabilität des im Licht verschwindenden und entstehenden Systems annehmen, daß das im Licht entstehende System, chemisch gesprochen, das stabilere ist. Es können aber nur solche Vorgänge chemisch freiwillig stattfinden, bei denen ein instabileres System in ein stabileres übergeht. Wenn also durch Licht die Entstehung eines stabileren Systems bewirkt wird, so handelt es sich letzten Endes nur um die Beschleunigung eines an und für sich möglichen, nur häufig mit unmeßbar geringer Geschwindigkeit stattfindenden Vorganges. Wenn dagegen die im Licht entstandenen Stoffe freiwillig sich in die ursprünglichen Stoffe umwandeln können, so müssen sie notwendigerweise, chemisch gesprochen, instabiler sein als die ursprünglichen, sie müssen eine größere Umwandlungstendenz — ein größeres „thermodynamisches Potential“ — haben als die ursprünglichen. Wenn sie also durch Einwirkung von Licht entstehen, so muß in diesem Fall das Licht entgegen den chemischen Kräften Arbeit leisten. Es ergibt sich so die bereits von Helmholtz aufgestellte Klassifizierung der photochemischen Vorgänge, einmal in solche, bei denen das Licht insgesamt keine chemischen Kräfte, vielmehr nur eine Reaktionsträgheit zu überwinden hat und im wesentlichen nur an und für sich mögliche Vorgänge beschleunigt, und zweitens in solche, bei denen das Licht chemische Arbeit leistet und die Energie des Lichtes in Gestalt der chemischen Energie des entstandenen labileren Stoffes gespeichert wird. Für die Ausnutzung der Lichtenergie sind selbstverständlich die Vorgänge der zweiten Klasse von allergrößter Bedeutung, da nur in ihnen die Lichtenergie gewonnen wird, während in der ersten Klasse im besten Fall nur ein Zeitgewinn zu verzeichnen ist. Es mag gleich hier daran erinnert werden, daß der für die ganze Entwicklungsgeschichte des organischen Lebens auf unserer Erde so außerordentlich wichtige Prozeß, der sich in der grünen Pflanze abspielt, zu dieser zweiten Klasse gehört. Wir kommen weiter unten darauf zurück.

Photochemische
Gleichgewichte.

Von allergrößtem Interesse ist es natürlich, die Gesetze der Umwandlung der Lichtenergie in chemische Energie, wenn auch zunächst nur rein beschreibend, kennen zu lernen. Leider sind bisher nur verhältnismäßig wenige

umkehrbare photochemische Vorgänge bekannt, und von diesen ist eigentlich nur einer hinreichend genau studiert, es ist das die Umwandlung von gelöstem oder dampfförmigem Anthracen in das polymere Dianthracen (Luther und Weigert 1905). Es sei gleich hier bemerkt, daß Dianthracen zu den Stoffen gehört, die bisher nur auf photochemischem Wege hergestellt werden konnten. Das im Licht entstandene Dianthracen wandelt sich freiwillig (im Licht und im Dunkeln gleich schnell) in Abhängigkeit von seiner Konzentration, der Temperatur und dem Lösungsmittel in Anthracen zurück. Wir können also, indem wir Anthracen durch Licht in Dianthracen umwandeln, die Lichtenergie in Gestalt des chemisch labileren Dianthracens anhäufen und durch geeignete Vorrichtungen die freiwillige Rückbildung des Dianthracens in Anthracen arbeitsleistend verwenden.

Bei der Belichtung einer Anthracenlösung wird das entstandene Dianthracen, wenn die Lösung hinreichend verdünnt ist, so daß es gelöst bleibt, sich in dem Maße schneller und schneller in Anthracen zurückverwandeln, je höher seine Konzentration steigt. Es muß also in jedem Falle bei dauernder Belichtung schließlich ein Zustand eintreten, wo in jedem Moment gleichviel Anthracen in Dianthracen durch Licht, wie umgekehrt freiwillig Dianthracen in Anthracen sich umwandeln. Die Zusammensetzung der Lösung wird sich bei weiterem Belichten nicht mehr ändern, es wird ein Dauerzustand eintreten, den man als „photochemisches Gleichgewicht“ bezeichnet hat. Dieses photochemische Gleichgewicht unterscheidet sich aber prinzipiell von den chemischen Gleichgewichten, die man in der Dunkelchemie kennt.

Bringt man etwa ein Gemenge von Alkohol und Essigsäure zusammen, so werden sie Essigester und Wasser bilden, bis die Konzentration dieser letzteren Stoffe einen bestimmten Betrag erreicht hat — bis chemisches Gleichgewicht eingetreten ist. Denselben Endzustand wird man erreichen, wenn man von den entsprechenden Mengen Essigester und Wasser ausgeht. Überläßt man dieses Gleichgewichtsgemenge in einem Gefäß, das keine Wärme durchläßt, also etwa in einer ideal vollkommenen Thermosflasche, sich selbst, so wird keinerlei Änderung eintreten. Anders ist es mit einem photochemischen Gleichgewicht, denn sobald man die Lichtzufuhr abschneidet, hört die Dianthracenbildung auf, und es bleibt nur die Rückverwandlung des vorhandenen Dianthracens übrig, die so lange stattfindet, bis das Dunkelgleichgewicht erreicht ist.

Beim photochemischen Vorgang handelt es sich also wesentlich nicht um einen wahren Ruhezustand, sondern um einen „stationären“ Dauerzustand, etwa vergleichbar mit dem konstanten Niveau eines Sees, dessen Wasserspiegel durch konstanten Zu- und Abfluß geregelt ist, der sich aber sofort ändert, sobald der Zu- oder Abfluß geändert wird, während das Dunkelgleichgewicht dem konstanten Niveau einer hermetisch abgeschlossenen Wassermenge entspricht. Es ist infolgedessen wohl auch vergeblich, die Gesetze der chemischen Dunkelgleichgewichte auf diese stationären Zustände zu übertragen und sie überhaupt mit ihnen in Parallele zu setzen.

Unterschied
zwischen photo-
chemischen und
Dunkelgleich-
gewichten.

Es sind verschiedene Versuche gemacht worden, die Abhängigkeit der maximalen Dianthracenkonzentration bei gegebenem Licht von der Konzentration des Anthracens zu formulieren. Es ist versucht worden, sie in Abhängigkeit von der durch Anthracen absorbierten Lichtmenge zu bringen. Wenn man auch die allerdings recht ungenauen Bestimmungen des Bruchteiles des Lichtes in Rechnung zieht, welcher vom Lösungsmittel und dem Dianthracen selbst verschluckt wird, so ergibt sich, daß mit steigender Anthracenkonzentration die stationäre Dianthracenkonzentration immer noch steigt, wenn schon längst praktisch alles auffallende Licht vom Anthracen verschluckt wird.

Es ist auch versucht worden (Byk, Weigert 1908), die Geschwindigkeit der Dianthracenbildung nicht so zu berechnen, daß gleichen absorbierten Lichtmengen gleiche chemische Umsätze entsprechen, sondern gleiche Leistungen an chemischer Arbeit, eine Annahme, die mancherlei für sich hat, die aber auf zu enger experimenteller Basis steht, um schon jetzt verallgemeinert werden zu können. Diese letztere Annahme steht wiederum in Beziehung zu den oben erwähnten Annahmen der neueren Strahlungstheorie, daß zur Abtrennung eines Elektrons aus dem Molekülverband eine ganz bestimmte, von der Wellenlänge abhängige Energie erforderlich ist.

Alle diese und ähnliche Ansätze, z. B. die Bezugnahme auf die Temperatur der Lichtquelle (Warburg 1907), verlieren durch den Umstand an Wert, daß eigentlich nur ganz wenige genau untersuchte Fälle von umkehrbaren Gleichgewichten bekannt sind.

Weitere umkehrbare photochemische Vorgänge. Untersuchungen von Coehn.

Durch die ultravioletten starken technischen Lichtquellen: Metallbogenlicht, Quarz-Quecksilberdampfampe usw. ist es zwar gelungen, eine ganze Reihe von Reaktionen entgegen der Stabilität, also unter Aufwand von chemischer Arbeit, aufzufinden (Coehn 1906), doch steht deren quantitative Untersuchung noch aus. Eine Reihe von Farbenänderungen im Licht, die im Dunkeln wieder verschwinden — Phototropie —, sowie die Phosphoreszenzerscheinungen gehören vielleicht ebenfalls hierher. Der Chemismus dieser Vorgänge ist noch nicht aufgeklärt.

Häufigkeit lichtempfindlicher Vorgänge.

Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, die Frage zu untersuchen, wo am ehesten derartige umkehrbare Vorgänge zu finden sein werden, und wo überhaupt photochemische Vorgänge zu suchen sind. Diese Frage läßt sich wohl nach unserer Kenntnis dahin beantworten, daß jeder Vorgang lichtempfindlich sein muß. Jeder Stoff enthält nach unserer jetzigen Vorstellung Elektronen, die durch die Lichtschwingungen in Mitschwingung versetzt werden, jeder Stoff wird also durch entsprechendes Licht in einen anderen Zustand versetzt und wird daher sich auch chemisch im Licht anders verhalten als im Dunkeln. Die Frage ist nun, ob diese Veränderung groß genug ist, um an chemischen Reaktionen merklich für unsere heutigen Hilfsmittel zutage zu treten. Am ehesten werden chemische Umwandlungen da zutage treten, wo Elektronen in schwachen Feldern relativ leicht abgespalten werden können. Dies wird in erster Linie in den sogenannten Doppelbindungen der organischen Moleküle der Fall sein. Und in der Tat sehen wir, daß eine Unzahl organischer Stoffe

mit Doppelbindungen durch das Licht Änderungen erleiden. Eine strenge Systematisierung steht auf diesem hochinteressanten und wichtigen Gebiete noch aus, indes sind bereits so viele Tatsachen angehäuft, daß eine Klassifizierung wohl nicht mehr lange auf sich warten lassen wird.

Eine Systematik wird hier in jedem Falle dadurch erschwert werden, daß bei den meisten im Sinne der chemischen Affinität verlaufenden Lichtvorgängen allerhand rein chemische Neben- und Folgereaktionen eine große Rolle spielen. Es sind deshalb Beziehungen zu rein optischen Größen zunächst nicht zu erwarten, selbst wenn man annimmt, daß jeder nicht umkehrbaren, d. h. im Sinne der chemischen Affinitäten verlaufenden Reaktion zunächst eine umkehrbare photochemische Umwandlung vorangeht.

Eher lassen sich allgemeine Beziehungen erwarten bei den umkehrbaren photochemischen Vorgängen. Hier zeigen die Annahmen der jetzigen Strahlungstheorie und die Hypothese über die Art der Bindung der einzelnen Atome untereinander gewisse Wege, die zwar noch nicht konsequent besprochen sind, aber mancherlei Interessantes für die Zukunft versprechen.

Einmal ist versucht worden, die Umwandlung im Licht in Zusammenhang zu bringen mit der Temperatur der Strahlungsquelle (Warburg 1907). Da im Sinne der Strahlungstheorie die Strahlung von einer hochtemperierten Lichtquelle in gewissem Sinne die gleiche „Temperatur“ hat, und durch Resonanz und Mitschwingung der Elektronen diese Temperatur auf das mitschwingende System übertragen werden kann, so wird in gewissem Sinne das bestrahlte Molekül für sich in den Zustand versetzt, den es bei sehr hoher Temperatur hätte. Es wird also vorzugsweise solche Umwandlungen erleiden können, die bei sehr hoher Temperatur eintreten würden.

Nach anderen Ansichten wird indes diese Übertragung der hohen Temperatur der Lichtquelle auf das mitschwingende System des Moleküls begrenzt durch die Art, wie die Mitschwingung im Molekül aufgenommen und wieder abgegeben wird. Stoffe mit sehr steiler Absorptionsbande (vgl. Seite 315), die nur langsam die Schwingungsenergie in Körpertemperatur umwandeln, werden mehr von der eingestrahlten Energie als Zustandsänderung aufnehmen verglichen mit anderen Stoffen mit flacher Absorptionsbande, die rasch die eingestrahlte Energie in Körpertemperatur umwandeln, also keine hinreichende Energiezunahme erleiden können. Es ist eine Erfahrungstatsache, daß die Stoffe mit steiler Absorptionsbande in vergleichbaren Fällen lichtempfindlicher sind, als die Stoffe mit breiter Absorptionsbande. Wir werden also die ersten als lichtempfindlicher bezeichnen müssen als die der zweiten Klasse, und werden im allgemeinen erwarten dürfen, daß bei photochemischen Reaktionen aus Stoffen der ersten Klasse Stoffe der zweiten Klasse entstehen, wenn das Licht alle Farben enthält.

Anders ist es natürlich, wenn man mit einfarbigem Lichte arbeitet, dann wird der Satz einfach lauten: Stoffe, die das Licht absorbieren, haben das Bestreben, sich in solche Stoffe umzuwandeln, die das Licht schwächer

Beziehung der
Lichtempfind-
lichkeit zu an-
deren Eigen-
schaften.

absorbieren. Wir kennen tatsächlich Fälle, wo ein und dieselbe umkehrbare Reaktion in dem Licht einer Farbe in der einen Richtung, in dem Licht anderer Farbe in der anderen Richtung geht.

In der Farbenchemie gewinnen diese Beziehungen eine anschauliche Bedeutung: Da die Farben, die wir als leuchtend bezeichnen, durch sehr steile, scharf abgegrenzte Absorptionsbanden charakterisiert sind, während die gebrochenen schwärzlichen Nuancen breite und flache Absorptionsbande zeigen, so ergibt sich aus diesen theoretischen Überlegungen der auch von der Praxis bestätigte Satz, daß leuchtende Farben lichtempfindlicher sind als gebrochene.

Photochemie
des Silbers.

Spezielle Probleme. Es erübrigt noch, auf einige spezielle Probleme der Photochemie kurz einzugehen, die seit Beginn der bewußten photochemischen Forschung von jeher die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt haben. Es sind dies die chemischen Vorgänge bei der Änderung der Silbersalze in der Photographie, ferner die Verarbeitung der Kohlensäure im Lichte durch die grünen Teile der Pflanzen, und endlich die Vorgänge, die sich auf der lichtempfindlichen Netzhaut des Auges beim Sehen abspielen.

Nur kurz kann auf den Chemismus der Veränderung der Silbersalze, speziell der Silberhaloide eingegangen werden, da diese Frage im Kapitel Photographie ausführlicher behandelt wird. Hier soll nur ganz kurz die Geschichte des Problems besprochen werden.

Wie erwähnt, hielt Scheele das geschwärzte Produkt, das aus Silberchlorid und den Analogen im Lichte entsteht, für Silber, während Berthollet zum erstenmale die Ansicht aussprach, daß es sich um etwas anderes als Silber handelt. Choiselet und Ratel (1843) glaubten in diesem Produkt eine niedere Chlorierungsstufe des Silbers, sogenannten Halbchloresilber zu sehen, während Gutrie und Draper (1857) es für eine „lockere“ Verbindung von „passivem“ Silber mit dem überschüssigen Chloresilber, also als eine „Anfärbung“ ansprach. Mannigfache Versuche sind nun zur Stütze der einen oder der anderen Ansicht angeführt worden, ohne daß man sagen könnte, daß zurzeit die eine oder die andere Ansicht vollständig gestützt sei.

Kompliziert wird die Erscheinung dadurch, daß neben der notorisch chemischen Veränderung der Silberhaloide im Licht noch eine rein mechanische Zerkleinerung, Zerstäubung eintritt (Schultz-Sellak 1871), die in gewissem Sinne gegensätzlich zu der chemischen ist: alle Umstände, die die eine begünstigen, verhindern die andere (Lüppo Cramer 1909). Für den Chemismus der Veränderung waren die bahnbrechenden Arbeiten von Carey Lea (1887) über die Möglichkeit, lösliches kolloidales Silber herzustellen, von allergrößter Bedeutung, sowie seine Versuche, die im Licht entstehenden geschwärzten Produkte, denen man provisorisch den Namen Photohaloide beilegte, auch auf rein chemischem Wege herzustellen.

Daß es sich um ein chlorärmeres Produkt, andererseits aber nicht um ein gewöhnliches metallisches Silber handelt, darin sind alle Forscher einig, nicht aber über die Natur dieses chlorärmeren Produktes. Während die Nachfolger

von Draper zur Stütze ihrer Ansicht anführen, daß die Isolierung der hypothetischen Subhaloide (z. B. Ag_2Cl) nicht gelungen sei, daß man durch gemeinsames Fällen von kolloidalem Silber und kolloidalem Silberhaloid Absorptionsverbindungen erhalten könne, die in fast allen Eigenschaften, auch in der Farbe, den im Licht entstandenen Produkten ähnlich sind, daß derartiges adsorbiertes Silber auch in anderen Fällen weitgehend gegen den Angriff chemischer Agenzien geschützt wird, wodurch eine der Hauptstützen der Subhaloidtheorie entkräftet wird, führen die Anhänger der Subhaloidtheorie dagegen an, daß die Existenz von Verbindungen des Typus Ag_2X wenigstens in einigen Fällen unzweifelhaft ist, daß beim allmählichen Hinzufügen von Chlor zu Silber gerade in dem Punkte, wo die Zusammensetzung Ag_2X entspricht, eine sehr plötzliche Änderung in einer ganzen Anzahl von Eigenschaften eintritt, daß ferner die notorische Bildung von Photohaloiden bei der Chlorierung von metallischem Silber nur schwer zu erklären ist, da man annehmen müsse, daß das metallische Silber zuerst in kolloidalen Zustand übergeht und dann adsorbiert wird, daß auch bei der sogenannten Adsorption chemische Vorgänge sicher eine mitwirkende Rolle spielen. Die Frage ist mithin noch ungelöst und wird noch manche Untersuchung kosten, um so mehr, als es sich hier möglicherweise um einen Übergangsfall handelt, wo die rein chemischen Verbindungen in die sogenannten Adsorptionsverbindungen, Oberflächenverbindungen, übergehen.

Ebenfalls nicht übertrieben viel weiß man von dem Chemismus der Kohlensäureassimilation. Man weiß zwar, daß hierbei im Licht Kohlensäure und Wasser verschwindet und an deren Stelle quantitativ Sauerstoff und Kohlehydrate (Dextrin, Stärke usw.) entstehen, man weiß, daß dieser Prozeß sich am grünen Farbstoff der Blätter, dem Chlorophyll, abspielt (Pfeffer), man weiß, daß die Reaktion nur in den Strahlen stattfindet, die vom Chlorophyll absorbiert werden (Timirjaseff, Engelmann), daß also das Chlorophyll ein photochemischer Katalysator ist; man weiß, daß der gesamte Vorgang entgegen der chemischen Affinität sich abspielt, und man weiß, daß die Ausnutzung der absorbierten Lichtenergie eine außerordentlich weitgehende, fast quantitative (Brown 1905, Weigert 1911) ist, nicht aber weiß man, in welcher Weise das Chlorophyll die Umsetzung bewirkt, da es leider bisher nicht gelungen ist, den in der lebenden grünen Pflanze sich abspielenden Vorgang im Reagenzglas zu wiederholen. Zu vermuten ist ja, daß die Kohlensäure und das Wasser, die für die wirksamen Strahlen durchlässig sind, nicht direkt photochemische Änderungen erleiden, sondern daß sie sich zunächst an das Chlorophyll chemisch anlagern und hier dann ihre Änderung erleiden. Zu vermuten ist auch, daß bei der Spaltung der Kohlensäure zunächst Formaldehyd entsteht, der sich weiter unter Mitwirkung des Wassers zu Stärke polymerisiert (Baeyer 1870).

Doch dies sind alles Vermutungen, und erst die mit so großem Erfolge neuerdings durch Willstätter fortgeführten Arbeiten über die chemische Natur des Chlorophylls, in denen er sich auf die älteren Arbeiten von March-

Kohlensäure-
assimilation.

Untersuchungen
Willstätters.

lewski (1900) stützt, versprechen auch in dieser Hinsicht eine weitere Aufklärung dieses Problems.

Photochemie
des Sehens.

Recht mangelhaft sind auch trotz zahlreicher dahin gehender Untersuchungen (Kühne, v. Kries, Henri) unsere Kenntnisse der photochemischen Vorgänge im Auge. Rein physiologisch ist festgestellt worden, daß wir im Auge zwei verschiedene Sehapparate besitzen (v. Kries); während der eine bei hellem Licht funktioniert und bei normalen Menschen farbentüchtig ist, tritt der andere, der Dunkelapparat, in Funktion, wenn das Auge gezwungen ist, im Dunkeln räumlich zu unterscheiden. Nur dieser letztere Dunkelapparat ist auch von chemischer Seite einigermaßen studiert. Man weiß, daß beim Dunkelsehen (Dämmerungssehen) das Auge Farben nicht mehr unterscheiden kann, sondern nur Helligkeiten; man weiß, daß das Sehen mit dem Dunkelapparat geknüpft ist an das Vorhandensein eines besonderen lichtempfindlichen Farbstoffes in der Netzhaut, des Sehpurpurs (Kühne, v. Kries) und man hat auch durch neuere Untersuchungen (Henri) festgestellt, daß die Zersetzlichkeit des Sehpurpurs durch Licht verschiedener Lichtwellenlängen, die sich durch eine Entfärbung kundgibt, parallel geht mit der Empfindlichkeit des dunkel adaptierten Auges für diese verschiedenen Farben: je stärker eine Farbe das Ausbleichen bewirkt, um so heller (aber farblos) erscheint sie dem Auge. Im Dunkeln wird der entfärbte Sehpurpur immer wieder regeneriert, und es ist von photochemischem Interesse, die Möglichkeiten der Art dieser Regeneration zu besprechen. Es wäre möglich, daß die Entfärbung des Sehpurpurs ein nicht umkehrbarer, nur in einem Sinne verlaufender Vorgang ist, der also an sich die Tendenz hat, stattzufinden, und durch Licht nur beschleunigt wird. Die Regeneration des Sehpurpurs würde dann durch Zufuhr neuen Sehpurpurs mittelst eines sehr ausgebildeten Adersystems bewirkt werden. Es ist aber auch möglich, daß es sich hier um einen umkehrbaren photochemischen Vorgang handelt, bei dem also nach Aufhören der Belichtung der Sehpurpur restlos aus seinem ausgebleichten Produkt wieder zurückentsteht.

Dies ist unwahrscheinlich, weil bei wiederholtem Belichten und Verdunkeln von Sehpurpur die Farbänderung immer kleiner und kleiner wird und schließlich ganz verschwindet (Garten). Am wahrscheinlichsten ist es daher, daß es sich hier um eine Regeneration auf chemischem Wege handelt, d. h. um einen Vorgang, den man als einen scheinbar umkehrbaren bezeichnen kann. Auch derartige Vorgänge sind im Laboratorium studiert worden, und sie stehen in nahem Zusammenhang mit den photochemischen Katalysen. An einem gut studierten bereits erwähnten Beispiel mag das Wesentliche hier erläutert werden.

Scheinbar um-
kehrbare Vor-
gänge.

Wenn man durch ein Gemenge von phosphoriger Säure und Jodwasserstoff im Dunkeln Sauerstoff durchleitet, oder das Gemenge mit Sauerstoff sättigt, so wird die Mischung farblos sein. Belichtet man das Gemenge, so wird man eine zunehmende Braunfärbung beobachten infolge der Oxydation des Jodwasserstoffs durch den Sauerstoff zu Jod. Diese Zunahme wird aber nicht unbegrenzt sein, denn in dem Maße, wie die Konzentration des Jods

zunimmt, wird dieses auch zunehmend rascher mit der phosphorigen Säure reagieren und wieder zu Jodwasserstoff reduziert werden. Beim Verdunkeln wird dann das Jod infolge seiner Reaktion mit phosphoriger Säure wieder verschwinden und die Lösung wird farblos werden, um bei erneutem Belichten wieder Jod auszuscheiden. Wir haben also in bezug auf das Jod und den Jodwasserstoff eine weitgehende Analogie mit den wirklich umkehrbaren Vorgängen, z. B. der Bildung von Dianthracen im Licht: Entstehen von Jod resp. Dianthracen im Licht, Wiederverschwinden im Dunkeln; eine um so höhere stationäre Konzentration des Jods bzw. Dianthracens, je stärker das Licht ist.

Aber in einer fundamentalen Hinsicht unterscheiden sich die beiden Vorgänge wesentlich. Während nach unseren jetzigen Kenntnissen die Umwandlung von Anthracen in Dianthracen im Licht, und die Rückverwandlung im Dunkeln unbegrenzt häufig stattfinden kann, kann man einen Wechsel zwischen Jod und Jodwasserstoff nur so lange stattfinden lassen, als hier andere Stoffe, in unserem Fall Sauerstoff und phosphorige Säure, vorhanden sind. Denn bei jedem Zyklus wird ja eine Portion Sauerstoff und eine Portion phosphorige Säure verschwinden, so daß sich über das Entstehen und Verschwinden des Jods der einsinnige, nicht wieder umzukehrende Vorgang der Oxydation der phosphorigen Säure durch Sauerstoff kausal darüberlagert (Luther und Plotnikow 1907).

In zahlreichen Fällen, wo man nach der flüchtigen Betrachtung umkehrbare photochemische Vorgänge anzunehmen geneigt war, hat eine nähere Analyse ergeben, daß es sich nur um derartige scheinbar umkehrbare Vorgänge handelt. Auch bei dem Ausbleiben des Sehpurpurs im Licht und seiner Wiederherstellung scheint es aus mancherlei Gründen sich um einen derartigen Vorgang zu handeln.

Noch weniger wissen wir über die chemischen Vorgänge im Hellapparat, und nur gewisse psycho-physiologische Tatsachen können zu Theorien die ersten Fundamente liefern. So ist z. B. bekannt, daß die Empfindung einer jeden uns bekannten Farbennuance durch die gleichzeitige Einwirkung von höchstens drei Farbennuancen auf das Auge hervorgerufen werden kann. Dies hat zu der bekannten Young-Helmholtzschen Annahme geführt, daß im Hellapparat die photochemische Veränderung dreier voneinander unabhängigen lichtempfindlichen Substanzen den Sehakt vermittelt. Zahlreiche Beobachtungen an partieller Farbenblindheit sprechen dafür, obgleich wiederum von physiologischer Seite (Hering und seine Schüler) Einwände gegen diese Annahme erhoben worden sind.

Schluß. Wichtigkeit der Photochemie. Es ist unzweifelhaft, daß jede Förderung der Kenntnisse auf diesem Gebiete von außerordentlich großer Bedeutung für unsere ganze Kultur sein muß und sein wird. Es darf ja nicht vergessen werden, daß der größte Teil unserer ganzen Kultur sich auf die Möglichkeit des Sehens aufbaut. Jede Erweiterung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet, jede Möglichkeit unsere Lichtquellen auf Grund photochemischer Beziehungen besser auszunutzen, Schädigungen des Auges auszuschalten,

nützliche Seiten zu entwickeln, wird der Hygiene des Sehens und damit unserer ganzen Kultur zugute kommen.

Aber nicht auf dieses Gebiet allein beschränkt sich die Wichtigkeit der zukünftigen Photochemie. Eine außerordentlich viel größere Bedeutung hat ja bereits für unser ganzes wirtschaftliches Leben ein anderer photochemischer Vorgang, der der Assimilation der Kohlensäure im grünen Blatt erlangt. Nicht nur, daß unsere ganze Land- und Forstwirtschaft und damit direkt unsere ganze Ernährung einzig und allein auf diesen einen photochemischen Vorgang sich gründet, hat diese Reaktion insofern noch eine ganz besondere wichtige prinzipielle Bedeutung dadurch, daß sie der einzige Vorgang ist, bei dem wir rationell wenigstens einen Teil der enormen uns zuströmenden Sonnenenergie gewinnen und anhäufen. Im übrigen zehren wir ja zum großen Teil in unserer Technik von der Kohle, dem gewaltigen Rest prähistorischer Pflanzen, die ebenfalls durch jahrtausendelange Wirkung der chemischen Arbeit des Sonnenlichtes entstanden sind. Nur zu einem geringen Bruchteil verwenden wir in anderer Form die Sonnenenergie: durch Ausnutzung der Wasserkräfte, deren zu Tale stürzendes Wasser durch die Wärmestrahlung der Sonne auf ein höheres Niveau gehoben wurde.

Die mechanische Wärmetheorie läßt indes ohne weiteres erkennen, daß die Ausnutzung der Sonnenstrahlen in dieser Form außerordentlich unrationell ist: der größte Teil der zugestrahlten Energie wird von der Erde wiederum unproduktiv in das Weltall zurückgestrahlt.

Dagegen lehren allgemeine Überlegungen der Energielehre, daß gerade in den umkehrbaren photochemischen Vorgängen, wenn auch zunächst nur gedanklich, die Möglichkeit vorliegt, die Sonnenenergie praktisch vollständig in Gestalt chemischer Energie zu sammeln und aufzuhäufen, wie dies bei den wenigen von den grünen Blättern absorbierten Strahlen ja der Fall ist. Es ist unzweifelhaft, daß, wenn einmal die natürlichen Energiequellen, Steinkohlen und Wasserkräfte, bei dem stets wachsenden Energiebedarf der Industrie ausgenutzt sein werden, dann immer dringender und dringender die Forderung an die angewandte Wissenschaft treten wird, die unendlich reiche Energiezufuhr seitens der Sonne rationeller als jetzt auszunutzen. Es ist das Bewußtsein beschämend, daß der größte Teil unserer Energieumsetzungen in der Industrie sich aufbaut auf diesem einzigen, zufälligen, ohne Zutun des Menschen entstandenen photochemischen Vorgang: auf der Kohlensäureassimilation. Selbst die Land- und Forstwirtschaft, die doch auch jetzt ganz und gar von diesem einen zufälligen photochemischen Vorgang leben, haben nie einen ernstlichen Versuch gemacht, etwa durch Züchtung neuer chlorophyllähnlicher Stoffe weitere Strahlen ihren Zwecken nutzbar zu machen.

Nur gering sind denn auch die technischen Erfolge der Photochemie. Auch abgesehen von den in der Photographie verwendeten photochemischen Vorgängen werden zwar bereits eine Anzahl Vorgänge in der Technik durch Licht beeinflußt; zwar ist die ganze Farbenindustrie in letzter Instanz auf dem photochemischen Vorgang des Sehens begründet und macht bei der Suche nach neuen

Nuancen und nach besonders lichtempfindlichen Farbstoffen weitgehend von den empirischen Spezialbeziehungen der Photochemie Gebrauch, aber noch ist die Anwendung der Photochemie in der speziell chemischen Industrie lange nicht zu der Bedeutung gediehen, wie man auf Grund des jetzigen Entwicklungsganges für die Zukunft vermuten darf.

Nach unseren jetzigen Vorstellungen hat jede Bindung in einem komplizierten Molekül ihre eigene Schwingungszahl, die auf eine ganz bestimmte Wellenlänge des Lichtes am stärksten anspricht. Wie man auf einem Klavier durch dosierten Anschlag der Tasten gewollte Harmonien hervorbringen kann, so wird man, wenn einmal unsere Kenntnis dieser Beziehungen hinreichend gediehen ist, in einem Gemenge verschiedener Stoffe durch geeignet dosiertes Licht ganz bestimmte Bindungen erregen, lockern und zur Reaktion bringen können. Wir werden dadurch nicht nur wichtige wissenschaftliche Aufschlüsse erhalten, sondern auch wertvolle technische Vorgänge ermöglichen.

Das ist, um bei unserem Bilde zu bleiben, photochemische Zukunftsmusik. Aber die Hoffnung auf die Zukunft ist ja immer der beste Teil einer werdenden Wissenschaft.

Literatur.

Zum eingehenden Studium der Photochemie seien folgende Werke empfohlen: WEIGERT, Die chemischen Wirkungen des Lichtes (Stuttgart, Enke); BENRATH, Lehrbuch der Photochemie (Heidelberg, Winter); PLOTNIKOW, Photochemie (Halle, Knapp). Ferner: LEY, Farbe und Konstitution (Leipzig, Hirzel), KAUFFMANN, Valenzlehre (Stuttgart, Enke), STARK, Atomdynamik (Leipzig, Teubner). Endlich sei auf die zusammenfassenden Vorträge über Photochemie und Spektralanalyse auf den Jahresversammlungen 1908 und 1912 der Deutschen Bunsengesellschaft (Zeitschr. f. Elektrochemie 1908 und 1912) hingewiesen. Sehr zahlreiche photochemische Reaktionen sind erwähnt in EDER, Ausführliches Handbuch der Photographie, Bd. I, 1 u. 2 (Halle, Knapp), ferner in den älteren Sammelwerken: LINK und HEINRICH, Über die Natur des Lichtes (1808); FIEDLER, De lucis affectibus chemicis in corpora anorganica (1835); R. HUNT, Researches on light (1854); E. BECQUEREL, La lumière (1867).

IV. TEIL.
ELEKTROCHEMIE.
VON MAX LE BLANC.

Einleitung.

Die Wirkungen der atmosphärischen Elektrizität, wie sie sich insbesondere im Blitz und Elmsfeuer äußern, sind den Menschen von jeher bekannt gewesen, aber die Erkenntnis, daß es sich hier um eigenartige „elektrische“ Vorgänge handelt, ist nicht alten Datums, wir verdanken sie bekanntlich erst Franklin. Erscheinungen, welche zuerst als elektrische angesprochen wurden, sollen von Thales von Milet am Bernstein (ἤλεκτρον) beobachtet worden sein, welcher Körper späterhin dem ganzen Erscheinungsgebiet den Namen gegeben hat: er erhielt durch Reiben die Fähigkeit, leichte Gegenstände wie Federn und Holzschnitzel anzuziehen. Der weitere Ausbau dieser Beobachtung vollzog sich mit außerordentlicher Langsamkeit; dem Menschen war die Erforschung dieses Gebietes nicht leicht gemacht, denn ihm ist ein elektrischer Sinn nicht zu eigen. Er kann die Wirkungen der elektrischen Energie nur wahrnehmen nach ihrer Umwandlung in eine andere Energieform.

Erst vor 300 Jahren kam die Entwicklung der Elektrizitätslehre in lebhafteren Fluß, und in der Mitte des 18. Jahrhunderts findet sich die erste Nachricht, daß Elektrizität auch chemische Wirkungen hervorbringen könne. Ließ man den mit Hilfe einer Elektrisiermaschine erzeugten elektrischen Funken zwischen gewissen Metalloxyden übergehen, so wurden daraus die entsprechenden Metalle abgeschieden. Auch hatte man bemerkt, daß Luft, die von einem Funken durchschlagen wurde, sich braun färbte und in Berührung mit Wasser ihr Volum verkleinerte, während das Wasser infolge der Aufnahme der gebildeten Salpeter- und salpetrigen Säure saure Reaktion annahm. Wer hätte gedacht, daß diese Beobachtung die Grundlage für eine neue Industrie werden sollte, die, erst seit wenigen Jahren begründet, schon heute gewaltige Werte liefert und uns von den in absehbaren Zeiten zu erschöpfenden natürlichen Salpeterlagern bis zu einem gewissen Grade unabhängig macht.

Da die Elektrisiermaschinen wohl elektrische Energie mit hoher Spannung, aber mit geringer Elektrizitätsmenge liefern, und nur von letzterer, wie wir bald sehen werden, die Größe des chemischen Umsatzes abhängt, so war ein eingehenderes Studium elektrochemischer Vorgänge kaum durchführbar, solange man auf jene Quelle elektrischer Energie in der Hauptsache angewiesen war. Dies wurde mit einem Schlage anders, als Galvani seine weittragende Entdeckung machte.

Aloisio Galvani, 1737 in Bologna geboren, hatte sich medizinischen Studien zugewandt und frühzeitig eine Professur an der Universität zu Bologna erlangt. Er beschäftigte sich vorzugsweise mit anatomischen und physiologischen Arbeiten. Im Jahre 1791, also im Alter von 53 Jahren, glückte ihm die Entdeckung des „Galvanismus“, auf deren Ausgestaltung er viel Mühe und Eifer verwandte. Man gewinnt aus seinen Schriften den Eindruck einer sympathischen und bescheidenen Persönlichkeit, die leidenschaftlich der Liebe zur Wissenschaft ergeben war. Seine letzten Lebensjahre waren ihm durch häusliches Unglück, politische Mißhelligkeiten und Krankheit sehr getrübt, bis ihn schließlich der Tod Ende 1798 von seinem Siechtum erlöste.

Galvani und
seine Ent-
deckung.

Die Entdeckung des Galvanismus war nicht die Frucht langwieriger theoretischer Überlegungen, sondern war, wie man so sagt, dem Zufall zu verdanken. Galvani präparierte einen Frosch, während in der Nähe einer seiner Mitarbeiter mit einer Elektrisiermaschine Funken erzeugt. Als ein anderer, der ihm zur Hand ging, mit der Spitze des Skalpellmessers die inneren Schenkelnerven des Frosches berührte, geriet das Präparat in heftige Zuckungen. Die beobachtete Gleichzeitigkeit von Funkenentladung und Zuckung legte den Gedanken nahe, daß die erstere Erscheinung die Ursache für letztere sei. Diese Beobachtung, die wir heutzutage als eine Induktionswirkung des elektrischen Funkens bezeichnen und die mit dem Galvanismus nichts zu tun hat, wurde oftmals unter verschiedenen Versuchsbedingungen wiederholt; dabei wurde auch die Wirkung der atmosphärischen Elektrizität erprobt, und zwar nicht nur bei Gewitter, sondern auch bei heiterem Wetter. In letzterem Falle zeigten jedoch häufig die Froschpräparate, die einen Draht im Rückenmarke trugen und mit den Beinen an einem eisernen Geländer hingen, keine Zuckung, weil die Änderungen in der atmosphärischen Elektrizität zu gering waren. Müde des langen Wartens, drückte Galvani die metallenen Haken an das eiserne Geländer, um zu sehen, ob vielleicht hierdurch leichter die nach seiner Meinung von außen in das Tier gestömte Elektrizität zur Entladung gebracht werden könnte. In der Tat traten jetzt häufig Zuckungen auf. Zu seiner Verwunderung konnten sie auch im Zimmer beliebig oft und zu beliebigen Stunden hervorgerufen werden, wenn der Frosch auf eine eiserne Scheibe gelegt und die Haken damit in Berührung gebracht wurden, und er kam zur Erkenntnis, daß diese Zuckungen nichts mit der atmosphärischen Elektrizität mehr zu tun hätten, sondern einer dem Tiere selbst innewohnenden Elektrizität zuzuschreiben wären. Er verglich den tierischen Körper mit einer Leidener Flasche: Muskel und Nerv stellten die beiden Belegungen vor, der metallene Schließungsbogen bewerkstelligte die Entladung. Weiterhin hoffte er nun den Schlüssel zur Erkenntnis der inneren Lebensbedingungen gefunden zu haben.

Galvanis Versuche verursachten ungeheures Aufsehen, sie wurden von vielen Seiten wiederholt und bestätigt, und auch seine theoretischen Ansichten wurden zunächst ohne Widerspruch angenommen. Naturgemäß hatte die Angelegenheit nicht nur für die Physiologen, sondern auch für die Physiker

weitgehendes Interesse, und so finden wir auch bald Volta mit der Wiederholung und Weiterführung von Galvanis Versuchen beschäftigt.

Volta.

Alessandro Volta, geboren 1745 zu Como, war seit 1779 Professor der Physik zu Pavia und hatte sich schon einen geachteten Namen durch die Erfindung des Elektrophors, des Elektroskops und des Kondensators gemacht. Seine glänzendsten Verdienste liegen jedoch auf dem Gebiete der Elektrochemie, und wir werden noch öfters seiner zu gedenken haben. Von Napoleon wurde er zum Grafen und Senator des Königreichs Italien ernannt. 1827 starb er in Como.

Deutung der
Versuche Gal-
vanis.

Es dauerte nicht lange, so wurde Volta über Galvani hinausgeführt. Seine neuen Beobachtungen ließen sich nicht mehr mit der Theorie Galvanis vereinbaren. Er hatte nämlich gefunden, daß nur dann starke Zuckungen auftraten, wenn der Schließungsbogen von zwei oder mehreren Metallen gebildet wurde; bestand er nur aus einem einzigen Metall, so waren die Zuckungen schwach oder blieben ganz aus. Bei der Entladung einer Leidener Flasche spielt aber die Art des metallenen Schließungsbogens keine Rolle. Des Rätsels Lösung ergab die weitere Beobachtung, daß stets ein elektrischer Strom entstand, wenn zwei Metalle und eine Flüssigkeit zu einem Stromkreis vereinigt waren. Damit war der Annahme einer eigenen tierischen Elektrizität der Boden entzogen, denn bei den Versuchen mit lebenden oder toten Tieren waren Metalle und Flüssigkeiten zu einem Stromkreise stets verbunden. Die Zuckungen des Tieres deutete Volta sachgemäß als Folge des durch Zusammenwirken der Metalle und Flüssigkeiten erzeugten elektrischen Stromes; das Froschpräparat selbst stellte nicht eine eigene Elektrizitätsquelle, sondern lediglich ein empfindliches Elektroskop dar.

Leiter erster
und zweiter
Klasse.

Nachdem Volta noch die elektrische Natur der galvanischen Erscheinungen durch besondere Versuche erwiesen hatte, blieb die Frage zu beantworten, wo der Sitz für die elektrische Erregung zu suchen wäre: an der Berührungsstelle der beiden Metalle oder an der Berührungsstelle von Metall und Flüssigkeit. Volta entschied sich nach einigem Schwanken für die erstere Annahme, die dann viele Jahrzehnte hindurch, wenn auch nicht unangefochten, herrschend blieb, und von der man sich erst spät wieder frei machen konnte.

Spannungsreihe.

Volta bezeichnete die metallenen Leiter, ferner Kohle und einige natürliche Verbindungen als Leiter erster Klasse, die Flüssigkeiten als Leiter zweiter Klasse. Wir haben diesen Unterschied im wesentlichen beibehalten und definieren Leiter erster Klasse als solche, die den elektrischen Strom ohne nachweisbare Bewegung ponderabler Materie leiten, während bei den Leitern zweiter Klasse die Leitung stets mit einer solchen Bewegung verknüpft ist. Für die Leiter erster Klasse hatte Volta schon frühzeitig eine Spannungsreihe aufgestellt, indem er sie derartig anordnete, daß, wenn zwei von ihnen miteinander und einem Leiter zweiter Klasse zu einem Stromkreise verbunden waren, der elektrische Strom von dem in der Reihe höher stehenden Gliede durch die Flüssigkeit zu dem in der Reihe niedriger stehenden Gliede floß. Und zwar nahm der Strom an Stärke zu, je weiter die Glieder in der Reihe voneinander entfernt waren.

An die Spannungsreihe schloß Volta mehrere Jahre später sein Spannungsgesetz, nach dem zwischen zwei Metallen, gleichgültig ob sie sich berühren oder nicht, stets die gleiche elektrische Spannung besteht. Aus diesem Gesetz folgt die Unmöglichkeit, einen elektrischen Strom durch einen lediglich aus Metallen bestehenden Stromkreis zu erzeugen, weil sich sämtliche an den Berührungsstellen der Metalle nach Volta vorhandene Spannungen gerade aufheben, so daß für den gesamten Stromkreis die Spannung Null resultiert. Für die Leiter zweiter Klasse galt das Spannungsgesetz nicht, und an der Berührungsstelle von Leitern erster und zweiter Klasse sollte, wie schon vorhin angedeutet, nahezu die Spannung Null herrschen. Dadurch war die Möglichkeit gegeben, daß z. B. bei dem galvanischen Element ^{Zink-Silber} die Elek-
_{Leitende Flüssigkeit} trizität mit nahezu der zwischen Zink und Silber bestehenden Spannung durch den Stromkreis getrieben wurde.

Spannungsgesetz.

Wie wir sahen, wurde erst durch Voltas Arbeiten die Entdeckung Galvanis in das rechte Licht gestellt und des unnötigen physiologischen Beiwerks entkleidet. Aber mit einem einzelnen galvanischen Element war für chemische Versuche noch wenig anzufangen, denn diese Elektrizitätsquelle konnte wohl genügende Elektrizitätsmengen liefern, doch mit einer Spannung, die für viele Zwecke zu gering war und nur auf Umwegen mit Hilfe eines Kondensators gesteigert werden konnte. Diese Verlegenheit beseitigte ebenfalls Volta durch die Konstruktion seiner Säule (1800). Er gewann sie durch Hintereinanderschaltung einer ganzen Reihe gleichartiger galvanischer Elemente. Wenn wir bei dem oben angezogenen Element bleiben und Zink mit Zn, Silber mit Ag und die leitende Flüssigkeit, die durch Stückchen Pappe oder dgl., welche mit einer Salzlösung getränkt sind, vorgestellt wird, mit L bezeichnen, so können wir eine Voltasche Säule schematisch folgendermaßen darstellen: ZnLAGZnLAGZnLAGZnLAG; das Endglied Zn bildet den negativen Pol, das Endglied Ag den positiven Pol der Säule, und die Spannung ist im vorliegenden Falle fünfmal so groß wie die eines einzelnen Elementes; allerdings ist auch der elektrische Widerstand auf das Fünffache gewachsen. Anstatt Zn kann auch ein anderes unedles, am Anfang der Spannungsreihe, anstatt Ag ein anderes edles am Ende der Reihe stehendes Element gewählt werden; Billigkeit, möglichst hohe Spannung und sonstige Zweckmäßigkeitsrücksichten bestimmen die Wahl. Durch Nebeneinanderschaltung von mehreren Elementen oder, was auf das gleiche herauskommt, durch eine Vergrößerung des Querschnitts der Metall- und Flüssigkeitsschichten in einem einzigen Element kann, wie schon Volta bekannt war, keine Erhöhung der Spannung, sondern lediglich eine Widerstandsverminderung hervorgebracht werden.

Voltas Säule.

Die wissenschaftlichen Zeitschriften in den ersten Jahren des neuen Jahrhunderts waren gefüllt mit der Beschreibung von Versuchen mit der neuen Säule. Kein Wunder, daß ihre eigenartigen Wirkungen auch zu medizinischen Zwecken herangezogen wurden, und man findet Angaben über glückliche Kuren an Tauben u. dgl., die jedoch einer strengen Kritik nicht standhielten.

Aber als ein mächtiges Hilfsmittel für die elektrochemische Forschung hat sie sich in der Zukunft erwiesen.

Elektrochemische Beziehungen.

Daß zwischen den galvanischen und chemischen Beziehungen der Elemente untereinander ein inniger Zusammenhang bestand, mußte schon eine aufmerksame Betrachtung der Spannungsreihe zeigen, an deren einem Ende das unedelste, d. h. am leichtesten oxydierbare Element stand, während das andere Ende von dem edelsten Element gebildet wurde. Diese Schlußfolgerung wurde auch bald nach der Aufstellung der Spannungsreihe von J. W. Ritter (1798) gezogen, indem er sagte, daß die Metalle in der Ordnung in der Spannungsreihe aufeinander folgten, in der sie sich aus ihren Salzlösungen zu verdrängen imstande wären. Zink, Kupfer, Silber wäre die Aufeinanderfolge in der Spannungsreihe, und das Zink vermöchte aus Kupferlösungen das Kupfer und dieses aus Silberlösungen das Silber zu fällen.

Ritter.

Wir können diesen Satz als den Anfang der wissenschaftlichen Elektrochemie bezeichnen, er ist ein glänzendes Zeugnis für den Scharfsinn seines Autors. Dieser war, 1776 zu Samitz in Schlesien geboren, damals erst 24 Jahre alt, lebte nach Vollendung seiner Studien als Privatgelehrter, wurde 1804 nach München an die Akademie berufen und starb dort 1810. Er war ein merkwürdiges Gemisch von Physiker und Mystiker, wie es zu jener Zeit nicht selten zu finden war. Die Lektüre seiner Abhandlungen ist wenig erfreulich, und seine bedeutenden Geistesgaben hinderten ihn denn schließlich auch nicht, einem Betrüger, der geheime Kräfte zu besitzen vorgab, zum Opfer zu fallen.

Wasserzersetzung durch die Säule.

Noch eine zweite wichtige Beobachtung haben wir ihm und Davy als ersten zu verdanken, nämlich die, daß die Voltasche Säule das Wasser zu zersetzen vermag in der Art, daß an dem mit dem negativen Pol der Säule verbundenen Draht Wasserstoff, an dem anderen Sauerstoff auftrat. Bemerkte wurde auch, daß die Wasserstoff entwickelnde Seite der Flüssigkeit alkalisch, die andere sauer wurde. Im Falle, daß an Stelle der Sauerstoffentwicklung Metallauflösung trat, blieb diese Flüssigkeitsseite neutral.

Psychologisch interessant ist es, daß Volta eine derartige Beobachtung nicht erwähnt, trotzdem man annehmen muß, daß er sie beim Experimentieren mit seiner Säule gemacht hat. Er brachte den chemischen Erscheinungen, die er als nebensächlich ansah, offenbar kein Interesse entgegen.

Wie schnell schon damals, ähnlich wie heute, rein wissenschaftliche Beobachtungen auch technisch zu verwerten gesucht wurden, zeigen die Bemühungen von Sömmering, der bereits 1809 die Fähigkeit der Säule, Wasser unter Gasentwicklung zu zersetzen, zur Herstellung eines elektrolytischen Telegraphen benutzen wollte, bei dem der Eintritt der Gasentwicklung zur Übermittlung von Zeichen dienen sollte. Erfolg hatte Sömmering nicht, auch ein Versuch, Napoleon I. für die Angelegenheit zu interessieren, schlug fehl, wobei dieser mißachtend die Äußerung tat: *C'est une idée germanique.*

Bei der elektrolytischen Wasserzersetzung erscheint Wasserstoff an dem einen Drahtende und Sauerstoff, räumlich davon getrennt, an dem andern. Diese Tatsache verursachte den Forschern viel Kopfzerbrechen. Man wußte,

daß Wasserstoff und Sauerstoff die beiden Bestandteile des Wassers wären, und man durfte zunächst erwarten, daß bei einer Zersetzung des Wassers Wasserstoff und Sauerstoff räumlich beieinander auftreten würden. Eine plausible Erklärung für das tatsächliche Verhalten gab Ch. J. D. Freiherr von Grotthuss (1805), im Alter von 20 Jahren. Er hatte in Leipzig und Paris naturwissenschaftliche und namentlich chemische Studien gemacht und schrieb dann in Rom jene Abhandlung über die Wasserzersetzung, die seinen Namen bald in weiten Kreisen bekannt machte. Schon 1822 schied er auf seinem Gute im wilnaisch-litauischen Gouvernement, wo er in den letzten 15 Jahren in tiefer Einsamkeit seinen wissenschaftlichen Neigungen nachgegangen war, infolge furchtbarer körperlicher Leiden freiwillig aus dem Leben.

Grotthuss und
seine Theorie.

In seiner theoretischen Auseinandersetzung wirft er die Frage auf, „ob die beiden Produkte an den Polen von derselben Molekel Wasser herrühren oder von verschiedenen; im letzteren Falle fragt man, was aus dem Wasserstoff an dem Orte geworden ist, wo man nichts als Sauerstoff bemerkt, und was umgekehrt aus dem Sauerstoff an der Stelle wird, wo nur Wasserstoff auftritt“. Die Tatsache, daß die Voltasche Säule stets einen positiven und einen negativen Pol hat, bringt ihn auf den Gedanken, auch der Wassermolekel, die damals aus einem Wasserstoff- und einem Sauerstoffatom bestehend gedacht wurde, Polarität zuzuerteilen, und er kommt zu folgender Auffassung: Taucht man zwei mit den beiden Polen der Voltaschen Säule verbundene Drähte in Wasser, so wird der eine mit positiver, der andere mit negativer Elektrizität geladen. In den zwischenliegenden Wassermolekeln teilt sich nun unter dem Einfluß dieser Ladungen die natürliche Elektrizität in der Art, daß die Wasserstoffatome positiv, die Sauerstoffatome negativ elektrisch werden, und die Molekeln nehmen nun eine geordnete Stellung ein, indem sie ihre positive Seite dem negativen Pol der Säule und ihre negative dem positiven Pol zukehren. Ist die Ladung der Drähte stark genug, so wird das am negativen Pol befindliche Wasserstoffatom aus dem Verbande der Molekel herausgerissen werden, seine Ladung mit der entsprechenden negativen des Drahtes neutralisieren und als unelektrischer gasförmiger Wasserstoff entweichen; das gleiche geschieht am anderen Drahtende mit einem Sauerstoffatome. Das am negativen Pol übriggebliebene Sauerstoffatom wird der benachbarten Wassermolekel das Wasserstoffatom entreißen, das dann übriggebliebene Sauerstoffatom wieder einer Nachbarmolekel das Wasserstoffatom, und eine solche abwechselnde Bildung und Zersetzung wird sich in der gleichen Art bis zum positiven Pol fortpflanzen, so daß auf diese Weise das dort übriggebliebene Wasserstoffatom sein Unterkommen im Molekelverbande findet. Alle Molekeln werden nun eine Drehung ausführen, damit wiederum dem negativen Pol ihre positive Seite und umgekehrt zugewandt ist, und die Elektrolyse kann, wie vorhin geschildert, weitergehen.

Die Einführung der Polarität und der abwechselnden Bildung und Zersetzung der Wassermolekeln war, wie man sieht, ein glücklicher Gedanke, der die begrifflichen Schwierigkeiten, welche dem getrennten Auftreten von

Wasserstoff und Sauerstoff anhafteten, mit einem Schläge bescitigte. Die Anschauungsweise fand auch alsbald Anklang und genügte lange Zeit.

Eine andere Schwierigkeit bereitete das Auftreten von Alkali am negativen und von Säure am positiven Drahtende. Man war sich nicht klar darüber, ob hier eine Einwirkung der Elektrizität auf das Wasser vorläge, die zur Bildung dieser neuen Stoffe geführt hätte, oder ob diese aus den Verunreinigungen des Wassers stammten. Insbesondere die Versuche von Simon und von Davy klärten den Tatbestand auf. Humphrey Davy gehörte zu Beginn des 18. Jahrhunderts zu den angesehensten Chemikern, obwohl er erst 1778 in Cornwall geboren war. Wir haben ihn schon als Entdecker der Wasserzersetzung der Voltaschen Säule kennen gelernt. Seine Arbeiten auf dem Gebiete des Galvanismus waren 1801 von der französischen Akademie durch Verleihung der Napoleonsmedaille ausgezeichnet worden; seine späteren Arbeiten auf diesem Gebiet waren noch erfolgreicher, wie wir sogleich sehen werden. In rein chemischer Hinsicht sind in erster Linie seine Untersuchungen über das Chlor und die Salzsäure zu nennen: er wies nach, daß das erstere ein einfacher Stoff, also ein Element und die Salzsäure eine Verbindung von Chlor und Wasserstoff sei, wodurch die alte Anschauung, daß alle Säuren Sauerstoff enthielten, zu Fall kam. Die nach ihm benannte Sicherheitslampe ist auch in Laienkreisen bekannt (vergl. S. 33, 47, 51).

Davy stellte sich unter Benutzung von goldenen Gefäßen und unter Anwendung weitgehender Vorsichtsmaßregeln bei der Destillation chemisch reines Wasser her und zeigte, daß bei Benutzung von Platindrähten in einem solchen Wasser kein Alkali und keine Säure bei der Elektrolyse gebildet würden. Nur die Verunreinigungen, die in Gestalt von Salzen aus der Luft oder aus einem angreifbaren Gefäßmaterial wie Glas aufgenommen würden, lieferten bei ihrer Zerlegung durch den Strom die beobachtete alkalische und saure Reaktion.

Derselbe Forscher stellte im Anschluß an diese Versuche wichtige und interessante Studien an über die Wanderung von Basis und Säure, aus denen man sich damals das Salz direkt zusammengesetzt dachte und denen man polare Eigenschaften zuerteilte, zu den beiden Polen in wäßriger Lösung unter dem Einfluß des elektrischen Stromes. Eine befriedigende Erklärung für seine Beobachtungen haben erst die neuen Theorien geliefert. Gekrönt hat er seine experimentellen Arbeiten mit der Darstellung der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle durch Elektrolyse der Ätzalkalien bzw. Erdalkalien (1807 u. 1808), wodurch letztere, die man bisher für Elemente gehalten hatte, als zusammengesetzte Stoffe charakterisiert wurden. Die heute fabrikmäßig betriebene Gewinnung von Natrium geht auf ihn als ihren geistigen Urheber zurück. Es sind verschiedene Verfahren dafür bekannt. Bei dem ältesten, dem sogenannten Castnerschen, wird das geschmolzene Ätznatron nur wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Nach Einleitung der Elektrolyse genügt die Stromwärme zur Aufrechterhaltung der gewünschten Temperatur. Das an der Kupferkathode ausgeschiedene Natrium wird durch ein feinmaschiges Drahtnetz von der Nickel- oder Nickelstahlanode ferngehalten, an der Sauerstoff entweicht.

Darstellung der Alkalimetalle.

Infolge seines geringen spezifischen Gewichtes schwimmt das Natrium auf der Schmelze und kann mit Löffeln abgeschöpft und in Formen erstarren gelassen werden.

Die Beobachtung, daß bei allen elektrolytischen Vorgängen und auch in der Säule selbst ein polarer Gegensatz besteht, war, wie vorhin berichtet, für Grotthuss der Anlaß gewesen, ihn auch auf die Wassermolekel zu übertragen. In noch weiter gehendem Maße wurde diese Einführung des elektrochemischen Dualismus in die Chemie von Davy und sodann von Berzelius vorgenommen und konsequent durchgeführt. Diese elektrochemischen Theorien waren zwar mit mancher Willkür behaftet, verknüpften aber die chemischen und elektrischen Vorgänge eng miteinander und leisteten namentlich in systematischer Hinsicht zunächst Vortreffliches. Ein Beispiel mag zur Veranschaulichung dienen, das darlegen soll, wie man sich die Bildung einer kompliziert zusammengesetzten Verbindung aus den einzelnen Bestandteilen zustande gekommen dachte.

Dem Kalialaun teilte man nach damaliger Schreibweise, abgesehen von seinem Wassergehalt, folgende Formel zu: $\text{KOSO}_3, \text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_3$. Der eine Bestandteil KOSO_3 wurde aus KO und SO_3 , KO aus K und O , und SO_3 aus S und O_3 durch Vereinigung entstanden gedacht. Für den anderen Bestandteil galt Analoges. Zur Erklärung der gegenseitigen Einwirkung, also der chemischen Affinität, war die Vorstellung entwickelt worden, daß zwar jedes chemische Elementaratom, wie ein Magnet, mit zwei Polen versehen, daß jedoch die Elektrizität des einen Pols vorherrschend oder konzentrierter gegenüber der des anderen wäre, so daß eine spezifische Unipolarität zustande käme, infolgedessen das einzelne Atom entweder ausgesprochen elektropositiv oder elektronegativ reagierte. Aber nicht nur ein ausgesprochen positives Atom könnte sich mit einem negativ unipolaren verbinden, sondern auch zwei positiv oder negativ unipolare könnten untereinander eine Verbindung eingehen, z. B. Schwefel (S) und Sauerstoff (O). Der Verwandtschaftsgrad hinge nicht nur von der spezifischen Unipolarität, sondern von der Stärke der Polarität im allgemeinen ab; der positive Pol des negativ unipolaren Schwefels vermöchte eine verhältnismäßig große Menge Elektrizität des negativen Pols des Sauerstoffs zu neutralisieren.

Im Beispiel mit dem Alaun reagierte zunächst das positiv unipolare Kaliumatom mit dem negativ unipolaren Sauerstoffatom, die entstandene Verbindung KO selbst enthielte einen Überschuß positiver Elektrizität infolge der stärkeren positiven Unipolarität des Kaliums im Vergleich zu der negativen des Sauerstoffs. Der Bildung von SO_3 aus Schwefel und Sauerstoff haben wir schon gedacht; die Verbindung SO_3 besäße natürlich einen Überschuß an negativer Elektrizität, infolge dessen könnten nun die positiv unipolare Verbindung KO und die negativ unipolare SO_3 selbst noch zu $\text{KO} \cdot \text{SO}_3$ zusammentreten, die ihrerseits noch etwas positiv unipolar wäre und mit der negativ unipolaren Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_3$ abermals in Reaktion zu treten vermöchte. Der schließlich resultierende Alaun wäre als praktisch elektrisch neutral zu betrachten.

Elektrochemischer Dualismus.

Wir sehen hier also bereits klar ausgesprochen, daß chemische Wirkungen durch elektrische Kräfte hervorgebracht werden. Die Wärmeentwicklung bei chemischen Reaktionen, die ja in manchen Fällen mit Feuererscheinung verbunden ist, wurde als Folge der Neutralisation der entgegengesetzten Elektrizitäten angesehen und mit dem elektrischen Funken oder dem Blitz ausdrücklich in Parallele gestellt. Schwierigkeiten machte nur die Beantwortung der Frage, durch welche Kraft denn nun die beiden Atome nach der Reaktion, also nach Ausgleich des größten Teiles der entgegengesetzten Elektrizitäten noch zusammengehalten würden, denn bei den gewöhnlichen Erscheinungen der statischen Elektrizität träten anziehende Kräfte stets nur vor, nicht nach dem Ausgleich auf. In Ermangelung einer besseren Vorstellung wurde hier von einer besonderen Eigenschaft der Elektrizität gesprochen, die eben als chemische Verwandtschaft anzusprechen wäre und die in den gewöhnlichen Fällen nicht zum Ausdruck käme. Daß diese chemische Verwandtschaft trotz der fast verschwundenen Polarität dennoch elektrischer Natur sein müßte, wurde auch aus dem Umstande geschlossen, daß durch die elektrische Batterie die stärksten chemischen Verwandtschaften überwunden und die Bestandteile mit ihrer ursprünglichen Polarität regeneriert werden könnten. Diese von Berzelius scharf betonten Schwierigkeiten hat man neuerdings mit Hilfe der Elektronen zu beseitigen gesucht. Über die Frage aber, ob nur bei gewissen oder ob bei allen chemischen Verbindungen, auch bei denen, die keinerlei elektrisches Leitvermögen u. dgl. zeigen, die chemische Affinität elektrischer Natur sei, gehen die Meinungen noch auseinander.

Berzelius.

Berzelius selbst beschäftigte sich mit experimentellen Untersuchungen auf elektrochemischem Gebiet nur am Anfang seiner Laufbahn, dann wandte er sich rein chemischen Forschungen zu und erwarb sich um die experimentelle und theoretische Entwicklung der anorganischen Chemie die größten Verdienste (vgl. S. 34 ff).

Im ersten Viertel des 19. Jahrhunderts wurden fast ausschließlich qualitative Erwägungen und Beobachtungen angestellt. Es ist dies ja natürlich und der gewöhnliche Entwicklungsgang der verschiedenen Wissenschaftszweige. Erst mußte genügendes Tatsachenmaterial herbeigeschafft werden, dann erst konnte man einen Schritt weiter gehen und quantitative Beziehungen zu ermitteln sich bestreben. Wir haben schon angedeutet, daß namentlich die Einwirkung der Säule auf die Lösung vieler Stoffe und die dabei auftretenden Erscheinungen, besonders an den Polen, eingehend studiert worden waren.

Die Fortschritte auf dem Gebiete der Elektrochemie waren in nicht geringem Maße abhängig von der Entwicklung der rein physikalischen Seite der Elektrizitätslehre. Bevor nicht die Apparate und Anordnungen zur Messung von Stromstärke, Spannung und Widerstand dem Chemiker an die Hand gegeben wurden, und diese Begriffe selbst definiert waren, war die elektrochemische Forschung in enge Grenzen gebannt. Einen großen Fortschritt bedeuteten daher die Arbeiten von Georg Simon Ohm, der 1787 zu Erlangen geboren, als Lehrer und Professor verschiedener Schulen, zuletzt in München tätig war

Ohm und sein
Gesetz.

und dort 1854 starb. 1825 entdeckte er das nach ihm genannte Ohmsche Gesetz, um dessen Anerkennung er harte Kämpfe zu bestehen hatte. Dieses Gesetz unterschied die drei Begriffe Stromstärke, Widerstand und Spannung nicht nur scharf voneinander, sondern setzte sie in bestimmte Beziehung: die Stromstärke, d. i. die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt gegangene Elektrizitätsmenge ist proportional der Spannung, umgekehrt proportional dem Widerstand. Spannung und Widerstand sind zwei voneinander unabhängige Größen. Das Gesetz, das zunächst nur für Leiter erster Klasse aufgestellt war, gilt auch für Leiter zweiter Klasse, wobei aber zu beachten ist, daß an der Berührungsstelle von Leitern erster und zweiter Klasse stets besondere elektrische Spannungen auftreten, die zu berücksichtigen sind. Es gilt ferner für einen ganzen Stromkreis wie für jeden einzelnen Teil, wenn nur unter Spannung dann die Spannung zwischen den beiden Enden des Teiles verstanden wird. Allerdings kommen auch Ausnahmen von diesem Gesetz vor.

An dieser Stelle sei zur Veranschaulichung erwähnt, daß man jetzt die Einheit des Widerstandes mit dem Namen Ohm, die der Stromstärke mit dem Namen Ampère, die der Elektrizitätsmenge mit dem Namen Coulomb und die der Spannung mit dem Namen Volt (von Volta) bezeichnet. Unter 1 Ohm wird der Widerstand einer Quecksilbersäule von 106,3 cm Länge und 1 qmm Querschnitt bei 0° verstanden, unter 1 Ampère die Stromstärke, welche in der Sekunde 0,3294 mgr Kupfer aus einer zweiwertiges Kupfer enthaltenden Lösung ausscheidet; die dabei durch den Querschnitt gegangene Elektrizitätsmenge heißt 1 Coulomb. Die Spannung endlich, die zwischen den beiden Polen eines Bleiakкумуляtors von bestimmter Konstruktion im ungeschlossenen Stromkreise herrscht, ist gleich 2 Volt. Gebraucht man diese Einheiten, so nimmt das Ohmsche Gesetz, indem der Proportionalitätsfaktor dann gleich 1 wird, die einfache Gestalt an: $\text{Ampère} = \frac{\text{Volt}}{\text{Ohm}}$. Sind zwei Größen bekannt, so läßt sich die dritte unmittelbar berechnen.

Erst die Aufstellung dieses Gesetzes ermöglichte die späteren Forschungen auf dem Gebiete des Widerstandes von Lösungen bzw. des reziproken Wertes: der Leitfähigkeit von Lösungen, welche Forschungen wichtige Aufschlüsse über die Konstitution der Lösungen geben sollten. Zu bemerken ist übrigens, daß neben dem Ohmschen Widerstand kurze Zeit darauf Fechner noch einen weiteren Widerstandsbegriff einführte, den des Übergangswiderstandes, der an den Übergangsstellen von Leitern erster und zweiter Klasse vorhanden sein sollte. Dieser Übergangswiderstand hat noch wiederholt eine Rolle gespielt, er ist aber jetzt aufgegeben. Er kann vorgetäuscht werden entweder durch Bildung eines schlecht leitenden Überzuges an den Übergangsstellen, bzw. durch Entstehung einer isolierten Gasschicht oder durch Änderung der an dieser Stelle vorhandenen Spannung infolge Auftretens von Zersetzungsprodukten bei Stromdurchgang. Letztere mit dem Namen der Polarisation bezeichnete Erscheinung war schon von Ritter beobachtet und ist seither in ungemein zahlreichen Abhandlungen eingehend studiert worden. Wir kommen darauf noch zu sprechen.

Faraday und
seine Ent-
deckungen.

Einen weiteren wichtigen Fortschritt auf dem Gebiete quantitativer Beziehungen verdanken wir Michael Faraday, einem Manne von ungewöhnlichen Geistesgaben. Faraday war 1791 in Newington in ärmlichen Verhältnissen — sein Vater war Schmied — geboren und in seinem zwölften Lebensjahr zu einem Buchbinder in die Lehre gekommen. Dort hatte er Gelegenheit, viel zu lesen, unter anderem auch einen Artikel über Elektrizität in einer Enzyklopädie, der ihn stark fesselte und den Wunsch in ihm erweckte, die Handelsgeschäfte, die er haßte, im Stiche zu lassen und sich der Wissenschaft zu widmen, die ihre Jünger, wie er meinte, mit freiem und lebenswürdigem Geiste erfüllte. Nach anfänglichem Abraten nahm ihn Davy, dessen Vorlesungen er besucht und an den er sich gewandt hatte, als Hilfsarbeiter, der aber zum Teil recht niedrige Funktionen zu verrichten hatte, in sein Laboratorium. Schon 1827 wurde er infolge seiner aufsehen erregenden Entdeckungen Davys Nachfolger an der Royal Institution und wirkte dort mit seltenem Erfolge bis 1867. Er war ein ausgezeichnete Experimentator, und seine theoretischen, durchaus originellen Anschauungen sind, obwohl er ohne mathematische Schulung war, vielfach grundlegend geworden.

In der ersten Hälfte der dreißiger Jahre des Jahrhunderts legte er seine elektrochemischen Untersuchungen in einer Reihe von Abhandlungen der Royal Institution vor. Zunächst hatte er in umfassender Weise untersucht, ob es nur eine Art positiver und negativer Elektrizität gäbe, die unabhängig von ihrer Entstehung durch Reibung oder durch Betätigung der Voltaschen Säule stets die gleichen Wirkungen auszuüben imstande wäre; eine Frage, die schon Volta selbst aufgeworfen, in beschränktem Maße untersucht und bejahend beantwortet hatte. Nachdem Faraday qualitativ die Identität der Elektrizitäten verschiedenen Ursprungs festgestellt hatte, suchte er nach einer Beziehung zwischen der durch einen Stromkreis gegangenen Elektrizitätsmenge und der durch sie veranlaßten chemischen und magnetischen Wirkung und fand, daß diese drei Größen einander proportional waren.

Ein zweites Gesetz fand er beim Vergleich der durch gleiche Elektrizitätsmengen zersetzten Stoffmengen. Man kann den Vergleich am einfachsten in der Weise vornehmen, daß man die zu untersuchenden leitenden Stoffe, gewöhnlich in ihrer wäßrigen Lösung, in einem und demselben Stromkreis hintereinander schaltet. Das Ergebnis ist, daß unabhängig von der Konzentration der Lösungen, ihrer Temperatur, der Größe der Pole und von sonstigen Umständen die gleichzeitig an den Polen ausgeschiedenen Stoffmengen im Verhältnis ihrer chemischen Äquivalentgewichte stehen. Schalten wir etwa bei Anwendung von Platinpolen eine Säurelösung, eine Quecksilberoxydul- und eine Quecksilberoxydsalzlösung in denselben Stromkreis und messen die ausgeschiedenen Wasserstoff- und Quecksilbermengen, so finden wir, daß auf 1 g Wasserstoff in der ersten Lösung 200 g Quecksilber in der zweiten und 100 g in der dritten Lösung kommen; die ausgeschiedenen Quecksilbermengen verhalten sich wie 1 : 2, entsprechend ihrer Wertigkeit. Diese Tatsache ist auch für die Technik von Wichtigkeit, denn je nach der Wertigkeitsstufe des be-

treffenden Metalls wird man mit derselben Strommenge mehr oder weniger Metall gewinnen können. Aus einer Lösung mit gemischten Wertigkeitsstufen, z. B. mit einwertigem und zweiwertigem Kupfer, können unter Umständen Kupfermengen erhalten werden, die einer zwischen 1 und 2 gelegenen Wertigkeit entsprechen. Derartige Fälle bedürfen einer gesonderten Betrachtung.

Der Inhalt obiger beider Sätze wird gewöhnlich als das Faradaysche Gesetz bezeichnet. Die Hilfsmittel, die Faraday zu Gebote standen, gestatteten ihm nicht, die strenge Exaktheit seines Gesetzes festzustellen, diese haben dann spätere Forscher nachgewiesen. Doch kann sie naturgemäß nur so lange vorhanden sein, als es sich um Leiter zweiter Klasse handelt. Liegen Leiter erster Klasse oder Mischungen beider Arten vor, so müssen natürlich Abweichungen auftreten, und man kann nun umgekehrt das Faradaysche Gesetz als Kriterium benutzen, ob es sich in einem zu untersuchenden Falle um Leiter erster oder zweiter Klasse handelt.

Es mutet merkwürdig an, wenn wir erfahren, daß dieses auf rein experimenteller Feststellung beruhende Gesetz bald heftig, namentlich von Berzelius, befehdet und seine Richtigkeit bestritten wurde. Der Widerspruch war durch ein Mißverständnis veranlaßt. Trotz der Arbeiten von Ohm, die wir vorhin besprochen haben, war die Kenntnis der elektrischen Grundbegriffe noch recht mangelhaft, und Faraday selbst, der jene Arbeiten nicht zu kennen schien, war noch keineswegs zu völliger Klarheit und zu einer scharfen Unterscheidung von elektrischer Spannung und von Elektrizitätsmenge durchgedrungen. Das Faradaysche Gesetz gibt die Beziehung zwischen der durch einen Stromkreis hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge und den zersetzten Stoffmengen an, es sagt aber nichts aus über die zur Zersetzung nötige elektrische Energie. Um diese letztere zu erhalten, muß man die Elektrizitätsmenge noch mit der betreffenden Spannung multiplizieren, die von der Natur des zu zersetzenden Stoffes abhängt. Das Produkt von bewegter Elektrizitätsmenge und der zwischen zwei Punkten gemessenen Spannung gibt den Betrag der längs dieses Leiterstückes verbrauchten elektrischen Energie an. Messen wir die Spannung zwischen zwei in eine Flüssigkeit tauchenden Polen, so haben wir hier zwei Teile zu unterscheiden; der eine Teil ist nach dem Ohmschen Gesetz: $\text{Ampère} \times \text{Ohm} = \text{Volt}$ aus der Stromstärke und dem Widerstande des Leiterstückes unmittelbar berechenbar, stellt die Vernutzung der Energie, d. h. den Betrag dar, der in Wärme verwandelt wird, und kann durch Verkleinerung des Widerstandes und der Stromstärke auf ein Minimum herabgedrückt werden. Der andere Teil gibt den Wert an, der zur chemischen Arbeitsleistung notwendig ist, und spielt die oben angedeutete wichtige Rolle. Damals war man nun der irrthümlichen Meinung, das Faradaysche Gesetz sage aus, daß zur Zersetzung chemisch äquivalenter Mengen der verschiedensten Stoffe der gleiche Energieaufwand nötig sei. Dies erschien den Fachgenossen mit Recht unmöglich, da die Festigkeit des Zusammenhaltes der durch den elektrischen Strom getrennten Bestandteile in den verschiedenen Verbindungen nicht gleich sein konnte.

Von Faraday stammt auch die noch heute gebräuchliche Nomenklatur. Die beim Durchgang des Stromes durch einen Leiter zweiter Klasse sich bewegenden ponderablen Teilchen nannte er Ionen, die in der Richtung der positiven Elektrizität wandernden Kationen, die anderen Anionen. Die ersteren wanderten zur Kathode, die zweiten zur Anode, welche Namen er den Berührungsstellen der Leiter erster und zweiter Klasse gab; der Gesamtname dafür war Elektrode. Die Leiter zweiter Klasse selbst nannte er Elektrolyte.

Leitung und
Art der Ionen.

Die Grotthuss'sche Theorie gab eine ausreichende Erklärung für das getrennte Auftreten von Wasserstoff und Sauerstoff bei der Elektrolyse und veranschaulichte auch in glücklicher Weise den Vorgang der Wanderung der positiven und negativen Bestandteile der Molekeln zu den Elektroden durch die Annahme ihrer abwechselnden Wiedervereinigung und Spaltung. Nun zeigte aber reines Wasser eine sehr geringe Leitfähigkeit, die erst durch Zusatz von Säuren, Basen oder Salzen sehr hohe Werte annehmen konnte. Was bewirkte nun die Leitung? Der zugesetzte Stoff oder das Wasser, das jetzt auf irgend eine Weise besser leitend geworden wäre, oder beide zusammen? Auch über die Frage, welche Bestandteile des gelösten Stoffes als positive und negative Ionen zu bezeichnen seien, war man nicht einig. Berzelius hatte die zuerst nicht bezweifelte Ansicht aufgestellt, daß z. B. im schwefelsauren Natrium, $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3$, NaO das positive und SO_3 das negative Ion wäre, die zu den Elektroden wanderten. Später wurden von manchen Na als positives und SO_4 als negatives Ion bezeichnet.

Daniell.

Beide Fragen wurden durch einen Versuch Daniells, eines Landsmanns und Zeitgenossen von Faraday, geb. 1790 zu London, seit 1831 Professor der Chemie am Kings College in London, gestorben 1845, erledigt, die Frage der Beteiligung des Wassers an der Leitung allerdings nur im Sinne der damaligen Anschauungen. Daniell elektrolysierte eine wäßrige Lösung von schwefelsaurem Natrium und von verdünnter Schwefelsäure in dem gleichen Stromkreis und fand, daß die aus beiden Elektrolyten ausgeschiedenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff untereinander und daß ferner die an den Elektroden des ersten Elektrolyten entstandenen Mengen Basis und Säure obigen Gasmengen äquivalent waren. Dadurch war die Auffassung von Berzelius als unrichtig dargetan. Nach ihr hätte, gemäß dem obigen Befunde, bei der Elektrolyse das Salz in Basis und Säure und gleichzeitig eine äquivalente Menge Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt worden sein, also eine doppelte elektrolytische Aktion stattgefunden haben müssen, was dem Faradayschen Gesetz widersprach. Im Einklang mit dem Gesetz gab Daniell die Erklärung, daß Na als positives, SO_4 als negatives Ion anzunehmen wären, die an den Elektroden entladen würden, unter Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung auf das Wasser einwirkten und Alkali bzw. Säure bildeten. Die entstandenen Mengen Alkali und Säure müßten dann mit den Gasmengen äquivalent und letztere gleich den aus der verdünnten Schwefelsäure ausgeschiedenen sein. Nur das Salz könnte die Leitung vermittelt haben, der ausgeschiedene Wasserstoff und Sauerstoff müßte sekundär sein; denn würde sich auch das Wasser bis zu einem gewissen Grade an der Leitung

beteiligen, so könnten die ausgeschiedenen Gasmengen den entstandenen Säure- und Basismengen nicht äquivalent sein; letztere hätten kleiner sein müssen.

Dieser letzte Schluß war vom Standpunkte der damaligen Anschauungen ganz sachgemäß, aber er ist, wie schon erwähnt, jetzt nicht mehr beweiskräftig, wenn auch tatsächlich die Leitung des Stromes fast ausschließlich durch die gelösten Stoffe und nicht durch das Wasser geschieht. Die entstandenen Alkali- und Säuremengen sind davon unabhängig, ob Wasserstoff primär oder sekundär entwickelt wird, die neue durch die später zu besprechende elektrolytische Dissoziationstheorie geschaffene Auffassung von der Konstitution der Elektrolyte wird dies unmittelbar erkennen lassen.

Die Ansichten Daniells über die Ionen wurden angenommen und durch die späteren Untersuchungen von Hittorf und Kohlrausch bestätigt. Man betrachtet heutzutage als positive Ionen die Metalle und die ihnen ähnlichen Radikale, z. B. H^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Hg^+ , Hg^{++} , Fe^{++} , Fe^{+++} , NH_4^+ , $NH_3(CH_3)^+$, als negative die übrigbleibenden Reste der Verbindungen z. B., \overline{OH} , $\overline{NO_3}$, \overline{Cl} , \overline{Br} , $\overline{Fe(Cy)_6}$, $\overline{Fe(Cy)_6}$. Den verschiedenwertigen positiven Ionen eines und desselben Metalls entsprechen die verschiedenwertigen isomeren negativen Ionen.

Daniell hat sich ein weiteres Verdienst durch die Konstruktion des nach ihm benannten galvanischen Elementes erworben. Bis zu seiner Zeit bediente man sich sogenannter Voltascher Einzelzellen oder Säulen, bei denen stets je zwei Metalle in eine einzige Flüssigkeit tauchten. Diese Elemente zeigten an ihrer Kathode stets Wasserstoffentwicklung und hatten den Nachteil, daß ihre im allgemeinen nicht erhebliche Spannung während des Gebrauches nicht konstant blieb, sondern dauernd abnahm. Durch Verwendung zweier Flüssigkeiten, von denen eine jede an der einzelnen Elektrode befindliche die Lösung eines Salzes des zugehörigen Elektrodenmetalls vorstellt, kann man jenen Übelstand bis auf ein Minimum beseitigen. Daniell speziell wählte die Anordnung: Zink /verd. Schwefelsäure bzw. Zinksulfatlösung/ gesättigte Kupfersulfatlösung mit festem Kupfervitriol /Kupfer mit ca. 1,1 Volt Spannung, bei deren Betätigung, wie er feststellte, Zink an der Anode nach dem Faradayschen Gesetz gelöst und Kupfer an der Kathode ausgeschieden wurde. Die beiden Lösungen wurden durch eine dünne für Flüssigkeiten durchlässige Tonplatte voneinander getrennt.

Die Wasserstoffentwicklung lernte man übrigens auch an der Einflüssigkeitszelle durch Anwendung von Oxydationsmitteln beseitigen; so stellt das sogenannte Chromsäure- oder Groveelement die Kombination: Zink /Lösung von Chromsäure/ Kohle vor und arbeitet ohne Gasentwicklung, indem an ihre Stelle die Reduktion der Chromsäure tritt. Ein solches Element vermag wohl anfangs eine hohe Spannung (ca. 2,0 Volt) zu liefern, die aber mit steigendem Zink- und fallendem Chromsäuregehalt stetig schwächer wird.

Neuerdings, seit Entwicklung der städtischen elektrischen Zentralen, die vielfach Gleichstrom liefern, bedient man sich nur noch wenig der galvanischen Elemente und ersetzt sie gern durch Akkumulatoren, von denen der gebräuch-

lichste der Bleiakкумуляtor ist. In geladenem Zustand ist seine positive Elektrode mit Bleisuperoxyd, die negative mit Bleischwamm bedeckt, der Elektrolyt ist ca. 20%ige Schwefelsäure. Bei seiner Betätigung entsteht an beiden Elektroden Bleisulfat, während die Konzentration der Schwefelsäure abnimmt. Da er durch Aufladen mit dem Strom einer Zentrale leicht regeneriert werden kann und eine lange Lebensdauer bei sachgemäßer Behandlung besitzt, außerdem eine ziemlich befriedigende Konstanz der Spannung aufweist, so erfreut er sich großer Beliebtheit.

Für Normalelemente freilich, das sind solche, welche bei nicht zu hoher Stromdichte d. h. Stromstärke pro Einheit der Elektrodenoberfläche vollkommen konstante Spannung geben sollen, muß man bei dem Daniellschen Typus bleiben. Am häufigsten im Gebrauch ist jetzt das Weston- oder Kadmium-Normalelement, bestehend aus Kadmium (besser 10—13prozentiges Kadmium-amalgam)/ Paste von Kadmiumsulfat/ Paste von Quecksilberoxydulsulfat/ Quecksilber, das nach Vorschrift hergestellt eine Spannung von $1,0183 - 0,00038(t-20)$ Volt besitzt, wobei für t die Temperatur des Zimmers in Celsiusgraden einzusetzen ist.

Es sei noch erwähnt, daß man die Elemente außer in konstante und inkonstante auch in umkehrbare und nicht umkehrbare sondert. Zur ersten Klasse gehören vor allem die Normalelemente. Denken wir uns die elektromotorische Kraft (EK) eines solchen Elementes durch eine gegengeschaltete gerade kompensiert; verringern wir die letztere ein wenig, so betätigt sich das Normalelement, indem Kadmium in Lösung geht und Quecksilber sich ausscheidet. Erhöhen wir sie, so findet der umgekehrte Vorgang, nämlich die Auflösung von Quecksilber und die Ausscheidung von Kadmium statt, und es kehrt in seinen ursprünglichen Zustand zurück. Man kann, theoretisch gesprochen, von einem umkehrbaren Element sagen, daß die maximale bei seiner Betätigung zu gewinnende elektrische Energie gerade genügt, um es in seinen Anfangszustand zurückzuführen.

Ein Typus für ein nicht umkehrbares Element ist das Voltasche Element: Zink /verdünnte Schwefelsäure/ Silber. Bei seiner Betätigung geht Zink in Lösung, und Wasserstoff wird am Silber ausgeschieden und entweicht. Aus diesem Umstand ist schon ersichtlich, daß der ursprüngliche Zustand nicht mehr herstellbar ist, wenn ein Strom in der entgegengesetzten Richtung hindurchgeschickt wird. Es geht dann vielmehr Silber in Lösung, und Wasserstoff wird am Zink entwickelt.

Galvanoplastik
und Galvanostegie.

Die Beobachtung, daß das an der Kathode im Daniellelement ausgeschiedene Kupfer sich allen Unebenheiten anpaßte, führte H. M. Jacobi Ende der dreißiger Jahre zur Entdeckung der Galvanoplastik, nachdem einzelne Beobachtungen in dieser Hinsicht schon am Anfang des Jahrhunderts gemacht worden waren. Dieser Zweig der Elektrochemie hat sich bekanntlich zu einer weitverbreiteten Technik ausgewachsen, in der leitende oder durch passende Überzüge leitend gemachte Körper mit den verschiedensten Metallen oder auch mit Legierungen überzogen werden. Man hat hier zwei Abteilungen

zu unterscheiden: die eigentliche Galvanoplastik, bei der die Metallniederschläge, von ihrer Unterlage getrennt, eine Nachbildung derselben vorstellen, und die Elektroplattierung oder Galvanostegie, bei der es sich um die Bildung eines schützenden bzw. das Objekt veredelnden Überzuges handelt, der unter Umständen recht dünn ist und stets mit der Unterlage innig verbunden sein soll.

In der zweiten Hälfte des Jahrhunderts, 50 Jahre nach ihrer Aufstellung, begann man ernstlich die Unzulänglichkeit der Grotthuss'schen Hypothese zu empfinden. Clausius, geboren 1822 in Pommern, gestorben 1888 als Professor der Physik in Bonn, hochverdient um die Entwicklung der mechanischen Wärmetheorie und der kinetischen Gastheorie, hob zuerst ihren Widerspruch mit der Erfahrung scharf hervor. Nach Grotthuss durfte eine Zersetzung der Molekeln und damit eine Leitung erst dann eintreten, wenn die Kraft der Elektrizitätsquelle und die davon abhängige Ladung der Elektroden so groß geworden war, daß die entgegengesetzt elektrisch geladenen Teilchen aus dem Molekularverbände getrennt werden konnten. Darnach mußte man erwarten, daß, wenn die angewandte Kraft zu gering war, keine Leitung durch den Elektrolyten, also Stromlosigkeit vorhanden wäre. In der Tat fand man aber, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen, nämlich bei Vermeidung von Polarisation, wie z. B. bei der Anordnung Silber, Silbernitratlösung, Silber, bereits bei Anlegung einer minimalen Spannung Leitung eintrat, und das Ohmsche Gesetz für das reine Phänomen der elektrolytischen Leitung von der Spannung Null an gültig war. Daraus ergab sich eigentlich der Schluß, daß zur Trennung der Ionen aus dem Molekularverbände gar kein Arbeitsaufwand nötig ist, oder mit anderen Worten, daß die einzelnen Ionen frei und unverbunden in der Flüssigkeit vorhanden sind, was wir auch heutzutage annehmen. Die damaligen chemischen Anschauungen hinderten aber Clausius, diesen Schluß in aller Strenge zu ziehen, und er schlug einen Mittelweg ein. Entsprechend den Annahmen der kinetischen Gastheorie stellte er sich vor, daß positive und negative Teilchen in einer Molekel nicht fest miteinander verbunden wären, sondern sich in einem Schwingungszustande befänden. Es käme nun häufig vor, daß die Schwingungen so lebhaft würden, daß etwa das positive Teilchen zu dem negativen der Nachbarmolekel in eine begünstigtere Lage käme, es würden dann diese beiden zusammen weiterschwingen und die nun freigewordenen Teilchen würden wieder bald zu anderen entgegengesetzt geladenen in eine begünstigte Lage kommen usf., so daß auf diese Weise dauernd ein Austausch zwischen den positiven und negativen Teilchen der verschiedenen Molekeln stattfände. Wirkte auf die Flüssigkeitsteilchen eine elektrische Kraft, so würde der Austausch und das Hin- und Herschwingen der einzelnen geladenen Teilchen nicht mehr regellos wie bisher vor sich gehen, sondern solche Zerlegungen, bei denen die Teilmolekeln in ihren Bewegungen zugleich der Richtung der elektrischen Kraft folgten, würden erleichtert werden und daher häufiger stattfinden. Betrachtete man einen Querschnitt senkrecht zur Wirkung der Kraft, so würden nun offenbar mehr positive Teilchen in positiver als in negativer und mehr negative in negativer als in positiver Richtung

Clausius und
seine Theorie der
Leitung.

hindurchgehen. Da für jede Art von Teilmolekeln zwei in entgegengesetzter Richtung stattfindende Durchgänge einander aufheben, so könnte man sagen, es bewege sich eine gewisse Anzahl positiver Teilchen in der positiven und eine gewisse Anzahl negativer Teilchen in der negativen Richtung, und diese entgegengesetzte Bewegung der beiden elektrisch geladenen Teilchen bildete den galvanischen Strom in der Flüssigkeit.

Hittorf; Wanderung der Ionen.

Der Fortschritt in den Anschauungen von Clausius gegenüber denen von Grotthuss bestand also darin, daß durch den Strom nicht eine Zersetzung der Molekeln, sondern nur eine Regelung und Beschleunigung der geladenen Teilchen nach den Elektroden hin bewirkt wurde. Zur selben Zeit etwa begannen die Arbeiten W. Hittorfs über die Wanderung der Ionen während der Elektrolyse, die zu den klassischen Untersuchungen auf elektrochemischem Gebiet gezählt werden müssen. Hittorf war 1824 zu Bonn geboren und seit 1852 Professor der Physik und Chemie an der Akademie zu Münster; er lebt noch heute, seit vielen Jahren im Ruhestand. Außer den elektrochemischen Arbeiten hat er wertvolle Untersuchungen über die mehrfachen Spektren der Elemente und die in verdünnten Gasen stattfindenden Entladungen angestellt, wobei er die Kathodenstrahlen entdeckte. Auch auf rein chemischem Gebiet knüpfen sich an seinen Namen wichtige Entdeckungen.

In seinen hier zu besprechenden Untersuchungen behandelt er die Frage, wie das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Ionen zueinander sei. Man neigte bis dahin im allgemeinen der Ansicht zu, daß die beiden Ionen gleich schnell wanderten, und die Tatsache, daß bei der Zersetzung an den Elektroden nach dem Faradayschen Gesetz äquivalente Mengen der Zersetzungsprodukte auftraten, schien eine Bekräftigung dieser Ansicht. In Wahrheit hat aber der Vorgang der Zersetzung an den Elektroden und alle damit zusammenhängenden Erscheinungen wie Polarisierung usw. direkt nichts mit dem Vorgang der Leitung zu tun. Erst die strikte Trennung dieser Verhältnisse gewährte einen klaren Einblick.

Hittorf erkannte mit scharfem Blick, daß die an den Elektroden während der Elektrolyse eintretenden Konzentrationsänderungen die relative Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Ionen zu bestimmen gestatten müßten. Sehen wir zu, wie das möglich ist.

Die Elektrizitätslehre sagt uns, daß in einem Stromkreis die Stromstärke in jedem Querschnitt gleich sein müsse. Ob aber dabei nur positive Elektrizität in der einen oder nur negative Elektrizität in der entgegengesetzten Richtung fließen müsse, oder etwa zu einem Viertel positive und zu drei Vierteln negative, darüber macht sie keine Aussage, stellt es vielmehr frei. Denn die Bewegung positiver Elektrizität in der einen Richtung ist gleichwertig der Bewegung negativer in der entgegengesetzten, weswegen wir formal berechtigt sind, die gesamte Elektrizität in der einen Richtung wandernd zu denken. Man hat bei den Metallen als Wanderungsrichtung der Elektrizität die der positiven angenommen, neuerdings hat sich aber ergeben, daß bei ihnen lediglich außerordentlich kleine negativ geladene Teilchen, die Elektronen, wandern. In

einem Elektrolyten wandern beide Teilchen. Für eine gleich schnelle Wanderung liegt kein allgemeiner Grund vor. Tatsächlich sind die Wanderungsgeschwindigkeiten nur ausnahmsweise gleich. Wasserstoff- und Chlorion z. B. zeigen bei gleichen wirkenden elektrischen Kräften in wäßrigen Lösungen bei Zimmertemperatur Wanderungsgeschwindigkeiten, die sich wie 5 : 1 verhalten. Bei einem festen Elektrolyten, dem Glas, kennen wir einen Fall, wo das negative Ion überhaupt nicht wandert, sondern nur das positive.

Denken wir uns zwischen zwei parallelen Wandungen eines Gefäßes, die als Elektroden ausgebildet seien, dreißig Grammäquivalente Chlorwasserstoff in wäßriger Lösung und den Inhalt durch zwei den beiden Elektroden parallele durchlässige Scheidewände in drei gleiche Teile geteilt. Wir leiten nun die Elektrizitätsmenge F durch die Lösung, die gerade genügen soll, um an der Elektrode A ein Grammäquivalent Wasserstoff und an der Elektrode B ein Grammäquivalent Chlor auszuschleiden, die wir uns entfernt denken. Die gleiche Elektrizitätsmenge F muß durch jeden beliebigen Querschnitt, also auch durch die beiden Scheidewände C (benachbart A) und D (benachbart B) gegangen sein. Wanderten beide Ionen gleich schnell, so würde $\frac{1}{2}$ Grammäquivalent H^+ mit $\frac{1}{2} F$ aus BD durch die Abteilung DC nach AC hinüber und $\frac{1}{2}$ Grammäquivalent \bar{Cl} mit ebenfalls $\frac{1}{2} F$ von AC durch CD nach DB herüber gewandert sein, zusammen 1 Grammäquivalent Ionen durch jeden Querschnitt. Da aus AC 1 Grammäquivalent H^+ durch Zersetzung entfernt, $\frac{1}{2}$ Grammäquivalent durch Wanderung hinzugekommen ist, so haben wir in AC jetzt noch $9\frac{1}{2}$ Grammäquivalente H^+ und, da $\frac{1}{2}$ Grammäquivalent \bar{Cl} von AC fortgegangen ist, auch genau soviel \bar{Cl} . Durch eine ähnliche Betrachtung finden wir auch für DB $9\frac{1}{2}$ Grammäquivalente Chlorwasserstoff. Daraus folgt, daß bei gleicher Wanderungsgeschwindigkeit die Konzentrationsabnahme des Elektrolyten in AC und BD einander gleich und zusammen gleich der Gesamtmenge des zersetzten Elektrolyten sein muß. In der mittleren Schicht ist dagegen die ursprüngliche Zusammensetzung erhalten geblieben, weil genau so viel Ionen immer hinzugekommen wie fortgewandert sind. Diese Schicht bildet nur einen Durchgangsort.

Wenn die H^+ fünfmal so schnell wandern wie die \bar{Cl} , so werden beim Hindurchleiten der Elektrizitätsmenge F $\frac{5}{6}$ Äquivalente H^+ mit $\frac{5}{6} F$ von BD durch DC nach AC und $\frac{1}{6}$ Äquivalente \bar{Cl} mit $\frac{1}{6} F$ von AC durch CD nach DB wandern, zusammen wieder ein Grammäquivalent Ionen mit der Ladung F durch einen jeden Querschnitt. Die ursprüngliche Zusammensetzung in dem mittleren Teil ist offenbar wieder nicht geändert, sondern nur die in AC und BD. Rechnen wir die Änderung wie oben aus, so befinden sich in AC, an der Kathode, noch $9\frac{5}{6}$, in BD, an der Anode, nur noch $9\frac{1}{6}$ Grammäquivalente Chlorwasserstoff, oder in AC ist ein Verlust von $\frac{1}{6}$, in BD von $\frac{5}{6}$ Äquivalent eingetreten. Wir entnehmen aus diesen beiden Beispielen die Regel: Der Verlust an der Kathode verhält sich zum Verlust an der Anode wie die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions l_A zu der des Kations l_K .

Statt mit Verlusten rechnet man gewöhnlich mit den übergeführten Mengen. Setzen wir die durch den Strom an den Elektroden ausgeschiedenen Mengen des Kations oder des Anions, ausgedrückt in Äquivalenten gleich $1 - n$ — beide sind ja gleich nach dem Faradayschen Gesetz —, und ist der Bruchteil n des Anions von der Kathode zur Anode durch Wanderung übergeführt, so muß der Bruchteil $1 - n$ des Kations von der Anode zur Kathode übergeführt worden sein. Diese experimentell feststellbaren Werte n und $1 - n$ nennt man die Überführungszahlen des Anions bzw. des Kations, und ihr Verhältnis gibt uns nach den oben entwickelten Ansichten das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten; es gilt $\frac{n}{1-n} = \frac{I_A}{I_K} = \frac{\text{Verlust an der Kathode}}{\text{Verlust an der Anode}}$. Aus der ersten Gleichung ergibt sich ohne weiteres $n = \frac{I_A}{I_K + I_A}$ und $1 - n = \frac{I_K}{I_K + I_A}$. n und $1 - n$ stellen also die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden entsprechenden Ionen, d. h. das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeit des einzelnen Ions zur Summe der Wanderungsgeschwindigkeit beider Ionen vor. Bei mehrwertigen Ionen muß auf die Wertigkeit entsprechende Rücksicht genommen werden.

Bei flüchtiger Überlegung ist man zunächst der Meinung, daß bei schnellerer Wanderung des einen Ions eine Anreicherung dieser Ionenart an der einen Elektrode und eine entsprechende Verarmung an der andern eintreten müßte. Dies ist, wie wir gesehen haben, keineswegs der Fall und wäre auch unmöglich, weil sonst freie elektrostatische Ladungen auftreten müßten, zu deren Herstellung ein enormer nicht zur Verfügung stehender Arbeitsaufwand nötig wäre. Aus dem gleichen Grunde müssen stets in einem bestimmten Volum des Elektrolyten gleich viel positive und negative Ionen vorhanden sein, und andererseits muß bei der Ausscheidung an den Elektroden stets eine gleiche Anzahl positiver und negativer Ionen gleichzeitig die Lösung verlassen, wie es das Faradaysche Gesetz verlangt. Unmittelbar an den Elektroden, wo ja nur positive oder nur negative Ionen ausgeschieden werden, geht natürlich auch die Stromleitung anders vor sich als in der Mitte des Elektrolyten, es geht hier nur positive bzw. nur negative Elektrizität durch den Querschnitt.

Man könnte noch die Frage stellen: Wie kann an einer Elektrode ein Grammäquivalent Cl ausgeschieden werden, wenn nur $\frac{1}{6}$ Grammäquivalent durch Wanderung zur Elektrode geführt wird? Darauf ist zu erwidern, daß an den Elektroden stets ein Überschuß von Ionen vorhanden ist, so daß jederzeit mehr ausgeschieden werden können, als durch Wanderung hinzukommen. Die gewöhnliche Diffusion greift hier helfend ein.

Bei gemischten Elektrolyten, etwa in einer Lösung von Chlorkalium und Bromnatrium, beteiligen sich beide Elektrolyte an der Wanderung im Verhältnis ihrer Wanderungsgeschwindigkeiten. Die Tatsache, daß an der positiven Elektrode nur Chlor und kein Brom, wenigstens nicht in wägbarer Menge, ausgeschieden wird, zeigt aufs deutlichste, daß, wie schon vorhin betont, die Phänomene der Leitung und der Zersetzung an den Elektroden scharf auseinanderzuhalten sind.

Diese Überföhrungszahlen, die sich mit dem Wechsel des Lösungsmittels und der Temperatur ändern, sind späterhin für viele Ionen bestimmt worden und gewähren wichtige Einblicke in die Konstitution der Elektrolyte. Vor allem gestatten sie auch in Verbindung mit Molekulargewichtsbestimmungen die Feststellung der Ionen, in die ein Elektrolyt zerfällt. Diese Ionen können je nach der Konzentration der Lösung infolge von Komplexbildung verschieden sein, und so finden wir denn auch vielfach starke Änderungen der Überföhrungszahlen mit Änderung der Konzentration. Eine gewisse Änderung tritt allerdings auch bei unveränderter Ionenbildung ein, denn mit steigender Konzentration werden die Ionen durch die nicht leitenden Teilchen stärker und stärker gehindert werden. Von einer gewissen Verdünnung an bleibt die Überföhrungszahl konstant. Von der bei der Messung angewandten Stromstärke ist die Überföhrungszahl stets unabhängig.

Als Hittorf zuerst mit seinen Anschauungen hervortrat, erfuhr er großen Widerspruch, ja geradezu Ablehnung, und es hat ca. 3 Jahrzehnte gedauert, bis sie zur allgemeinen Anerkennung kamen.

Während der Streit um die Hittorfschen Arbeiten ausgefochten wurde, Leitfähigkeit der Elektrolyte. bemühten sich die Physiker, neue und bequeme Methoden zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Elektrolyten zu schaffen. Bei Leitern erster Klasse war diese Sorge nach Aufstellung des Ohmschen Gesetzes durch die Methode von Wheatstone erledigt. Bei Leitern zweiter Klasse störte aber die bei Stromdurchgang an den Elektroden in den meisten Fällen auftretende Polarisierung, deren Betrag außerdem schwankte. Diese Schwierigkeiten wurden durch mehr oder minder gute Methoden zu überwinden gesucht, die wir aber übergehen können, da sie alle durch die Methode von Friedrich Kohlrausch verdrängt wurden, deren erste Anfänge ins Jahr 1869 reichen und die bald nach mannigfachen Verbesserungen gern benutzt wurde. In ihrer heutigen Gestalt beruht sie auf der Anwendung von Wechselströmen von hoher Frequenz, die mit Hilfe eines kleinen Induktors mit Unterbrecher erzeugt werden, und von unangreifbaren Platinelektroden, die zur Erzielung einer großen Oberfläche platinieren sind; dadurch wird die Polarisierungswirkung des einzelnen Stoßes unschädlich gemacht, und wir können den Widerstand in gleicher Weise wie bei Leitern erster Klasse bestimmen, wenn wir uns nur mit Rücksicht auf den angewandten Wechselstrom eines Telefons zur Nulleinstellung bedienen.

Fr. Kohlrausch war 1840 zu Rinteln geboren, lehrte an verschiedenen Friedrich Kohlrausch. Universitäten und war schließlich von 1895—1905 Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. 1910 starb er im Ruhestande. Ihm verdanken wir auf unserem Gebiet mustergültige Messungen und die Einführung des Begriffes der äquivalenten Leitfähigkeit.

Unter spezifischer Leitfähigkeit κ versteht man ganz wie bei Leitern erster Klasse die in reziproken Ohm ausgedrückte Leitfähigkeit, die ein Flüssigkeitszylinder von 1 qcm Grundfläche und 1 cm Höhe hat. Speziell für Lösungen, mit denen wir es vorzugsweise zu tun haben, hat sich jedoch der Begriff der spezifischen Leitfähigkeit als ungeeignet für numerische Beziehungen

erwiesen. Bei ihnen hängt die Leitfähigkeit fast ausschließlich vom gelösten Stoff ab, und man vergleicht deshalb zweckmäßig die Leitfähigkeit solcher Lösungen, die zwischen zwei 1 cm voneinander entfernten parallelen unangreifbaren Elektroden 1 Grammäquivalent gelöst enthalten. Man nennt diese Leitfähigkeit die äquivalente Leitfähigkeit Λ . Zwischen der spezifischen Leitfähigkeit, die nach der Kohlrauschschen Methode leicht zu bestimmen ist, und der äquivalenten Leitfähigkeit herrscht nun die Beziehung $\Lambda = \kappa\varphi$, wo φ das Volum in ccm bedeutet, in dem ein Grammäquivalent gelöst ist; da uns φ bekannt oder leicht zu ermitteln ist, so können wir auch ohne weiteres zur Kenntnis von Λ gelangen.

Kohlrausch setzte seine Messungen in Beziehung zu denen von Hittorf und gelangte so zu wichtigen Schlüssen. Wir werden zu ihrer Erörterung aber erst nach Besprechung der elektrolytischen Dissoziationstheorie übergehen, weil das Verständnis auf dieser Grundlage leichter ist.

Chemische
Theorie des
galvanischen
Elementes.

Die Ansicht Voltas, daß die Spannung der galvanischen Kette ihren Sitz lediglich an der Berührungsstelle der beiden Metalle hätte, war inzwischen immer lebhafter, zumal von de la Rive, bekämpft worden, und die Anhänger einer chemischen Theorie der galvanischen Kette hatten gegenüber den Verfechtern der reinen Kontaktelektrizität stark an Boden gewonnen. Zu Voltas Zeiten war das Gesetz von der Erhaltung der Energie noch nicht aufgestellt, und er wußte nichts davon, daß die Energie des galvanischen Stromes nur auf Kosten einer anderen Energieart entstehen kann. Er hielt ein Perpetuum mobile für möglich und demnach die Herstellung einer Anordnung, die ohne Abnutzung und Bedienung unerschöpfliche Mengen von elektrischer Energie liefern könnte, für eine zwar ungemein schwierige, aber nicht unmögliche Aufgabe. Nachdem jedoch in der Mitte des 18. Jahrhunderts die Auffindung des Gesetzes geglückt war, ließ sich Voltas Auffassung in der ursprünglichen Gestalt nicht mehr halten. Die chemischen Reaktionen, die zwischen Metall und Flüssigkeiten eintreten und die früher als nebensächlich angesehen wurden, mußten nun als Ursache für die Erzeugung des Stromes betrachtet werden. Als hauptsächlichsten Sitz für die Spannung eines galvanischen Elementes mußte man sich schließlich auch entschließen, die Berührungsstellen von Metall und Flüssigkeiten anzunehmen. Ob allerdings die Spannung an der Berührungsstelle der beiden Metalle gleich Null ist, erscheint auch heutzutage noch fraglich, wahrscheinlich dürfte sie einen kleinen Wert besitzen.

Noch eine andere Aufklärung war von den Anhängern der chemischen Theorie der Voltaschen Kette zu geben: Geht die chemische Energie der im Element sich abspielenden Vorgänge quantitativ in elektrische Energie über oder nur zum Teil? Man kann experimentell prüfen, ob das der Fall ist. Dazu braucht man nur die chemische Energie eines bestimmten Vorganges durch kalorimetrische Messungen zu bestimmen, dann diesen Vorgang in einem galvanischen Element sich abspielen lassen und die dadurch erzeugte elektrische Energie, in Wärme umgesetzt, mit jener zu vergleichen. Man hatte solche Messungen mit dem Daniellelement ausgeführt und aus der guten Übereinstim-

mung, die gefunden wurde, geschlossen, daß die chemische Energie sich völlig in elektrische umsetzte. Messungen an anderen Elementen zeigten dann freilich später, daß diese befriedigende Übereinstimmung nur in seltenen Fällen zu finden ist, und im allgemeinen Verschiedenheit zwischen chemischer und elektrischer Energie besteht; und zwar kann erstere größer oder auch kleiner als letztere sein. Im ersten Falle arbeiten die Elemente unter Wärmeentwicklung, indem der Überschuß an chemischer Energie als Wärme an den beiden Elektroden, den Orten der chemischen Reaktion zum Vorschein kommt, im zweiten unter Wärmeabsorption, indem die fehlende Energie aus der Wärme der Umgebung genommen wird. Durch Aufstellung einer Beziehung zwischen chemischer Energie, elektrischer Energie und dem Temperaturkoeffizienten der EK des zu untersuchenden Elementes konnten die Verhältnisse quantitativ erfaßt werden.

Diese wichtigen Untersuchungen sind mit mehreren Namen, insbesondere mit dem von Helmholtz verknüpft, der damals in vollster Schaffenskraft stand. Er war 1821 zu Potsdam geboren, wurde Militärarzt, Professor der Physiologie, 1871 Professor der Physik in Berlin und 1888 Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, in welcher Stellung er 1894 starb. Verschiedene seiner Arbeiten sind von fundamentaler Wichtigkeit, am bekanntesten ist seine Schrift „Über die Erhaltung der Kraft“.

Einen außerordentlichen Aufschwung nahm die Entwicklung der Elektrochemie durch zwei im Jahre 1887 erschienene Arbeiten. Die eine rührt von van't Hoff her und ist betitelt „Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen“. Van't Hoff, geboren 1852 zu Rotterdam, seit 1878 Professor an der Universität zu Amsterdam, siedelte 1895 nach Berlin über als Mitglied der Akademie der Wissenschaften und starb daselbst 1911. Er muß als einer der hervorragendsten Forscher auf dem Gebiete der physikalischen Chemie bezeichnet werden. In der oben genannten Abhandlung weist er theoretisch und experimentell nach, daß die Gasgesetze von Boyle-Mariotte und von Gay Lussac auch für verdünnte Lösungen gelten, wenn man nur an Stelle des Gasdruckes den osmotischen Druck setzt, und kommt zu folgender überaus bedeutungsvollen Verallgemeinerung des Avogadro'schen Satzes: „Bei gleichem osmotischem Druck und bei gleicher Temperatur enthalten gleiche Volume der verschiedensten Lösungen gleiche Molekülzahl und zwar diejenige, welche bei derselben Spannkraft und Temperatur im selben Volum eines Gases enthalten ist.“

Folgender Versuch wird uns zeigen, was wir unter osmotischem Druck zu verstehen haben. Wir stellen ein mit Wasser gefülltes Gefäß in ein oben offenes, unten mit einer sogenannten halbdurchlässigen Membran verschlossenes Rohr hinein, in das wir ein bestimmtes Volum, z. B. Zuckerlösung, derart gebracht haben, daß das Niveau in beiden Gefäßen gleich ist. Die halbdurchlässige Membran erhält man, indem man in das mit Pergamentpapier oder einem Tonplättchen unten geschlossene Glasrohr z. B. Kupfersulfatlösung gibt und es in eine Ferrocyankaliumlösung taucht; die beiden Flüssigkeiten

Fortschritte
durch van't
Hoff.

füllen dann mit dem bei ihrer Berührung entstehenden Niederschlag von Ferrocyanokupfer die Poren des Zwischenkörpers aus und erzeugen auf diese Weise die gesuchte Membran, die nach Abspülen und Auswaschen zu beliebiger Verwendung bereit ist.

Eine solche halbdurchlässige Membran gewährt, wie schon der Name andeutet, dem Lösungsmittel, hier dem Wasser, freien Durchtritt, aber nicht dem gelösten Stoff, dem Zucker. Wir beobachten nun, daß die Flüssigkeitssäule in dem Rohr allmählich steigt, indem Wasser aus dem Gefäß durch die Membran nachdringt. Wollen wir dieses Steigen verhindern, so müssen wir auf die Oberfläche der Wassersäule einen Druck ausüben; dieser Druck zeigt uns den osmotischen Druck an und spielt für die gelösten Stoffe dieselbe Rolle wie der Gasdruck für die Gase.

Wir können uns sein Zustandekommen unschwer erklären, wenn wir den in einem Lösungsmittel gelösten Molekeln eines Stoffes mutatis mutandis das gleiche Verhalten zuerkennen wie den Gasmolekeln und ihnen demgemäß auch ein Ausdehnungsbestreben zuschreiben. Letzteres kommt allerdings infolge des an der Oberfläche einer Flüssigkeit bzw. Lösung herrschenden riesigen Binnendruckes, der jenem entgegenwirkt, gewöhnlich nicht ohne weiteres zum Ausdruck. Wir können es aber zur Erscheinung bringen, wenn wir uns einer halbdurchlässigen Membran bedienen, an der keine Flüssigkeitsoberfläche vorhanden ist und durch die ungestört vom Binnendruck neues Lösungsmittel eintreten und das Ausdehnungsbestreben sich äußern kann.

Die obengenannten Gasgesetze kann man in die sogenannte Zustandsgleichung $p v = RT$ zusammenfassen, die für Gase und gelöste Stoffe gültig ist. R ist eine Konstante und hat in beiden Fällen den gleichen Wert, T bedeutet die Temperatur in absoluter Zählung (Nullpunkt = -273 Celsiusgrade), p den in dem betreffenden Falle gemessenen Druck und v das Volum, in dem ein Grammolekül des Gases oder des zu untersuchenden gelösten Stoffes enthalten ist. Da R , T stets bekannt und p zu messen ist, so kann v bestimmt werden. Kennen wir nun noch die analytisch leicht zu ermittelnde Konzentration, d. h. die Gewichtsmenge gelösten Stoffes in der Volumeinheit, so erhalten wir durch Multiplikation von v mit der Konzentration das Grammolekulargewicht. Die Kenntnis des osmotischen Druckes, die außer durch direkte osmotische Bestimmungen auch indirekt durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung, die eine Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel zeigt, erworben werden kann, gestattet also, die Frage nach der Molekulargröße der gelösten Stoffe zu beantworten, und damit einen wesentlichen Einblick in die Konstitution der Lösungen zu tun.

Eine große Schwierigkeit machte sich jedoch in der ersten Zeit geltend und ließ auf die sonst so lichtvolle Theorie der Lösungen einen häßlichen Schatten fallen. Viele in Wasser gelösten Säuren, Basen und Salze zeigten Molekulargewichte, die erheblich kleiner waren, als sich nach den Dampfdichtebestimmungen und dem chemischen Verhalten der Stoffe erwarten ließ, oder zeigten bei Annahme „normaler“ Molekulargewichte zu hohe osmotische Drucke.

In einer ähnlichen Lage hatte sich wenige Jahrzehnte zuvor die Molekulartheorie der Gase befunden. Während z. B. das Formelgewicht des Salmiak $\text{NH}_4\text{Cl} = 53,5$ ist, und demnach sein Molekulargewicht im Gaszustande keinesfalls kleiner als diese Zahl sein sollte, wurde es wesentlich kleiner und zwar je nach den Umständen schwankend zwischen jenem Werte und seiner Hälfte gefunden. Nur zögernd hatte man sich damals zur Annahme einer teilweisen Dissoziation in $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ entschlossen, an der heutzutage niemand mehr zweifelt. Der Gedanke, eine solche Dissoziation auch in Lösungen anzunehmen, lag nahe und wurde auch ausgesprochen, ohne jedoch Anklang zu finden. Der Gedanke schien absurd, daß Stoffe wie Chlorkalium, die man durch die kräftigsten Verwandtschaften zusammengehalten glaubte, in Chlor und metallisches Kalium gespalten sein sollten, in metallisches Kalium, das unter Feuererscheinung auf das Wasser einwirkt. Ehe man sich zu einer so weitgehenden Umgestaltung der Ansichten über die Konstitution dieser wichtigen Körperklasse entschloß, mußten die Widersprüche gehoben werden. Dies verdanken wir Svante Arrhenius, geboren 1859 bei Upsala. Er arbeitete mit Unterstützung der Stockholmer Akademie der Wissenschaften mehrere Jahre hindurch in den Laboratorien verschiedener Hochschulen, wurde 1895 Professor der Physik an der neuerrichteten Stockholmer Hochschule und 1905 als erster Leiter des Nobelinstitutes für physikalische Chemie. Seine Arbeiten beziehen sich vielfach auf die Ausbildung und Stützung der von ihm geschaffenen wichtigen elektrolytischen Dissoziationstheorie; in der letzten Zeit hat er seine Aufmerksamkeit vorzugsweise der kosmischen Physik zugewandt.

Arrhenius und
seine Dissozia-
tionstheorie.

Arrhenius wies in seiner Arbeit „Über die Dissoziation der in Wasser gelösten Stoffe“ darauf hin, daß nur diejenigen Lösungen, welche einen zu großen osmotischen Druck zeigten, den galvanischen Strom leiteten und zwar um so besser, je größer die Abweichungen vom normalen, d. h. dem nach dem Formelgewicht zu erwartenden Druck waren. Die anderen Lösungen leiteten so gut wie gar nicht. Zur Erklärung nahm er an, daß die die Leitung bewirkenden gelösten Stoffe zum Teil gespalten wären, und nur die Spaltungsprodukte die Leitung vollführten; er schrieb ihnen elektrische Ladungen zu und nannte sie „Ionen“. Auch verfehlte er nicht darauf hinzuweisen, wie durchsichtig eine Reihe anderer physikalischer und chemischer Tatsachen im Lichte der Annahme freier Ionen würde.

In einer Lösung von Chlornatrium befinden sich also nach der elektrolytischen Dissoziationstheorie neben undissoziierten Molekeln NaCl (eventuell auch Polymolekeln) die Ionen Na^+ und Cl^- . Unter dem Dissoziationsgrad versteht man die Anzahl der gespaltenen Molekeln dividiert durch die gesamte bei fehlender Dissoziation vorhandene Molekelzahl. Diesen Dissoziationsgrad γ kann man einmal aus Messungen des osmotischen Druckes berechnen, wenn man die Anzahl der Ionen kennt, in die eine Molekel sich spaltet, bei NaCl zwei, und den „normalen Druck“, der bei fehlender Dissoziation auftreten würde, was beides der Fall. Sodann kann γ auf einem zweiten völlig verschiedenen und unabhängigen Wege mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt werden, wie

wir sogleich sehen werden, und Arrhenius wies nach, daß die nach beiden Methoden erhaltenen Werte von γ gut miteinander übereinstimmten, was natürlich wesentlich zur Stütze seiner Theorie beitrug.

Die Dissoziation, um die es sich hier handelt, ist nicht mit der des Salmiaks zu vergleichen. Die Spaltungsprodukte in der Lösung tragen elektrische Ladungen und sind frei beweglich, der Energieinhalt ist z. B. beim Na^+ ein ganz anderer als beim Natriummetall. Daß sie frei sind und nicht dem Einfluß der elektrostatischen Anziehung der entgegengesetzten Ladungen unterliegend in den gebundenen Zustand, wie ihn eine nicht dissoziierte Molekel vorstellt, übergehen, muß besonderen Eigenschaften des Lösungsmittels zugeschrieben werden, vielleicht seiner Fähigkeit, sich an die Ionen anzulagern und mit ihnen Komplexe zu bilden; denn viele Tatsachen sprechen dafür, daß die Ionen mit einer Anzahl Molekeln des Lösungsmittels verbunden sind. In der Annahme der freien Ionen besteht eben die Hypothese der elektrolytischen Dissoziation, und es kann sich weiterhin nur um die Frage handeln: Bringt uns die Annahme solcher elektrisch geladener Teilchen Vorteil für unsere wissenschaftliche Erkenntnis? Diese Frage kann man heute mit einem unbedingten Ja beantworten.

Der Theorie blieben zahlreiche Anfeindungen nicht erspart, doch überwand sie alle siegreich, und ihre Zweckmäßigkeit wird gegenwärtig von der großen Mehrzahl der Forscher anerkannt. Sie gewährt in der Tat alle Vorteile, die man von einer guten Theorie verlangen kann: sie faßt eine große Anzahl scheinbar unzusammenhängender Tatsachen unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zusammen und ist eine gute Führerin bei neuen Forschungen. Auch wir wollen uns ihrer fortan bedienen.

Die Hittorfschen Untersuchungen über die Wanderung der Ionen erscheinen in ihrem Lichte viel einfacher, als sie sich den Zeitgenossen darstellten. Das gleiche gilt von den Resultaten Kohlrauschs, die wir bereits kurz erwähnt haben und auf die wir jetzt näher eingehen wollen.

Äquivalente
Leitfähigkeiten

Kohlrausch fand, daß die äquivalente Leitfähigkeit der verschiedenen binären, d. h. aus zwei einwertigen Ionen bestehenden Elektrolyte in wäßriger Lösung mit steigender Verdünnung ausnahmslos zunahm, und daß oftmals bei großer Verdünnung ein Grenzwert erreicht wurde, der dann konstant blieb. War dieser Wert erreicht, so galt das Gesetz: Die äquivalente Leitfähigkeit eines (binären) Elektrolyten ist gleich der Summe zweier Einzelwerte, von denen der eine dem Anion, der andere dem Kation zukommt; oder mit anderen Worten: Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten ist gleich der Summe der Leitfähigkeiten seiner Ionen.

Die Dissoziationstheorie gibt eine einleuchtende Erklärung für dies Verhalten. Erinnern wir uns der früher gegebenen Erläuterung des Begriffes der äquivalenten Leitfähigkeit, so wird diese letztere um so größer sein, je mehr der gelöste Stoff in Ionen gespalten ist, denn nur von der Anzahl der Ionen hängt die Leitfähigkeit ab. Mit steigender Verdünnung nimmt der Dissoziationsgrad γ und dementsprechend die Leitfähigkeit zu, und der maximale Wert wird erreicht sein, wenn praktisch das ganze Grammäquivalent des Elektrolyten

in Ionen gespalten, γ also = 1 ist. Eine weitere Änderung kann nun bei steigender Verdünnung nicht mehr eintreten.

Der Vorzug der Anschauung von Arrhenius gegenüber der von Clausius tritt in diesem Falle deutlich zutage. Nach letzterer sollte die Leitfähigkeit von der Häufigkeit der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekeln abhängen, und man müßte erwarten, daß diese und damit die äquivalente Leitfähigkeit um so größer wird, je konzentrierter die Lösung ist, da dann die Molekeln doch leichter und häufiger miteinander in Berührung kommen können. Die Erfahrung lehrt das Gegenteil in Übereinstimmung mit den Folgerungen der Arrheniusschen Theorie.

Die Größe der äquivalenten Leitfähigkeit einer Lösung ist außer von der Anzahl der zwischen den Elektroden befindlichen Ionen abhängig von der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen. Vergleichen wir daher die äquivalente Leitfähigkeit völlig dissoziierter Lösungen verschiedener (binärer) Säuren, Salze oder Basen, so haben wir es stets mit der gleichen Anzahl Ionen zu tun, und die äquivalenten Leitfähigkeiten werden sich verhalten wie die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen. Da die Ionen frei beweglich sind, so sind die Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen konstante, von der Natur der anderen in der Lösung vorhandenen Ionen unabhängige Größen, und wir können setzen $\Lambda = K(l_K + l_A)$, wo K den Proportionalitätsfaktor, der von den gewählten Einheiten abhängt, bedeutet. Früher haben wir bereits die relative Wanderungsgeschwindigkeit kennen gelernt. Aus dem Verhältnis und aus der Summe lassen sich nun ohne weiteres die einzelnen Wanderungsgeschwindigkeiten finden, und wir erhalten, wenn wir den Proportionalitätsfaktor gleich 1 setzen, d. h. die Wanderungsgeschwindigkeiten in Leitfähigkeitseinheiten ausdrücken, $l_A = n\Lambda$ und $l_K = (1 - n)\Lambda$.

Man hat diese Werte für viele einzelne Ionen bestimmt, und sie stellen charakteristische Größen vor. Später hat man sie auch direkt in cm pro Sekunde gemessen; man kann dies tun, wenn es sich z. B. um farbige Ionen handelt, bei deren Wanderung sich die Farbgrenze verschiebt. In verdünnten Lösungen bei 18° hat man bei einem Potentialabfall von 1 Volt pro cm folgende Werte, um einige Beispiele zu geben, gefunden. Für $K^+ = 0,000669$ cm/sec., für $H^+ = 0,003263$ cm/sec., für $Cl^- = 0,000677$, für $OH^- = 0,001802$ cm/sec. Man nennt diese Wanderungsgeschwindigkeiten die absoluten. Sie sind, wie man sieht, recht klein, am größten für H^+ und OH^- . Der Grund für die Kleinheit liegt in dem ungeheuren Reibungswiderstand, den die Ionen bei ihrer Bewegung durch das Wasser zu überwinden haben. Mit steigender Temperatur nehmen sie zu.

Bei weitgehender Verdünnung, falls alle Molekeln in Ionen gespalten sind, gilt $\Lambda = l_K + l_A$. Ist nur die Hälfte gespalten, so kann die Leitfähigkeit nur halb so groß sein, und wir müssen schreiben $\Lambda = \frac{1}{2}(l_K + l_A)$, wenn wir die Voraussetzung machen, daß der Reibungswiderstand unverändert

geblieben ist. Allgemein muß demnach gelten $\Lambda_{\varphi} = \gamma (l_K + l_A)$, wobei Λ_{φ} die äquivalente Leitfähigkeit bedeutet, die ein Elektrolyt besitzt, wenn ein Gramm-äquivalent im Volum φ ccm gelöst ist, und γ den Anteil, der in Ionen gespalten ist, d. h. den Dissoziationsgrad. Bezeichnen wir den Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit mit Λ_{∞} , so ist, da $\Lambda_{\infty} = l_K + l_A$ und $\Lambda_{\varphi} = \gamma (l_K + l_A)$ ist, $\gamma = \frac{\Lambda_{\varphi}}{\Lambda_{\infty}}$. Man kann also, wie bereits vorhin angedeutet, γ allein aus Leitfähigkeitsversuchen, die bequem auszuführen sind, bestimmen.

Die Ermittlung von γ , dessen Wert von der Temperatur abhängt, hat sich in der Folge zu einer wichtigen Aufgabe gestaltet, denn es besteht ein Zusammenhang zwischen Dissoziationsgrad und chemischer Reaktionsfähigkeit. Auch kann man bei Kenntnis von γ für die betreffende Lösung und unter Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung auf die gelösten Stoffe (bei genügender Verdünnung) eine Konstante, die sogenannte Dissoziationskonstante, berechnen, die unabhängig von jeder weiteren Verdünnung ein Charakteristikum für den betreffenden Elektrolyten bildet. Ausgedehnte Untersuchungen über diese Verhältnisse sind, namentlich an organischen Säuren und Basen, von Ostwald und seinen Schülern ausgeführt worden und haben einen innigen Zusammenhang zwischen der Größe der Dissoziationskonstanten und der chemischen Konstitution erkennen lassen.

Ostwald. Wilhelm Ostwald, geboren 1853 in Riga, wurde daselbst 1882 Professor und 1887 nach Leipzig berufen. Er hat sich namentlich durch seine zahlreichen Lehr- und Handbücher und die vielfachen Anregungen, die er zu geben wußte, sehr große Verdienste um die Entwicklung der physikalischen Chemie erworben. 1906 legte er sein Lehramt nieder, um sich auf anderen Gebieten eingehender betätigen zu können.

Dissoziationsgrad des Wassers. Von besonderem Interesse dürfte noch die Angabe sein, daß es möglich gewesen ist, lediglich aus Leitfähigkeitsversuchen den Dissoziationsgrad des reinen Wassers zu ermitteln und damit die Menge H^+ und \overline{OH} , der beiden Ionen des Wassers, welche in einer bestimmten Menge Wasser enthalten sind. Es wurde gefunden, daß bei 18° je ein Grammäquivalent H^+ und \overline{OH} d. h. 1 g H^+ und 17 g \overline{OH} in etwa 13 Millionen Liter Wasser vorhanden sind. Zu derselben Zahl kam man außer auf dem Wege der Leitfähigkeit auf mehreren voneinander unabhängigen Wegen, und diese gute Übereinstimmung bildet einen der glänzendsten Beweise für die Zweckmäßigkeit der neuen Anschauungen.

Nicht wässrige Lösungen. Für andere Lösungsmittel wie Wasser liegt ebenfalls bereits eine große Anzahl von Messungen vor; sie zeigen, daß die Fähigkeit eines Lösungsmittels, gelöste Stoffe in Ionen zu spalten, mit seinen übrigen Zustandseigenschaften, insbesondere mit seiner Dielektrizitätskonstanten, in Beziehung steht. Die einfachen Gesetzmäßigkeiten wie bei wässrigen Lösungen sind hier aber vielfach nicht mehr zu erkennen, und es herrscht eine große Mannigfaltigkeit, je nach der Natur des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels. Es kommen häufig Assoziationen der Moleküle des gelösten Stoffes untereinander vor, und die Verbindungen des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel sind ebenso wie

wie ihre Ionenspaltung komplizierterer Natur. Die Größe der Leitfähigkeit ist in weiten Grenzen schwankend, in einzelnen Fällen größer als bei den entsprechenden Lösungen in Wasser.

Daß geschmolzene Salze den Strom zum Teil gut leiten, wird vielleicht nicht wundernehmen, eher dürfte die Mitteilung überraschend wirken, daß auch manche feste Stoffe wie Glas merkliche elektrolytische Leitfähigkeit bei nicht zu niedriger Temperatur zeigen.

Bei Gasen liegen die Leitfähigkeitsverhältnisse recht kompliziert; die Leitung wird bei ihnen durch freie Ionen und Elektronen besorgt, und ihre Anzahl ist abhängig von ultravioletter oder radioaktiver Strahlung, hoher Temperatur u. dgl., denn dadurch wird eine Ionisierung herbeigeführt. Letztere kann ungemein gesteigert werden, wenn an die Elektroden hohe Spannung gelegt wird; die vorhandenen elektrisch geladenen Teilchen erfahren dann eine derartige Beschleunigung, daß sie imstande sind, bei ihrem Anprall neutrale Molekeln in neue Ionen und Elektronen aufzuspalten.

Während die Phänomene der Leitung eingehender Bearbeitung unterworfen wurden, blieben die Vorgänge, welche sich an den Elektroden der galvanischen Elemente abspielen, nicht unbeachtet. Schon Helmholtz zeigte, wie man die Spannungen gewisser Ketten aus anderen physikalischen Daten berechnen kann. Von Nernst wurde dann 1889 die osmotische Theorie des galvanischen Elementes gegeben, die sich als ungemein fruchtbar erwiesen hat. Walter Nernst war damals erst 25 Jahre alt, er war 1864 in Westpreußen geboren, wurde 1891 a. o. Professor und 1894 ordentlicher Professor in Göttingen und wirkt seit 1905 an der Berliner Universität. Er hat auf verschiedenen Gebieten der Physik und physikalischen Chemie ausgezeichnete Leistungen aufzuweisen. Weithin bekannt ist die als Nernstlicht bezeichnete elektrische Lampe.

Nernst und
seine osmotische
Theorie der
Stromerzeugung.

Zunächst wollen wir uns mit dem von Nernst gebildeten Begriff der „elektrolytischen Lösungstension“ befassen. Unter „Dampftension“ eines Stoffes verstehen wir sein Bestreben, in den Dampfzustand überzugehen, unter der gewöhnlichen „Lösungstension“ sein Bestreben, in den gelösten Zustand überzugehen, und wir sind imstande, diese Tensionen oder Drucke zu messen. Die Lösungstension des Zuckers z. B. können wir erhalten, wenn wir uns ein Gefäß durch einen halbdurchlässigen verschiebbaren Stempel in zwei Teile geschieden denken; in dem unteren befindet sich gesättigte Zuckerlösung mit festem Zucker als Bodenkörper, in dem oberen reines Wasser. Nur bei einer bestimmten Belastung wird der Stempel in Ruhe sein; ist sie zu groß, so wird er sich nach unten bewegen, reines Wasser wird durch den Stempel von unten nach oben hindurchtreten, und aus der dadurch übersättigten Zuckerlösung wird Zucker ausfallen. Ist sie im Gegenteil zu klein, so wird bei der Bewegung des Stempels nach oben reines Wasser von oben nach unten durch den Stempel treten, und fester Zucker wird in der nun untersättigten Lösung sich auflösen. Die Gleichgewichtsbelastung gibt direkt die Lösungstension, unter der wir, wie aus dem Beispiel erhellt, den osmotischen Druck verstehen, den die im Gleichgewicht

mit dem festen Stoff befindliche Lösung, die gesättigte Lösung, ausübt. Ihre Größe ist abhängig von der Temperatur.

Die gleiche Vorstellung kann man auf den Übergang von Stoffen, in erster Linie von Elementen und speziell Metallen, in den Ionenzustand übertragen. Wasserstoff und die Metalle sind fähig, positive elementare Ionen zu liefern, Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff negative. Die Größe der „elektrolytischen Lösungstension“ können wir nun auf die gleiche Weise ermitteln wie die des gewöhnlichen Lösungsdruckes. Wir denken uns den Stoff in Berührung mit Wasser, das mit den betreffenden Ionen gesättigt ist, und darüber einen für die Ionen undurchlässigen Stempel, der die gesättigte Lösung vom Wasser trennt. Nur bei einer bestimmten Belastung des Stempels wird wiederum dem osmotischen Druck der Ionen das Gleichgewicht gehalten werden, und keine Ionen werden aus dem Stoff in die Lösung oder umgekehrt wandern können; diese Belastung stellt den Wert der elektrolytischen Lösungstension vor, die den gleich großen osmotischen Druck der an diesen Ionen gesättigten Lösung bedeutet. In Wirklichkeit ist der Versuch in der angegebenen Weise allerdings nicht ausführbar, da positive und negative Ionen allein niemals in beträchtlicher Menge auftreten können; uns kommt es hier aber lediglich auf die Erläuterung des Begriffes an.

Mit Hilfe dieses Begriffes kann man sich nun das Zustandekommen einer elektrischen Spannung an der Berührungsstelle eines festen, Ionen liefernden Stoffes und einer Flüssigkeit überaus anschaulich machen. Tauchen wir ein Metall in reines Wasser, so werden infolge der elektrolytischen Lösungstension einige Metallionen entstehen und die Lösung positiv elektrisch laden; dadurch wird gleichzeitig das Metall negativ elektrisch, da bei Entstehung von elektrischer Energie beide Arten von Elektrizität gleichzeitig entstehen müssen. An der Berührungsstelle von Metall und Lösung hat sich also eine sogenannte elektrische Doppelschicht ausgebildet, oder mit anderen Worten, es besteht hier eine elektrische Spannung. Die elektrolytische Lösungstension ist bestrebt, immer mehr Ionen in die Lösung zu treiben, die elektrostatische Anziehung der Doppelschicht wirkt dem entgegen, und es wird offenbar Gleichgewicht eintreten, wenn beide entgegengewirkenden Kräfte einander gleich sind. Da an den Ionen große Elektrizitätsmengen haften (an einem einzelnen einwertigen Ion $15,65 \cdot 10^{-20}$ Coulomb), so tritt dieser Gleichgewichtszustand schon ein, nachdem eine unwägbare Menge Ionen in das Wasser übergetreten ist.

In reinem Wasser wird die Stärke der Doppelschicht oder die Größe der elektrischen Spannung nur von der Größe der elektrolytischen Lösungstension abhängen. Enthält das Wasser schon von vornherein ein zugehöriges Metallsalz gelöst, also zugehörige Metallionen, so widersetzt sich ihr osmotischer Druck dem Eintreten neuer gleichartiger Ionen, und es kann der Fall eintreten, daß der osmotische Druck gerade der elektrolytischen Tension das Gleichgewicht hält; dann wird das Metall keine Ionen aussenden, es wird sich auch nicht elektrisch laden, und keine elektrische Spannung wird auftreten. Die negativen Ionen spielen keine in Betracht kommende Rolle. Hat der osmotische Druck der Metallionen einen anderen Wert, so haben wir zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem

die elektrolytische Tension größer oder kleiner ist als der erstere. Im ersten Falle werden wie bei reinem Wasser Ionen aus dem Metall in die Lösung treten, nur wird, da der osmotische Druck der schon vorhandenen Ionen der elektrolytischen Tension entgegenwirkt, ihre Anzahl und demgemäß auch die elektrische Spannung geringer sein. Im anderen Falle werden Ionen aus der Lösung heraustreten, sich auf dem Metall niederschlagen und ihre positive Elektrizität an das Metall abgeben. Dadurch wird letzteres positiv geladen, die Lösung, die vorher gleich viel positive und negative Ionen enthielt, wird negativ elektrisch, es bildet sich wiederum eine elektrische Doppelschicht aus, deren Anziehung dem zuerst übermächtigen osmotischen Druck entgegenwirkt und sich zur elektrolytischen Tension addiert. Schließlich tritt Gleichgewicht ein.

Die Metalle mit hoher elektrolytischer Lösungstension, die sogenannten unedlen Metalle, werden sich in der Lösung ihrer Salze leicht negativ elektrisch laden, während die edlen Metalle eine positive Ladung annehmen werden. Bei Stoffen, die negative Ionen liefern, liegen die Verhältnisse mutatis mutandis völlig analog.

Die elektrolytische Lösungstension ist wie die Dampftension konstant, solange Temperatur und Konzentration des die Ionen liefernden Elektrodenmaterials sowie das Lösungsmittel ungeändert bleiben. Nernst begnügte sich nicht mit dieser qualitativen Veranschaulichung des Zustandekommens einer elektrischen Spannung, er gab auch an, wie ihr Wert numerisch von der elektrolytischen Lösungstension und dem osmotischen Druck der zugehörigen Metallionen abhängt. Bei Konstanthalten des Tensionswertes klärt uns die Nernstsche Beziehung über die Abhängigkeit der Elektrodenspannung von dem osmotischen Druck der Metallionen bzw. von der Konzentration auf; denn osmotischer Druck und Konzentration sind in verdünnten Lösungen wenigstens, um die es sich hier in erster Linie handelt, einander proportional. Die Experimente haben die Theorie weitgehend bestätigt, und wir sind jetzt also darüber unterrichtet, wie die Spannung eines galvanischen Elementes, die im wesentlichen die Summe zweier Elektrodenspannungen ist, von der Konzentration der die Elektroden beseuchenden Lösung abhängt.

Auch die Frage, unter welchen Umständen an der Berührungsstelle zweier Lösungen, die ja in galvanischen Elementen häufig vorkommt, elektrische Spannungen auftreten, hat Nernst beantwortet. Denken wir uns z. B. eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure gegen eine verdünntere oder gegen reines Wasser geschaltet, so wird der Chlorwasserstoff in das Wasser hineindiffundieren. Nun sind die Wasserstoff- und Chlorionen selbständige Teilchen, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit von Orten höheren zu Orten niederen osmotischen Druckes bewegen. Da die Wasserstoffionen schneller wandern, so wird die vordere Diffusionslinie bald aus Wasserstoffionen bestehen und, da diese Ionen positiv geladen sind, das Wasser bzw. die verdünnte Lösung positiv elektrisch werden, während die hintere Lösung negative Ladung zeigt. Infolge der elektrostatischen Anziehung werden jedoch die positiven Wasserstoffionen in ihrem Lauf gehemmt, die negativen Chlorionen beschleunigt werden, und es wird sich

ein Zustand herstellen, bei dem beide Ionen gleich schnell wandern. Diese elektrische Doppelschicht und damit eine elektrische Spannung wird so lange bestehen bleiben, bis beide Lösungen homogen geworden sind. Die ungleiche Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen stellt sich demnach als die Ursache für das Auftreten einer elektrischen Spannung an der Berührungsstelle zweier Lösungen dar, die das Bestreben haben, sich durch Diffusion zu vermischen. Bei gleichen Wanderungsgeschwindigkeiten der in Betracht kommenden Ionen ist die Spannung gleich Null. Erwähnt sei, daß in verschiedenen Fällen sogar die quantitative Berechnung der auftretenden Spannung aus der Kenntnis der Wanderungsgeschwindigkeiten und der osmotischen Drucke möglich gewesen ist, sie erreichte selten einige Hundertstel Volt.

Die EK eines galvanischen Elementes stellt sich, wenn wir von den kleinen Spannungen an den Berührungsstellen der Metalle und der Flüssigkeiten untereinander absehen, als die Summe zweier Werte dar, weil wir stets zwei Berührungsstellen von Metall und Flüssigkeit haben. Es fragt sich nun, ob wir nicht auch den Wert einer Einzelspannung erfahren können. Wenn wir den Wert der oben besprochenen elektrolytischen Lösungstensionen für die einzelnen Metalle kennen würden, so könnten wir es; wir kennen sie aber nicht, wir können sie nur umgekehrt aus jenen berechnen. Ein Weg ergibt sich aber aus der Möglichkeit, ein solches Element herzustellen, bei dem die Spannung an der einen Elektrode gleich Null ist, dann ist offenbar die gesamte am Element gemessene Spannung gleich der an der anderen Elektrode. In der Tat ist nun die Auffindung einer solchen Elektrode geglückt — wenigstens liegt eine große Wahrscheinlichkeit für eine solche Annahme vor —, und wir sind somit zur Kenntnis der Einzelspannung, die z. B. ein Metall gegenüber einer Lösung zeigt, gelangt.

Die Spannung ändert sich, wie wir bei Besprechung der Nernstschen osmotischen Theorie gesehen haben, mit Änderung der Konzentration der zugehörigen Ionen. Wählen wir für alle vorkommenden Metalle Lösungen von gleicher Ionenkonzentration, so ist die gegen das zugehörige Metall gemessene Spannung lediglich abhängig von der Natur des Metalls, und man bezeichnet diese Reihe als die Spannungsreihe der Metalle. Ob sie die ‚wahre‘ darstellt, ist nicht sicher, denn die verschiedenen Metallionen sind wahrscheinlich zum größten Teil hydratisiert d. h. in wäßriger Lösung mit Wassermolekeln zu Komplexionen zusammengetreten, z. B. das Ion M^+ mit xH_2O zu $M(H_2O)_x^+$, wo x eine unbestimmte ganze Zahl bedeutet. Die Spannung ist aber lediglich abhängig von der Konzentration der Ionen M^+ , die wir nicht kennen, wir wissen höchstens, daß die uns bekannte Gesamtkonzentration $M^+ + M(H_2O)_x^+$ der Konzentration von M^+ im allgemeinen proportional sein wird.

Fast hundertjähriger eifriger Forschung hat es bedurft, um die Voltasche Spannungsreihe durch diese präzisere zu ersetzen. Auch an ihren Enden stehen die unedelsten und edelsten Metalle. Vergleichen wir die Spannungen, wenn die Metalle in solche Lösungen tauchen, die ein Grammion im Liter enthalten, so zeigen die Alkalimetalle Spannungen von ca. 3 Volt unter negativer Ladung

des Elektrodenmetalls. Die elektrolytische Lösungstension treibt mit großer Stärke die Ionen, die hier positive Ladung haben, in die Lösung. Je edler das Metall ist, desto geringer ist die Tension und desto geringer wird die negative Ladung der Elektrode, die Spannung nähert sich der Null, bis schließlich der osmotische Druck überwiegt und bei den sehr edlen Metallen die Spannung wieder erhebliche Werte annimmt, nun aber mit positiver Elektrodenladung.

Aber nicht nur für Elemente, auch für andere Oxydations- und Reduktionsmittel ist es möglich unter Benutzung unangreifbarer Elektroden Einzelspannungen anzugeben, die ein Maß für die Stärke ihrer oxydierenden bzw. reduzierenden Kraft sind. Damit ist der schon von Ritter geahnte innige Zusammenhang zwischen elektrischen und chemischen Eigenschaften der Stoffe quantitativ erfaßt worden.

Bezüglich dieses Punktes seien noch einige Worte gesagt, die uns zugleich einen Einblick in die Theorie des galvanischen Elementes gewähren werden. Nach den Gesetzen der Thermodynamik muß, wenn irgend eine beliebige Zustandsänderung sich „umkehrbar“ vollzieht, die dabei zu gewinnende Arbeit stets bei konstanten äußeren Bedingungen den gleichen Betrag haben, unabhängig von dem Wege, auf dem sich die Änderung vollzieht. So können wir z. B. eine chemische Reaktion sich umkehrbar in einem galvanischen Element abspielen lassen; dann ist die elektrische Energie gleich der Arbeit, die man bei der umkehrbaren Leitung auf einem anderen Wege erhält. Diese Arbeit ist aber mitunter aus den chemischen Gleichgewichtskonstanten berechenbar. Da nun die elektrische Energie sich aus EK und aus bewegter Elektrizitätsmenge zusammensetzt, und letztere nach dem Faradayschen Gesetz proportional der umgesetzten Stoffmenge ist, so läßt sich die EK eines Elementes, in dem sich eine bekannte chemische Reaktion abspielt, auf diesem Wege direkt aus einer chemischen Konstanten, der Gleichgewichtskonstanten, berechnen.

Für den Einzelpotentialsprung läßt sich eine solche Berechnung nicht durchführen, da sich eine chemische Reaktion stets aus (mindestens) zwei Vorgängen, einem Oxydations- und einem Reduktionsvorgang zusammensetzt, von denen der eine sich an der einen, der andere an der anderen Elektrode abspielt. In einem jeden Element müssen diese beiden Vorgänge räumlich getrennt eintreten; es ist dies eine notwendige Vorbedingung für die Entstehung eines elektrischen Stromes. Spielen sie sich an gleicher Stelle ab, so bekommt man keinen Strom. Im Daniellelement Zink / Zinksulfatlösung / Kupfersulfatlösung / Kupfer löst sich bei seiner Betätigung Zink auf und Kupfer schlägt sich nieder. Es findet hier dieselbe chemische Reaktion statt wie beim Eintauchen eines Zinkstabes in eine Kupfersulfatlösung (bzw. eine Lösung der beiden gemischten Sulfate). In diesem Falle geht am Zink der sogenannte Oxydationsvorgang, nämlich die Auflösung des Zinks, und der sogenannte Reduktionsvorgang, nämlich die Ausfällung des Kupfers, gleichzeitig vor sich, die Elektrizitäten haben die Möglichkeit sich dort auszugleichen, und damit geht eben die Möglichkeit verloren, den Ausgleich an anderen Stellen eintreten zu lassen, d. h. einen elektrischen Strom zu bekommen. Allgemein gesprochen ist eine chemische Reaktion zweier

Elektromoto-
rische Kraft und
chemisches
Gleichgewicht.

Körper aufeinander nur dann elektrisch verwertbar, wenn einmal dabei Elektrizitätsmengen entstehen oder verschwinden, d. h. Ionen ihre Ladung ändern, und sodann die beiden Stoffe räumlich getrennt die Umwandlung erleiden können.

Nachdem wir in den letzten Kapiteln unsere Aufmerksamkeit der Größe der Spannungen an den Elektroden und ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren bei (praktischer) Stromlosigkeit zugewandt haben, schreiten wir nunmehr zu einer zusammenhängenden Betrachtung der Vorgänge beim Stromdurchgang sowie zu einer Erörterung der Erscheinungen, die an unangreifbaren Elektroden wie Platin, Kohle usw. stattfinden.

Elektrolyse und
Polarisation.

Bei allen Elektrolysen kann man die Beobachtung machen, daß in mehr oder minder starkem Maße eine elektromotorische Gegenkraft auftritt; an jeder Elektrode wird die vor Stromdurchgang vorhandene Spannung, der dort bestehende Potentialsprung, geändert, und diese Änderung bezeichnet man mit dem Namen Polarisation. Besonders deutlich tritt sie an unangreifbaren Elektroden ein. Nehmen wir zwei in Salzsäure tauchende Platinelektroden, zwischen denen im Ruhezustande die Spannung Null herrscht, und leiten einen Strom hindurch, so erleidet die elektromotorische Kraft E_K des elektrolysierenden Stromes eine deutliche Schwächung. Unterbrechen wir den Primärstrom und verbinden die beiden Elektroden unter Einschaltung eines Galvanometers, so wird von diesem ein dem Primärstrom entgegengerichteter Strom angezeigt, der schnell schwächer und schwächer wird und „Polarisationsstrom“ heißt. Für einen Stromkreis, in dem eine bestimmte E_K , und obige Polarisationzelle vorhanden sind, hat das Ohmsche Gesetz die Gestalt $J = \frac{E_1 - E_2}{W}$, wo E_2 die E_K der Polarisation, W den Gesamtwiderstand des Kreises und J die Stromstärke bedeuten.

Die Feststellung dieser Verhältnisse und die Gewinnung einer anschaulichen und experimentell begründeten Vorstellung über das, was an den Elektroden beim Hindurchleiten eines Stromes geschieht, hat viel Mühe gekostet. Gehen wir zunächst wieder von zwei unangreifbaren Elektroden aus, die in eine Lösung von Salzsäure tauchen, so wissen wir bereits, daß, wenn sonst keine Hindernisse vorliegen, die Leitung des Stromes schon durch die geringste angelegte E_K erfolgen kann. Kann nun aber die Zersetzung an den Elektroden auch in diesem Falle bei der geringsten E_K stattfinden? Wir können diese Frage jetzt mit „ja“ beantworten.

Stellen wir einen Versuch in der Weise an, daß wir an die beiden in Salzsäure befindlichen Elektroden eine nach Willkür zu regelnde E_K legen, so beobachten wir an dem in den Stromkreis geschalteten Galvanometer schon bei der geringsten E_K einen kleinen Stromstoß, der aber bald aufhört; die Nadel kehrt zur Nullstellung zurück. Bei Verstärkung der angelegten E_K wiederholt sich das gleiche Bild, Ausschlag und Rückkehr zur Nullstellung, bis von einer bestimmten E_K an die Nadel nicht mehr in die Ruhestellung zurückkehrt, sondern ein dauernder Strom erhalten bleibt. Allerdings ganz so ideal, wie

hier geschildert, vollzieht sich der Versuch nicht infolge sekundärer Störungen, auf die wir noch zu sprechen kommen, und von denen wir vorläufig absehen.

Schalten wir die angelegte EK aus und verbinden die beiden Elektroden direkt, so zeigt das Galvanometer, wie schon erwähnt, einen Strom in entgegengesetzter Richtung, den sogenannten Polarisationsstrom, an. Zur Erklärung wollen wir annehmen, daß vor Beginn der Elektrolyse an den Elektroden Gleichgewicht zwischen Salzsäure und ihren Komponenten Wasserstoff und Chlor herrscht. Letztere beiden bilden ja Salzsäure bei Gegenwart von Platin freiwillig, aber gewisse, wenn auch minimale Spuren von ihnen bleiben in freiem Zustande vorhanden, denn bei allen chemischen Gleichgewichtszuständen darf die Konzentration keines reagierenden Bestandteiles gleich Null werden, denn sonst müßten unendlich große Arbeitsmengen ins Spiel kommen, die wir bei allen Untersuchungen als ausgeschlossen betrachten. Wird nun eine EK angelegt, so findet an der Anode Ausscheidung von Chlor, an der Kathode von Wasserstoff statt, doch kann die Konzentration dieser beiden Stoffe nach dem Gesetz der Erhaltung der Energie höchstens so groß werden, daß die maximale Arbeit, die bei ihrer Vereinigung zu Salzsäure von der benutzten Konzentration erhalten werden kann, gleich der aufgewendeten elektrischen Energie ist. Der Galvanometerausschlag muß also bald auf Null zurückgehen. Man sieht, die Konzentration der ausgeschiedenen Stoffe spielt eine Hauptrolle, denn die anzuwendenden, bzw. die zu gewinnenden Arbeiten sind von dieser Konzentration abhängig. Eine ähnliche Rolle spielen nach den früheren Darlegungen die Konzentrationen der H^+ und Cl^- , doch wollen wir diese so groß wählen, daß sie während der Versuche an den Elektroden praktisch keine Änderung erleiden. Mit steigender EK können Wasserstoff und Chlor zu immer höheren Konzentrationen angehäuft werden; haben sie das durch die äußeren Umstände bedingte Konzentrationsmaximum erreicht, das heißt, entweichen sie etwa in dem Maße in die Atmosphäre, in dem sie entstehen, so wird bei einer weiteren Steigerung der EK der Strom nicht mehr auf Null zurückgehen, sondern dauernd einen endlichen Wert annehmen. Man hat diesen Wert der EK als Zersetzungswert bezeichnet.

Es sei noch hervorgehoben, daß die Größe eines jeden einzelnen Elektrodenpotentialsprunges unabhängig ist von der Größe des anderen, was bei flüchtiger Überlegung überraschend wirkt. Jeder Potentialsprung ist nur abhängig von der Konzentration des ausgeschiedenen, an der Elektrode befindlichen Stoffes und der Konzentration der zugehörigen Ionen.

Um das allmähliche Ansteigen des Potentialsprunges auch an einer Elektrode zu verstehen, auf der Metall niedergeschlagen wird, muß man berücksichtigen, daß die Konzentration des ausgeschiedenen Metalles infolge Bildung fester Lösung oder dgl. ebenfalls allmählich steigen kann und erst bei gewisser angelegter EK die Konzentration des massiven Metalls erreicht. Ist dieser Punkt da, kann also der Strom dauernd unsere Anordnung passieren, so ergibt sich der Potentialsprung an der Elektrode, auf der Metall niedergeschlagen ist, genau so groß wie der, den eine massive Metallstange, in eine solche Lösung

getaucht, freiwillig zeigt. Die elektrolytische Lösungstension hat den Maximalwert erreicht, der dem massiven Metall dauernd zukommt.

Die Erkenntnis dieser Vorgänge ist dadurch wesentlich erschwert worden, daß die Versuche nur ausnahmsweise, wie schon angedeutet, in der geschilderten Einfachheit verlaufen. Einmal erfolgt der Übergang aus dem Ionen- in den unelektrischen Zustand und umgekehrt nicht immer umkehrbar, und sodann bleiben auch die Konzentrationen der ausgeschiedenen Bestandteile an der Elektrode nicht erhalten, sondern ändern sich dauernd infolge von Diffusion oder auch einer chemischen Reaktion. Daher kommt es, daß auch schon unterhalb des Zersetzungswertes eine leichte andauernde Elektrolyse zu beobachten ist. Wir können sie verstärken, wenn wir dafür sorgen, daß sich die an den Elektroden ausgeschiedenen Produkte überhaupt nicht anhäufen, sondern in dem Maße, in dem sie entstehen, fortgeschafft werden; an eine Elektrode, an der Wasserstoff ausgeschieden wird, brauchen wir z. B. nur ein Oxydationsmittel, z. B. Kaliumpermanganat zu tun; neben diesem kann Wasserstoff nur in außerordentlich kleiner Konzentration bestehen; wird sie höher, so wird er durch Oxydation wieder beseitigt, es tritt eine Depolarisation ein. Das Oxydationsmittel erzeugt also gewissermaßen immer von neuem ein Vakuum für Wasserstoff.

Wie steht es nun, wenn wir zwei oder mehrere Arten von Kationen haben, etwa ein Gemisch von Kupfer- und Kadmiumsulfat? An der Leitung des Stromes beteiligen sie sich nach Maßgabe der Anzahl der einzelnen zwischen den Elektroden befindlichen Ionen und ihren Wanderungsgeschwindigkeiten, an der Elektrode geht die Ausscheidung aber derart vor sich, daß die Potentialsprünge Kupfermetall/Kupferionen und Kadmiummetall/Kadmiumionen einander gleich bleiben. Dies hat zur Folge, daß aus einer solchen Lösung praktisch nur Kupfer ausgeschieden wird. Denn der Zersetzungswert der Kupferlösung, das ist der Potentialsprung massives Kupfer/Kupferionen, ist, solange die Konzentration der Kupferionen nicht gar zu klein im Verhältnis zu der der Kadmiumionen ist, erheblich kleiner als der Zersetzungswert der Kadmiumlösung, das ist der Potentialsprung massives Cadmium/Kadmiumionen; infolgedessen kommt es gar nicht zur Bildung massiven Cadmiums, sondern nur zur Bildung eines Cadmiums von geringerer Konzentration, das analytisch nicht nachweisbar ist. Wenn wir nun eine EK anwenden, die wohl zur Ausscheidung vom massivem Kupfer auch aus verdünnter Lösung genügt, nicht aber zu der des massiven Cadmiums, so wird die Elektrolyse, falls nicht Nebenreaktionen auftreten, nach Ausscheiden des Kupfers überhaupt zum Stillstand kommen; das Cadmium wird erst bei Anlegung einer stärkeren EK zur Ausscheidung gelangen, die über seinem Zersetzungswert liegt. Dieses Prinzip der abgestuften EK findet in der Tat heutzutage in der Elektroanalyse ausgedehnte Anwendung. Auch für die Darstellung neuer Verbindungen ist es von Bedeutung; in letzterem Falle spielen auch katalytische Einflüsse eine große Rolle.

Früher nahm man an, daß alle Kationen, die an die Elektrode kamen, auch ausgeschieden wurden, also in unserem Beispiel stets Kupfer und Cadmium,

und daß das Cadmium dann sekundär auf die Kupferionen unter Bildung von metallischem Kupfer und Cadmiumionen reagierte. Dieser sekundären Reaktionen bedarf es aber nicht, wir kommen mit der vorhin dargelegten Auffassung primärer Reaktionen aus.

In analoger Weise wie bei den Kationen regelt sich auch die Ausscheidung, falls verschiedenartige Anionen vorhanden sind; wir können auch hier von verschiedenen Zersetzungswerten sprechen. Ein erhebliches Interesse bot z. B. die Feststellung, daß bei der Behandlung von Kalilauge zwischen zwei Platinelektroden mit wachsender EK, während gleichzeitig Acetylen durch die Anodenflüssigkeit geleitet wurde, zwei Zersetzungswerte vorhanden waren. Hielt man die angelegte EK zwischen dem ersten und zweiten Wert, so war der ausgeschiedene Sauerstoff nur imstande, das Acetylen zu Ameisensäure zu oxydieren, und zwar entstand sie quantitativ. Steigerte man die Kraft über den zweiten Wert hinaus, so wurde die Konzentration des Sauerstoffs so stark erhöht, daß jetzt auch die Oxydation des Acetylens zu Kohlensäure und anderen Produkten erfolgte.

Diese Darstellungsweise der Ameisensäure ist insofern von Interesse, als sie uns einen Weg zeigt, um einen Stoff quantitativ ohne die meist lästigen Nebenprodukte zu erhalten. Leider ist eine technische Anwendung wenig aussichtsvoll, da infolge der beschränkten EK nur geringe Stromdichten zur Verfügung stehen.

Unsere bisherigen Betrachtungen haben sich auf unangreifbare Anoden beschränkt, wir wollen nun die Vorgänge beleuchten, die an einer löslichen Metallanode auftreten. Elektrolysieren wir eine Cadmiumchloridlösung mit einer Cadmiumanode, so bemerken wir keine Chlorentwicklung mehr, sondern eine Auflösung von Cadmium. Wie haben wir uns das nun vorzustellen? Wird vielleicht dort Chlor ausgeschieden und reagiert dies so schnell chemisch auf die Elektrode, daß wir es gar nicht nachweisen können? Oder sollen wir dem Cadmium die Fähigkeit zuerteilen, positiv elektrisch geladen in Lösung zu gehen, und nur den letzteren Vorgang annehmen, wie wir es bisher getan haben? Über die Zweckmäßigkeit der einen oder anderen Betrachtungsweise hat man sich gestritten und streitet sich noch. Es erscheint zur Erzielung einer einfachen und übersichtlichen Darstellung zurzeit angemessen, beide Vorgänge als möglich anzunehmen, und sie sich so abspielend zu denken, daß wiederum beide in Betracht kommende Potentialsprünge Cadmium/Cadmiumionen und Chlor/Chlorionen einander gleich bleiben. Bei äquivalenten Cadmium- und Chlorionenkonzentrationen und der Gegenwart von metallischem Cadmium an der Anode darf die Konzentration des Chlors, damit dieser Bedingung genügt wird, nur außerordentlich klein sein. Bei der Elektrolyse kann nun, wenn wir von der Änderung der Ionenkonzentration, die wir als konstant annehmen wollen, absehen, nur Cadmium aufgelöst oder Chlor ausgeschieden werden (von der Mitwirkung der Ionen des Wassers sei abgesehen); geschieht das erstere, so bleibt der Potentialsprung konstant, da ja die Konzentration des massiven Cadmiums unveränderlich ist; geschieht das letztere, so wird er sich sofort

erhöhen, da die Konzentration des ausgeschiedenen Chlors, falls dies nicht in demselben Maße fortgeschafft wird, anwachsen muß. Da nun die Natur stets den Weg mit dem geringsten Arbeitsaufwand bevorzugt, so werden wir in diesem Falle am einfachsten annehmen, daß praktisch nur Cadmium unter Aufnahme positiver Ladung als Ion in Lösung geht.

Würden wir nicht massives Cadmium, sondern etwa ein Cadmiumamalgam anwenden, so würde sich die Konzentration des Amalgams an der Elektrode und damit der Potentialsprung Cadmium/Cadmiumionen ändern, und es müßte sich demgemäß auch die Konzentration des ausgeschiedenen Chlors erhöhen, in diesem Falle also würden beide Vorgänge, die Ionenbildung und Ionenentladung, nebeneinander stattfinden.

Wenn wir von der entwickelten Vorstellung Gebrauch machen und den elementaren Stoffen die Fähigkeit erteilen, als Ionen in Lösung zu gehen, so können wir die Frage aufwerfen: Kann das eine Element nur positive und das andere Element nur negative Ionen bilden?

Nehmen wir ein Element von ausgesprochenem Metallcharakter, wie Cadmium, so bildet dies unter dem Einfluß des elektrischen Stromes als Anode positive Ionen, als Kathode hingegen, in eine Lösung getaucht, reagiert es nicht, sondern verhält sich wie eine indifferente Elektrode, an der Wasserstoff oder ein anderes positives Ion entladen wird. Analog bildet Sauerstoff nur negative Ionen.

Findet nun zwischen den ausgesprochenen Bildnern positiver und denen negativer Ionen eine scharfe Scheidung oder ein allmählicher Übergang in der Weise statt, daß ein Element sowohl als positives, wie als negatives Ion in Lösung gehen kann? Ein solches Element würde dann als ein Zwitterelement zu bezeichnen sein.

In der Tat gibt es derartige Elemente. Das prägnanteste Beispiel bildet das Tellur. Stellen wir uns eine völlig symmetrische Anordnung in der Weise her, daß wir zwei Tellurelektroden in Kalilauge von beliebiger Konzentration tauchen, und leiten wir einen Strom hindurch, so bemerken wir an keiner der Elektroden eine Gasentwicklung. Beide Elektroden gehen in Lösung, die Anode unter Bildung einer farblosen Lösung von tellurigsäurem Kalium, die Kathode unter Bildung einer roten Lösung von Tellurkalium, die bei Gegenwart von Luft graues metallisches Tellur ausscheidet.

Andere Elemente, wie Antimon, Arsen, Selen, Jod, zeigen unter bestimmten Umständen ebenfalls die Fähigkeit, anodisch und kathodisch in Lösung zu gehen.

Wir wollen nun wieder zu einer ausgesprochenen Metallelektrode, wie Silber, die in eine Silbernitratlösung taucht, zurückkehren. Die Höhe des Potentialsprunges an der Elektrode ist nach unseren bisherigen Erörterungen nur von der Konzentration der Metallionen und der Konzentration des Metalles selbst abhängig. Wählen wir erstere so groß, daß eine Änderung praktisch zu vernachlässigen ist, so muß, da letztere bei Verwendung massiver Metalle

konstant ist, der Potentialsprung konstant bleiben, auch während wir Strom durch die Elektrode zur Lösung oder umgekehrt schicken. Eine Kombination Metall/Metallsalzlösung/Metall soll also demnach, solange die gemachten Voraussetzungen bestehen, keine Polarisation aufweisen, sie soll sich stets so verhalten wie ein Metalldraht von gleichem Widerstand. Die Versuche ergaben aber fast stets das Vorhandensein von Polarisation. Dieser Befund war sehr auffällig und legte die weitere Frage nahe, ob die Polarisation an der Anode oder an der Kathode ihren Sitz hat. Es zeigte sich, daß in allen Fällen, in denen überhaupt Polarisation beobachtet wurde, sie sowohl an der Anode wie an der Kathode, wenn auch in verschiedener Stärke, auftrat. Bei Temperaturerhöhungen gingen die Polarisierungen stets, und zwar meist sehr stark zurück.

Wie können wir uns diese Polarisierungen erklären? Nach den gemachten Annahmen sollte bei den von uns untersuchten Zellen keine Konzentrationsänderung, sondern lediglich der Übergang Metall/Metallion und demnach nur ein Ladungswechsel in Betracht kommen. Man könnte ja nun meinen, daß dem Ladungsaustausch selbst sich wechselnde Hindernisse, je nach Art der Elektrode und des Elektrolyten, entgegenstellen, und er nach den Umständen mehr oder weniger schnell erfolgen kann. Es erscheint aber nicht zweckmäßig, ein derartiges neues hypothetisches Moment, über das wir gar nichts aussagen können, einzuführen, zumal wir damit eigentlich die ganze chemische Theorie der Polarisation fallen lassen, bevor wir uns nicht überzeugt haben, daß auf keinem anderen Wege eine Erklärung möglich ist. Einen Fingerzeig für eine solche gab aber die Beobachtung, daß Spuren von schwefelsaurem Strychnin, Brucin oder Gelatine, die den Verlauf gewisser chemischer Reaktionen verzögern, hier vielfach polarisationserhöhend wirkten, und zwar sowohl anodisch wie kathodisch.

Kann es sich nun nicht auch bei unseren Zellen um einen chemischen Vorgang handeln? Wir wollen zunächst die Anode betrachten. Nehmen wir an, daß das Metall nicht die Fähigkeit hat, primär in den Ionenzustand unter Ladungsaufnahme überzugehen, sondern die Entladung des negativen Radikals stattfindet und eine chemische Einwirkung desselben auf das Metall, so haben wir es mit einer chemischen Reaktion zu tun, und es wird unmittelbar verständlich, daß bei Verlangsamung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit die Konzentration der in unelektrischem Zustande ausgeschiedenen Stoffe und damit der Potentialsprung wächst.

Wir brauchen aber auch die Auffassung von der primären Ladungsaufnahme der Metalle nicht zu verlassen, um zu einer chemischen Reaktion an der Anode zu gelangen, wenn wir die schon früher erwähnte Hydratation der Ionen heranziehen. Tun wir dies, dann ist die Konzentration der freien Metallionen trotz genügender Salzkonzentration doch stets gering, und es wird, wenn die neugebildeten Ionen nicht äußerst schnell in die Hydratverbindung eintreten, eine Konzentrationserhöhung derselben und damit eine Erhöhung der Polarisation einsetzen.

Insgesamt lassen sich also auch diese neuen Beobachtungen mit der Theorie der chemischen Polarisation vereinigen, und wir können annehmen, daß an der Anode beide elektrischen Vorgänge, die Entladung negativer und die Bildung positiver Ionen, stattfinden können. Je nach der Geschwindigkeit, mit der einerseits die neugebildeten positiven Ionen Hydrate bilden oder sonst eine chemische oder physikalische Reaktion eingehen, und mit der andererseits das gleichzeitig ausgeschiedene negative Radikal physikalisch oder chemisch reagiert, wird der erste oder zweite elektrische Vorgang überwiegen.

Auch für die an der Kathode auftretenden Polarisationen läßt sich die Hydratation als Erklärung heranziehen. Man kann sich vorstellen, daß bei Stromdurchgang die freien Ionen entladen werden, wobei gleichzeitig infolge der nicht genügenden Aufspaltungsgeschwindigkeit der Ionenhydrate eine Konzentrationsverminderung der freien Ionen und damit eine Polarisation auftritt. Insbesondere das gleichzeitige Auftreten der Polarisation an Kathode und Anode findet durch diese Annahme befriedigende Erklärung, denn es handelt sich um dieselbe Reaktion: Ionenhydrat \rightleftharpoons Ion + Wasser, die an der Anode in der einen Richtung, an der Kathode in der anderen sich abspielt, und jede katalytische Beeinflussung muß demnach die Geschwindigkeit der Reaktion in jeder Richtung in gleichem Verhältnis ändern.

Neben dieser Ursache kann für die kathodische Polarisation noch eine andere in Betracht kommen. Man darf es als wahrscheinlich erachten, daß das entladene Metallion zunächst in gelöstem Zustande bleibt, und wir es somit mit einer Metalllösung zu tun haben; gewisse Erscheinungen weisen darauf hin, daß wir solche auch in anderen Fällen annehmen müssen. Geht nun diese Ausscheidung von Metall aus einer solchen Lösung nicht schnell genug vor sich, so wird die Lösung übersättigt, die Konzentration des ausgeschiedenen Bestandteiles wächst, und die Polarisation setzt ein.

Alle diese zuletzt besprochenen Versuche sind, wie ausdrücklich bemerkt sei, unter Umständen gemacht, unter denen sich die Metalle nach dem Faradayschen Gesetz bei Gleichstrom auflösen, und sie lassen kaum einen Zweifel, daß die auftretenden Polarisationen durch die zu geringe Geschwindigkeit chemischer Reaktionen bedingt sind. Sie leiten uns über zu einer Gruppe von Erscheinungen, die auf den ersten Blick gar nichts mit ihnen zu tun haben, nämlich zu denen der Passivität.

Passivität.

Der Name Passivität stammt von Schönbein, der damit den Zustand bezeichnete, den Eisen in Salpetersäure oder bei anodischer Polarisation in Sauerstoffsäuren annimmt, im Gegensatz zu seinem gewöhnlichen aktiven Zustand. Der passive Zustand ist dadurch charakterisiert, daß das Eisen die Fähigkeit verloren hat, sich freiwillig unter Wasserstoffentwicklung oder bei der anodischen Behandlung zu lösen, in letzterem Falle tritt Sauerstoffentwicklung ein. In den letzten Jahren hat man gefunden, daß diese Erscheinung, die schon zu Ende des 18. Jahrhunderts beobachtet wurde, keineswegs auf das Eisen beschränkt, sondern sehr verbreitet ist.

Im Anschluß an Faraday ist man bis vor etwa einem Jahrzehnt wohl ziemlich allseitig der Meinung gewesen, daß die passiven Erscheinungen durch eine Oxydhaut bedingt seien, die das Metall bedeckt und vor weiterem Angriff, bzw. weiterer Betätigung schützt. Daß in einer ganzen Anzahl von Fällen dies tatsächlich zutrifft, lehrt der Augenschein. Blei ist z. B. als Anode bei nicht zu geringer Stromdichte in Natriumchromatlösung unlöslich und bedeckt sich mit einer sichtbaren Schicht von Chromat, bzw. Superoxyd, an der sich der Sauerstoff entwickelt. Analoge Erscheinungen treten stets auf, wenn der Elektrolyt lediglich aus einem Salz besteht, dessen Anion mit dem Anodenmetall eine schwerlösliche Verbindung bildet.

Sehr bemerkenswert ist, daß glatte Auflösung des Anodenmetalles erfolgt, wenn man zu dem vorher gekennzeichneten Elektrolyten einen zweiten im Überschuß setzt, dessen Anion mit dem Anodenmetall eine leichtlösliche Verbindung gibt. Setzt man zu obiger Lösung von Natriumchromat Natriumchlorat im Überschuß, so geht das Blei anodisch glatt in Lösung, und es entsteht quantitativ ein schöner Niederschlag, der von der blank bleibenden Elektrode abrollt. Dieses Verhalten hat gelegentlich in der Technik zur Darstellung schwerlöslicher Verbindungen Anwendung gefunden, und es wird dadurch hervorgerufen, daß sich in der gemischten Lösung infolge des Mitwirkens der überschüssigen Chlorationen eine von Chromationen freie Flüssigkeitsschicht unmittelbar an der Elektrode bald nach Beginn der Elektrolyse ausbildet, die das Entstehen des Niederschlages unmittelbar an der Elektrode und damit ein Haften desselben verhindert. Nur bei Beginn der Elektrolyse kann sich in dem kleinen Zeitmoment, der zur Ausbildung jener von Chromationen freien Schicht benötigt wird, direkt an der Anode Bleichromat bilden, doch ist dieser Niederschlag kein Schutz, denn eine dichte, für Ionen undurchlässige Decke entsteht nur dann, wenn sie dauernd geflickt werden kann.

Die Erwartung liegt nun nahe, daß in allen Fällen, in denen die Passivität durch die Bildung eines Niederschlages hervorgerufen wird, sich analoge Erscheinungen hervorrufen lassen. Nickel ist bei der anodischen Behandlung in Kaliumsulfatlösung passiv, setzt man Chlornatrium hinzu, so findet wohl eine Auflösung von Nickel statt, es wird aber kein von der Elektrode abrollender Niederschlag sichtbar.

Diese Beobachtungen legen schon den Gedanken nahe, daß nicht alle Fälle der Passivität dadurch zu erklären sind, daß das ursprünglich aktive Metall durch einen schützenden Überzug passiv wird, sondern daß hier noch andere Ursachen mitspielen. Und da bringen uns nun die vorher mitgeteilten Polarisationsmessungen an Metallen, die in die zugehörigen Metallsalzlösungen tauchen, weitere Klärung. Wir haben gesehen, daß sie am einfachsten durch mangelnde chemische Reaktionsgeschwindigkeit, insbesondere durch mangelnde Bildungs- und Aufspaltungsgeschwindigkeit von Ionenhydraten zu erklären sind; gibt man dies zu, so lassen sich auch die Passivitätsphänomene, die nicht durch einen Niederschlag hervorgerufen werden, in analoger Weise deuten. Bei den passiven Metallen erfolgt die Ionenhydratation so langsam

(eine gewisse Auflösung findet stets statt), daß die Konzentration der freien Ionen und damit der Potentialsprung an der Elektrode in kurzer Zeit so hoch ansteigt, daß Ausscheidung des negativen Radikals, bzw. von Sauerstoff erfolgen kann. Qualitativ bieten diese Erscheinungen gegenüber den früher entwickelten Versuchen nichts Neues und sind nur quantitativ insofern bemerkenswert, als die chemische Polarisierung so stark geworden ist, daß die ausgeschiedenen Radikale, bzw. ihre Zersetzungsprodukte sichtbar werden. Wir werden von diesem Standpunkte aus unter Passivitätserscheinungen fortan alle zu verstehen haben, bei denen chemische Polarisierung auftritt, und wir sehen, daß die Passivität nicht Ausnahme, sondern Regel ist, und daß sie nicht an sauerstoffhaltige Anionen gebunden ist, wie man annahm, sondern auch bei Chloriden auftritt, ebenso in anderen Lösungsmitteln und vor allem auch an der Kathode. Über ihre Abhängigkeit von den verschiedenen Faktoren sind wir freilich noch wenig unterrichtet.

Für die eigenartige Verschiebung der Wertigkeit, die bei der Auflösung mancher Metalle zutage tritt, wird man dieselben Gründe anführen können. Ein besonders auffälliges Beispiel bildet das Chrom. Bleibt es einige Zeit an der Luft liegen, oder wird es Anode, z. B. in Schwefelsäurelösung, so hat es nahezu ganz die Fähigkeit verloren, zweiwertig in Lösung zu gehen, durch Erwärmen in verdünnter Salzsäure erhält es sie wieder. In diesem letzteren Zustande verhält es sich wie ein unedles Metall, etwa wie Zink, löst sich freiwillig auf, und man kann dabei Arbeit gewinnen, während es im passiven Zustande hauptsächlich sechswertige Ionen liefert und sich elektromotorisch wie ein edles Metall verhält. Wir können also auf diese Weise unedle in edle Metalle verwandeln, indem sich die Hydratationsgeschwindigkeiten der beiden verschiedenwertigen Ionen verschieben. Würden beide zu gering, so müßte sich Sauerstoff entwickeln.

Entstehen an den Elektroden jedoch feste oder gasförmige Schichten, die für die Ionen unpassierbar sind, wie bei den sogenannten Ventilzellen, so treten neue Verhältnisse auf. Dann findet eine Entladung nicht mehr unmittelbar an der Elektrode statt, sondern, falls die zur Verfügung stehende Spannung genügt, an dieser Schicht, und das negative Elektron wandert allein durch diese Schicht. Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn wir die eine Elektrode innerhalb, die andere oberhalb der Flüssigkeit anordnen: an der Flüssigkeitsoberfläche bemerken wir bei genügendem Potentialgefälle eine Ausscheidung des positiven, bzw. negativen Bestandteils. In diesen Fällen spielt die chemische Polarisierung nur eine verschwindende Rolle. Natürlich können auch Übergänge auftreten. —

Schluß.

Aus der vorstehenden Schilderung, die auf Vollständigkeit keinen Anspruch erhebt, haben wir entnehmen können, wie vielseitig die Probleme sind, an deren Lösung die wissenschaftliche Elektrochemie gearbeitet hat und noch arbeitet. Sie hat sich bisher im wesentlichen auf wäßrige Lösungen, die ja die größte Wichtigkeit haben, beschränkt, doch wendet sich in letzter Zeit auch den Vorgängen in anderen Lösungsmitteln, in Schmelzen und im Gasraum ebenfalls lebhaftes

Interesse zu. Im weiteren Sinne können wir die ganze Chemie als Elektrochemie bezeichnen. Das Studium der radioaktiven Erscheinungen hat ergeben, daß die freiwillige Aufspaltung eines chemischen Atoms unter Aussendung von Elektronen und Atomionen erfolgt, und die Annahme gestützt, daß beim Aufbau des Atoms positiv und negativ geladene Teilchen beteiligt sind. Die Einwirkung zweier neutraler Elementaratome aufeinander erfolgt nach der Elektronentheorie in der Art, daß das eine Atom ein oder mehrere Elektronen des anderen Atoms bindet, wodurch es selbst ein negatives Ion wird, während das andere in ein positives übergeht. Inwieweit bei diesen Vorgängen polare oder einheitlich wirkende Kräfte, analog der Gravitationskraft, eine Rolle spielen, und inwieweit diese Verschiedenheit der Kräfte von der Natur der Elementaratome abhängt, sind noch ungelöste Fragen.

Die wissenschaftliche Entwicklung der speziellen Elektrochemie ist der Technik zugute gekommen, eine Erscheinung, die wir auf vielen Wissensgebieten beobachten können; die technische Elektrochemie erfreut sich einer von Tag zu Tag steigenden Bedeutung.

Die elektrothermischen Prozesse, bei denen die elektrische Energie lediglich zur Erzeugung hoher Temperatur benutzt wird, wollen wir nicht als elektrochemische im eigentlichen Sinne betrachten.

Es erübrigt noch, die bisher nicht genannten Namen der hervorragendsten Forscher auf unserem Gebiet in dem letzten Vierteljahrhundert zu erwähnen: Abegg, Bredig, Coehn, Foerster, Haber, Lorenz, Luther, Noyes, Walden.

Literatur.

Zum weiteren eingehenden Studium sei verwiesen auf F. FOERSTER, *Elektrochemie wäßriger Lösungen*, 1905, Leipzig, AMBROSIVS BARTH; M. LE BLANC, *Lehrbuch der Elektrochemie*, 5. Auflage, 1911, Leipzig, OSCAR LEINER; W. OSTWALD, *Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre*, 1896, Leipzig, VEIT & Co.; und andere Lehrbücher der Elektrochemie.