

welche ein kontinuierliches Spektrum geben u. daher auch weiße Röntgenstrahlen heißen, sowie charakt. Röntgenstrahlen (Eigenstrahlen), welche entstehen, indem die Kathodenstrahlen die Elektronen des Antikathodenstoffes zu Schwingungen anregen, u. ein auf dem kontinuierlichen Spektrum sich scharf abhebendes Linienspektrum geben; diese Spektren werden von dem die Antikathode bildenden oder von dem dieselbe bedeckenden Stoff erzeugt; sie entstehen aber auch (neben dem Spektrum des die Antikathode bildenden Stoffes) als sekund. Röntgenstrahlen außerhalb der Röhre, wenn man einen Stoff den von der Antikathode ausgehenden prim. Röntgenstrahlen aussetzt.

Stoffgemenge, Legierungen oder Verb. geben bei diesen Methoden die Spektren aller sie bildenden Elemente.

Spektren der Röntgenstrahlen werden erhalten, indem man die Strahlen durch einen engen Spalt auf eine Kristallplatte (meist aus Steinsalz, Gips oder Glimmer) unter einem best. Winkel (dem Glanzwinkel, s unten) u. dann auf eine photograph. Platte fallen läßt; sekund. Röntgenstrahlen heißen auch Fluoreszenzstrahlen, da sie wie fast jede Fluoreszenz, nur entstehen, wenn die erregenden Strahlen kurzwelliger sind.

Im Gegensatz zu opt. Spektren sind Röntgenspektren sehr einfach, d. h. sie bilden nur Serien u. diese enthalten höchstens 19 Linien u. in jeder Serie haben alle Linien den gleichen Bau; die Wellenlängen der Linien werden um so kleiner, also ihre Schwingungszahlen um so größer, je größer das Atomgew. des betr. Elements ist, d. h. die Linien verschieben sich von der kurzwelligeren Seite u. da alle Linien sehr kleine Wellenlängen u. dementspr. eine sehr große Anzahl von Schwingungen (Frequenzen) haben, so heißen Röntgenspektren auch Hochfrequenzspektren.

Da die Schwingungen der Elektronen der Antikathode die Serienlinien bewirken, so ist das Studium dieser Linien, ebenso wie das der opt. Serienlinien, von großer Bedeutung für die Erforschung des Aufbaus der Atome (s. S. 40).

Die Quadratwurzeln aus den Schwingungszahlen wachsen in jeder Serie annähernd wie die Atomgewichtszahlen der betr. Elemente, ein viel einfacherer Zusammenhang besteht aber zwischen den Quadratwurzeln der Schwingungszahlen u. den Ordnungszahlen der Elemente, worauf deren Anordnung zu einem period. System (S. 102, 2) sowie die Ermittlung der Kernladung (= Ordnungszahl s. S. 103) der Atome beruht.

Auch innerhalb der einzelnen Serien werden die Wellenlängen um so kürzer, je größer das Atomgew. der betr. Elemente ist; die Serien selbst haben versch. Wellenlängen u. werden demnach unterschieden als K-Serien (oder K-Spektren) mit der größten Wellenlänge, als L-Serien mit kleineren Wellenlängen u. als M-Serien mit kleinster Wellenlänge (S. 40).

II. Verwandtschaftslehre.

Die Verwandtschaftslehre betrachtet die Gesetze, nach denen die chem. Veränderungen der Stoffe durch die chem. Kraft („die chem. Affinität“ von *affinitas* Verwandtschaft) erfolgen u. die mit diesen Stoffänderungen stets verknüpften Umwandlungen chem. Energie in andere Energien u. umgekehrt; sie zerfällt in chem. Mechanik u. chem. Energetik.

Die chem. Mechanik betrachtet Ursachen, Arten u. Verlauf chem. Vorgänge, letzteren namentlich in Bezug auf Geschwindigkeit (Chem. Dynamik oder Kinetik), sowie auch die nach dem Verlauf eintretenden Gleichgewichtsverhältnisse (chem. Statik); die chem. Energetik be-

trachtet die mit chem. Vorgängen stets verbundenen Umwandlungen der Energie, also die Beziehungen der chem. Energie zu anderen Energiearten.

Das Hauptziel der Verwandtschaftslehre ist die bei chem. Vorgängen durch die Affinitätskräfte geleistete Arbeit (das Produkt aus chem. Affinität mit best. Stoffmengen, entsprechend der chem. Energie S. 113) zu erforschen, um so zur Kenntnis der Arbeit (Energie) zu gelangen, welche für den Verlauf eines chem. Vorgangs aufgewendet werden muß; denn chem. Vorgänge dienen einerseits dazu, aus ihnen Arbeit zu gewinnen, z. B. durch Verbrennen von Kohle, andererseits muß zur Durchführung vieler chem. Vorgänge Arbeit aufgewendet werden, z. B. zur Darstellung von Aluminium aus Aluminiumoxyd, von Chlor u. Natrium aus Kochsalz.

Da das Wesen der Affinität, wie das der Schwerkraft, unbekannt ist, man also nur ihre Wirkung u. ihre Abhängigkeit von anderen Größen kennt, so sucht man die Arbeit der chem. Affinität durch die physik. leicht meßbare Arbeit anderer Kräfte, welche chem. Vorgänge begleiten, festzustellen, weshalb die Erforschung der Beziehungen zwischen chem. Energie u. den anderen Energiearten von Bedeutung ist.

Ursachen chemischer Vorgänge.

Die Hauptursache chem. Vorgänge sucht man in einer den Atomen zukommenden Anziehungskraft, der chem. Verwandtschaft oder chem. Affinität (S. 5), welche also veranlaßt, daß sich gleiche oder versch. Atome zu einer Mol. verbinden u. daß die Eigensch. gleichartiger Atome in ihren versch. Verb., je nach ihrer Anordnung in der Mol. stark voneinander abweichen, sowie daß die Eigensch. der Verb. meist sehr versch. sind von den Eigensch. der sie bildenden freien Elemente.

Zur Erklärung der versch. Reaktionsfähigkeit der Elemente u. der versch. Festigkeit, mit der die Atome in den einzelnen Verb. verkettet sind, muß man annehmen, daß die gegenseitige chem. Affinität der Atome mit deren Natur sich bedeutend ändert, u. zur Erklärung dafür, daß sich gleichartige Atome zu einer Mol. vereinigen können, muß man annehmen, daß auch zwischen gleichartigen Atomen eine Affinität vorhanden ist, welche sich ebenfalls mit der Art der Atome bedeutend ändert.

Die chem. Affinität wird durch best. Außenelektronen der Atome bewirkt (s. S. 41,5) u. ist ein Faktor der chem. Energie (S. 116).

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

Die Beeinflussung der chem. Affinität durch Wärme u. andere Energiearten (S. 116) ist nur scheinbar, da hierdurch nur die Reaktionsgeschwindigkeit des chem. Vorgangs geändert wird (S. 110); die betr. Energiearten gehen dabei in mech. Energie über, indem sie die Bewegung der Atome verstärken u. so dieselben näher bringen u. zur Vereinigung anregen, wobei aber auch diese Bewegung so heftig werden kann, daß die entstandenen neuen Mol. wieder in ihre Atome zerfallen.

Weder die unter gew. Umständen (s. unten) bei einem chem. Vorgang auftretende Wärmemenge, noch die Geschwindigkeit des Verlaufs eines chem. Vorgangs sind ein Maß für die Affinitätsgröße (s. S. 6), hingegen die maximale äußere Arbeit (die freie Energie), welche bei chem. Prozessen, die ohne Zufuhr äußerer Energien verlaufen, gewonnen wird.

Die maximale äußere Arbeit, also die chem. Affinität, ist berechenbar

aus der Gleichgewichtskonstante eines chem. Vorgangs (S. 107) oder aus der Größe der elekt. Spannung reversibler galvan. Ketten u. ferner aus der Erkenntnis, daß die bei chem. Vorgängen auftretenden Wärmemengen doch ein Maß für die Affinitätsgrößen sein können, wenn man sie auf den absoluten Nullpunkt bezieht (S. 66).

Die Feststellung der Affinitätsgröße wird dadurch erschwert, daß bei den meisten chem. Vorgängen der Unterschied mehrerer Affinitätswirkungen in Betracht kommt; z. B. ist bei der Reaktion $H_2 + J_2 = 2 HJ$ nicht nur die Affinität zwischen den H- u. J-Atomen maßgebend, sondern es muß auch, bevor jedes dieser Elemente seine Affinität äußert, die Affinität gelöst werden, welche je zwei Atome in der Mol. zu H_2 u. J_2 zusammenhält.

Die Annahme einer größeren gegenseitigen Affinität für zwei Elemente, die sich vereinigen, ist oft falsch, da solche chem. Vorgänge häufig umkehrbar sind u. sich dann die beteiligten Elemente verbinden, welche beim ersten Vorgang eine kleinere chem. Verwandtschaft zueinander zeigten.

Arten chemischer Vorgänge.

Jeder chem. Vorgang, d. h. die Bildung oder Zerlegung einer Verb., ist eine Verbindung oder Zersetzung oder Umsetzung der beteiligten Mol.

Nach der Zahl der den chem. Vorgang einleitenden gleich- oder verschiedenartigen Mol. heißt derselbe uni- oder monomolekular (z. B. $N_2O_4 = 2NO_2$), bimolekular (z. B. $KOH + HCl = KCl + HOH$), trimolekular (z. B. $2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$) usw. oder Reaktion erster Ordnung, zweiter Ordnung usw.

Während man allgemein chem. Vorgänge in synthet. u. analyt. einteilt, kann man speziell, nach den Veränderungen der beteiligten Stoffe viele Arten von chem. Vorgängen unterscheiden; eine scharfe Einteilung ist aber nicht möglich, denn manche chem. Vorgänge können zu mehreren Arten gehörend betrachtet werden u. manche chem. Vorgänge verlaufen nebeneinander; z. B. muß jeder chem. Vereinigung eine Zerlegung der miteinander reagierenden Stoffe vorausgehen (bei Elementen eine Zerlegung der Mol. in Atome).

Vereinigen sich ungleiche Elemente oder Verb. miteinander, so heißt dies Verbindung; z. B. $Hg_2 + Cl_2 = 2 Hg Cl$, $NH_3 + HCl = NH_4Cl$.

Verbindet sich ein Element mit einer Verb., so heißt dies statt Verbindung auch Addition; z. B. $AgS + 2 O_2 = AgSO_4$; $C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2$.

Geht eine Verb. in eine andere von gleichem Mol.-Gew. über, so heißt dies isomere Umlagerung, z. B. $CH_3-CH^+N^+OH = CH_3-CO^-NH_2$; entsteht eine Verb. von vielfachem Mol.-Gew., so heißt dies polymere Umlagerung, z. B. $6 CH_2O = C_6H_{12}O_6$; geht ein Element in eine andere Modif. über, so heißt dies allotrope Umlagerung, z. B. $3 O_2 = 2 O_3$.

Spaltet sich eine Verb. in einfachere oder in ihre Elemente, so heißt dies Zerlegung, Zersetzung, Spaltung; z. B. $2 HgO = 2 Hg + O_2$.

Bildet sich bei einer Spaltung die ursprüngl. Verb. wieder aus den Spaltprodukten zurück, sobald die spaltende Ursache aufhört, so heißt dies Dissoziation (S. 75), z. B. $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$; $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$.

Tauschen ungleiche Verb. Bestandteile gegenseitig aus, so heißt dies doppelter oder mehrfacher Umsatz u. nach der Anzahl der miteinander reagierenden Mol. zweifacher Umsatz, z. B. $AgNO_3 + NaCl$ u. $AgCl + NaNO_3$, dreifacher Umsatz, z. B. $CaCl_2 + 2 KOH = 2 KCl + Ca(OH)_2$ usw.

Tauscht eine Verb. eines ihrer Elemente gegen ein anderes aus, so heißt dies einfacher Umsatz oder Substitution (s. S. 28 u. org. Chemie).

Verlauf chemischer Vorgänge.

Der Verlauf chem. Vorgänge erfolgt vollkommen oder nur bis zu einem best. Gleichgewichtszustande zwischen den Ausgangsstoffen u. den Endprodukten; ferner erfolgt die Geschwindigkeit des Verlaufs versch. chem. Vorgänge (die Reaktionsgeschwindigkeit) verschieden rasch.

1. Gesetz der Massenwirkung u. chem. Gleichgewicht.

Der vollkommene oder teilweise Verlauf, sowie die Geschwindigkeit chem. Vorgänge sind nicht abhängig von der Menge der beteiligten Stoffe, sondern von deren Konzentration u. werden dementspr. beherrscht von dem Gesetz der Massenwirkung (Gesetz von Guldberg u. Waage).

Dieses besagt, daß die chem. Wirkung der an einem chem. Vorgange teilnehmenden Stoffe proportional ist deren wirksamer Masse oder Konzentration, d. h. der in der Volumeinheit des Reaktionsgemisches vorhandenen Gewichtsmengen der betr. Stoffe (z. B. der im Liter der betr. Gase oder Lös. enthaltenen Grammolekeln).

Da nach dem Massenwirkungsgesetz das Bestreben, mit welchem sich ein Stoff umzuwandeln strebt, mit seiner Konz. wächst, so wird bei einem chem. Vorgange infolge der Verminderung der Ausgangsstoffe deren Bestreben zur Umwandlung immer geringer u. hört zuletzt ganz auf.

Infolge der Vermehrung der Produkte wird deren Bestreben zur Rückverwandlung in die Ausgangsstoffe immer größer u. schließlich wird dadurch die gegenseitige Einw. der Stoffe aufgehoben u. es findet ein scheinbarer Stillstand des chem. Vorgangs statt, ehe er sich vollkommen vollziehen konnte, d. h. es tritt chem. Gleichgewicht ein, also ein Zustand, in welchem noch Stoffe, die sich sonst beeinflussen, nebeneinander bestehen können, ohne sich zu ändern (Beispiele S. 109).

Theoretisch können alle chem. Vorgänge nur bis zu einem Gleichgewichtszustand verlaufen; derselbe ist aber oft so stark nach einer Seite verschoben, daß die Stoffe, welche auf der anderen Seite unverbunden bleiben, wegen ihrer geringen Menge nicht mehr nachweisbar sind, d. h. der chem. Vorgang verläuft anscheinend vollkommen.

Auch die physik. Änderungen der Stoffe unterliegen dem Gesetz der Massenwirkung; z. B. besteht zwischen W. u. Eis, ferner zwischen W. u. Wasserdampf bei jeder best. Temp. u. jedem best. Druck ein best. Gleichgewichtszustand, ebenso zwischen den versch. Kristallformen des Schwefels, zwischen einer Lös. u. noch ungelöst in dieser vorhand. Stoff, usw.

Nach Eintritt des Gleichgew. besteht also ein best. Verhältnis (K) zwischen Konz. der entstandenen Stoffe (k_1) u. der zuerst vorhandenen Stoffe (k) oder zwischen Reaktionsgeschwindigkeit auf seiten der entstandenen Stoffe (k_1) u. auf seiten der anfangs reagierenden Stoffe (k); dieses Verhältnis $k_1/k = K$ heißt Gleichgewichtskonstante (S. 110).

Das chem. Gleichgew. kann nicht nur eine Verschiebung bis zum scheinbar vollkommenen Verlauf eines chem. Vorgangs erleiden, sondern auch eine nur teilweise Verschiebung, entweder nach der Richtung der reagierenden oder der entstehenden Stoffe, also eine Änderung der Gleichgewichtskonstante K durch Änderung der Konz. eines der beteiligten Stoffe, sowie durch Änderung der Temp. oder des Drucks.

Die Verschiebungen des chem. oder physik. Gleichgew. durch äußere Bedingungen werden zusammengefaßt durch das Gesetz vom Widerstand gegen den Zwang (Gesetz des beweglichen Gleichgew. von Le Chatelier u. van't Hoff, Prinzip vom kleinsten Zwang, thermodynamisches Prinzip): Wird ein chem. oder physik. Gleichgew. durch äußeren Einfluß (= Zwang, z. B. Temp., Druck, Konz.) gestört, so sucht es diesen möglichst zu verkleinern, d. h. es verschiebt sich in der Richtung, die den äußeren Einfluß verbraucht oder vermindert.

Dieses Gesetz gestattet also vorherzusagen, in welcher Richtung ein chem. oder physik. Gleichgew. verändert werden kann, z. B.:

Vermehrung eines der Bestandteile führt die Reaktion nach der Richtung, wo diese Bestandteile verbraucht werden, Verminderung führt nach der Richtung, wo dieser Bestandteil gebildet wird.

Erwärmung führt die Reaktion nach der Richtung, wo ein Bestandteil entsteht, der hierzu Wärme braucht, Abkühlung nach der Richtung, wo ein Bestandteil entsteht, der zur Bild. Wärme abgeben muß.

Druckerhöhung führt die Reaktion nach der Richtung, wo diese verbraucht wird, indem Volumverminderung eintritt, Druckverminderung führt nach der Richtung, wo Druck verbraucht wird, also Volumvermehrung erfolgt.

Zusammengepreßtes Eis schmilzt, da Wasser ein kleineres Volum einnimmt wie Eis; das Gleichgew. N_2O_4 (2 Volume) \rightleftharpoons $2 NO_2$ (4 Volume) wird bei Druckzunahme nach links, bei Druckabnahme nach rechts verschoben.

Stickstoff (N) u. Sauerstoff (O) vereinigen sich mit zunehmender Temp. zu Stickoxyd (NO), das über 1200° wieder zerfällt $N + O \rightleftharpoons NO$, während bei 3000° am meisten davon entsteht; man muß daher sehr rasch auf 1200° abkühlen um gute Ausbeute zu erlangen.

Zur Vermeidung des Wiederzerfalls so entstandener Verb. benützt man ein ganz plötzliches Temperaturgefälle, einen sog. heißkalten Raum, wie er z. B. im elektr. Funken vorliegt (S. 122) oder eine Devillesche Röhre, d. h. ein glühendes Porzellanrohr, durch das die reagierenden Gase strömen u. das im Innern ein von kaltem W. durchflossenes Platinrohr enthält.

2. Umkehrbare u. nicht umkehrbare chem. Vorgänge.

Da im Gleichgewichtszustand die Reaktionsgeschwindigkeit auf beiden Seiten des chem. Vorgangs gleichgroß ist, so folgt daraus, daß bei allen Vorgängen, die zu einem Gleichgewichtszustande führen, dieser erreichbar sein muß, gleichviel ob die Reaktion ihren Anfang bei den Ausgangsstoffen oder bei den Endprodukten nimmt, weshalb solche Vorgänge umkehrbare (inverse oder reversible) Vorgänge heißen.

Man bezeichnet umkehrbare Reaktionen, indem man in den chem. Gleichungen das Zeichen = durch \rightleftharpoons ersetzt, wodurch auch angedeutet wird, daß hier keine wahre chem. Gleichung vorliegt, denn die auf beiden Seiten stehenden Stoffmengen sind nicht gleich; z. B. Jodwasserstoff (HJ) gibt bei 445° das Gleichgew. (80 Proz.) $HJ \rightleftharpoons H + J$ (20 Proz.).

Wie einseitige Wegnahme von Gewichten das Gleichgew. einer Wage stört, so stört auch die einseitige Entfernung von Bestandteilen das chem. u. physik. Gleichgew.

Entstehen daher bei gegenseitiger Einwirkung der Stoffe unlösliche oder flüchtige Produkte, so verläuft ein Vorgang nicht bis zu einem best. Gleichgew., sondern vollkommen, da dann diese Produkte aus der Wirkungssphäre ausgeschieden werden, so daß dieselbe Reaktion, welche die Bildung der ersten Mengen

unl. oder flücht. Stoffe bewirkt, sich stets aufs neue wiederholen kann, bis die Reaktion vollständig verlaufen ist.

Findet aber bei einem chem. Vorgang keine Entfernung eines der Produkte statt, so verläuft derselbe unvollkommen u. ist umkehrbar; findet Entfernung eines der Produkte statt, so verläuft der chem. Vorgang vollkommen u. ist nicht umkehrbar, also irreversibel; zu letzteren Vorgängen gehören namentlich die, welche nur unter andauernder Energiezufuhr erfolgen (S. 118).

Läßt man glühendes Eisen (Fe) u. Wasserdampf (H_2O) in einem verschlossenen Raume (s. unten) aufeinander einwirken, so entsteht ein Gleichgewichtssystem, welches neben Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4) u. Wasserstoff (H) auch Eisen u. Wasserdampf enthält: $3 Fe + 4 HOH \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4 H_2$; dasselbe Gleichgewicht wird erhalten, wenn man Eisenoxyduloxyd mit Wasserstoff in einem verschlossenen Raume glüht (s. unten).

Läßt man auf glühendes Eisen Wasserdampf derart einwirken, daß der entstehende H entweichen kann, so wird das Gleichgew. gestört u. es muß sich zur Wiederherstellung desselben immer neuer H bilden; da aber der H entweicht, so ist das Gleichgew. nicht erreichbar u. der Vorgang muß daher vollkommen verlaufen: $3 Fe + 4 HOH = Fe_3O_4 + 4 H_2$.

Dasselbe ist der Fall, wenn man auf glühendes Eisenoxyduloxyd H einwirken läßt: $Fe_3O_4 + 4 H_2 = 3 Fe + 4 HOH$, da der Wasserdampf entweicht.

Auch wenn keine unl. oder flüchtigen Stoffe entstehen, kann die Reaktion oft vollkommen oder fast vollkommen verlaufen, wenn großer Überschuß eines der Stoffe vorliegt.

Bringt man eine Säure mit einem Alkohol zusammen, so entsteht W. u. ein Ester, z. B. $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + HOH$; diese Reaktion geht bei gew. Temp. nur langsam bis zum Gleichgewichtszustande vor sich, erhitzt man aber in einem geschlossenen Gefäße auf 100° , so tritt bereits nach einigen Stunden der Gleichgewichtszustand ein; das Verhältnis der vorhandenen Mengen der vier reagierenden Stoffe ist in jedem Augenblicke bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes ein für die Ausgangsstoffe abnehmendes, für die Produkte zunehmendes.

Vermehrt man aber die Menge (also die Konz.) eines der reagierenden Stoffe, so kann man die Reaktion beliebig nach der einen oder anderen Richtung über den Gleichgewichtszustand hinaus fortschreiten lassen; z. B. verläuft bei Einwirk. von viel Säure auf wenig Alkohol, oder von viel Alk. auf wenig Säure der Vorgang der Esterbild. fast vollständig u. andererseits wird bei Einwirk. von viel Wasser auf wenig Ester der letztere fast vollständig wieder zerlegt.

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

Vollkommen verlaufende, nicht umkehrbare, chem. Reaktionen finden dementspr. nur scheinbar statt.

Zu den umkehrbaren Reaktionen gehören sowohl die thermischen (S. 44), als auch die elektrol. (S. 80) Dissoziationen, welche daher gleichfalls dem Massenwirkungsgesetz folgen u. bis zu einem Gleichgewichtszustande verlaufen.

Ist für den Gleichgewichtszustand der Dissoziationsgrad α u. das gesamte

Volum v , so wird sowohl bei der thermischen Dissoz. (z. B. $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$), wie bei der elektrol. Dissoz. (z. B. $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) die Konz. der nicht dissoz. Mol. = $1 - a/v$ sein, die der Spaltungsprodukte a/v u. a'/v , wobei jedoch bei letzterer a u. a' gleich groß sein müssen (S. 81).

Nach dem Massenwirkungsgesetz wird man hier für den Gleichgewichtszustand folgende Gleichung erhalten; $K = a^2/(1-a)v$, wobei die sich daraus ergebende Gleichgewichtskonstante k^1/k (S. 107) Dissoziationskonstante oder Affinitätskonstante heißt u. ebenfalls mit K bezeichnet wird.

Spaltet sich z. B. ein Elektrolyt $A B$ bei Auflösung in die Ionen $A + B$, u. sind die betr. Konzentrationen c' , a' , b' , so ist nach dem Massenwirkungsgesetz $K c' = a' b'$; ist die Lös. mit $A B$ bei der gegebenen Temp. gesättigt, so wird ein Niederschlag erscheinen, wenn das Produkt $a' b'$ (das Löslichkeits- oder Ionenprodukt) überschritten wird; andererseits wird der Niederschlag sich lösen, wenn das Löslichkeitsprodukt sich verkleinert.

Bei Gegenwart eines Niederschlags ist das Produkt der Ionenkonz. in der angrenzenden Lös. konstant u. diese Konstante ist das Löslichkeitsprodukt; die Bild. eines Niederschlags ist also nur möglich, wenn die ihn bildenden Ionen in solchen Mengen vorhanden sind, daß das Produkt ihrer Konz. mindestens dem Löslichkeitsprodukt gleichkommt.

3. Geschwindigkeit chem. Vorgänge.

Die Geschwindigkeit des Verlaufs chem. Vorgänge heißt Reaktionsgeschwindigkeit u. wird gemessen durch das Verhältnis der in der Raumeinheit umgesetzten Stoffmengen (Grammol. im Liter einer Lös.) zu der dabei verlaufenen Zeit.

Das Massenwirkungsgesetz gibt, wie S. 144 gezeigt wurde, nicht nur Auskunft wie der Gleichgewichtszustand sich mit dem Mengenverhältnis der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe ändert, sondern auch über die Geschwindigkeit, mit welcher derselbe erreicht wird.

Es ist sowohl das Grundgesetz für das chem. Gleichgewicht, als auch für die Reaktionsgeschwindigkeit; auch letztere ist der Konz. der vorhandenen, reagierenden Massen proportional (S. 107), vorausgesetzt, daß der Vorgang bei konstanter Temp. verläuft (S. 111).

Man nimmt an, daß alle chem. Vorgänge, welche erst durch äußere Einflüsse erfolgen, auch freiwillig bei gew. Temp. stattfinden (S. 6).

Der meist zu rasch oder zu langsam erfolgende Verlauf chem. Vorgänge erschwert in vielen Fällen, namentlich in Lös. der Elektrolyte, die genaue Bestimmung der Größe der Reaktionsgeschw.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei allen chem. Vorgängen zuerst am größten u. wird dann immer kleiner; schon zuerst sehr klein ist sie bei der Bild. u. Zersetzung org. Verb., so daß sich dieselbe hier leicht messen läßt u. ebenso in Gasen, wenn man hohe Temp. vermeidet, während Vorgänge die zwischen Ionen stattfinden, momentan, also nicht meßbar verlaufen.

Am einfachsten ist die Best. beim homogenen Gleichgew. (S. 113) u. hier wieder bei den nicht umkehrbaren, also vollkommen verlaufenden Reaktionen, namentlich wenn nur ein einziger Stoff Konzentrationsänderungen erleidet, z. B. wenn die Geschw. des Prozesses $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (Rohrzucker) + $\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Dextrose) + $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Lävulose) bei Gegenwart einer Säure messend verfolgt wird.

Die Reaktionsgeschw. chem. Vorgänge in heterogenen Systemen (z. B. die Auflös. von Metallen oder Oxyden in Säuren, S. 68).

ist noch wenig erforscht, da sie außer von der Temp. noch von vielen anderen Umständen (der Oberfläche der eintauchenden Stoffe, der Erschütterung u. der Diffusionsfähigkeit der Stoffe usw.) abhängt.

Die Auflösungsgeschw. von manchen Metalloxyden in Säuren, u. diejenige beim physik. Vorgang des Lösens fester Stoffe, ist in jedem Zeitmomente proportional dem Unterschiede zwischen der in jenem Momente herrschenden Konz. u. der Konz. der betr. Lös. im gesätt. Zustande; sie wird namentlich durch die Diffusionsgeschw. in der Grenzschiebt zwischen den vorhandenen Phasen (S. 154) bestimmt.

Verläuft ein chem. Vorgang fast oder ganz vollständig, so ist im allgemeinen nach einer Zeit, welche zehnmal so groß ist, wie die zum Ablaufe der halben Reaktion erforderliche, der noch nicht umgesetzte Teil des Systems unter den Betrag des Meßbaren herabgesunken.

Bei diesen Reaktionen ist die Geschw. der entgegenges. Reaktion äußerst klein, daher kommt nur die Reaktionsgeschw. der aufeinander wirkenden Ausgangsstoffe in Betracht, welche in jedem Augenblicke proportional ist dem Produkte der Konz. der noch nicht chem. umgesetzten Ausgangsstoffe (der aktiven Masse) und einem konstanten Geschwindigkeitskoeffizienten (der Geschw.- oder Reaktionskonstante).

Verläuft ein chem. Vorgang nur bis zum Gleichgewicht, so muß in diesem die Reaktionsgeschw. auf beiden Seiten des Systems gleich groß geworden sein, d. h. es müssen sich die Ausgangsstoffe der Reaktion ebenso rasch vereinigen, wie sich die Produkte wieder zu den Ausgangsstoffen zurückbilden.

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

4. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Reaktionsgeschw. ist außer von der Art u. der Konz. der aufeinander wirkenden Stoffe auch abhängig von der Natur des Lösungsmittels, von Temp., Belichtung u. Katalysatoren, sowie bei Gasen auch vom Druck; diese neben der Art u. Konz. der reagierenden Stoffe die Reaktionsgeschw. beherrschenden Faktoren heißen Affinitäts- od. Geschw.-Koeffizient od. Parameter.

Licht kann die Reaktionsgeschw. beschleunigen u. verzögern, wobei auch die Wellenlänge des Lichts in Betracht kommt; es gibt Reaktionen, die durch Strahlen einer best. Wellenlänge beschleunigt, durch Strahlen einer anderen Wellenlänge verlangsamt werden (s. Photochemie).

Erhöhung der Temp. beschleunigt, Erniedrigung der Temp. verlangsamt die Reaktionsgeschw. stets u. zwar für je 10° meist auf das Zweifache bis Dreifache (Reaktionsgeschw.-Temperatur-Regel).

Daher sucht man Reaktionen, deren Verlauf bei gew. Temp. zu heftig erfolgt, durch Abkühlen zu mäßigen u. solche, deren Verlauf zu langsam ist, durch Erwärmen zu beschleunigen; sind die reagierenden Stoffe, bzw deren

Lösungsmittel flüchtig so nimmt die Erhitzung in verschlossenen Gefäßen (Autoklaven) oder Röhren vor.

Das Erhitzen vieler org. Verb., die sich verbinden sollen, erfolgt in solchen Gefäßen nicht wegen des erreichbaren, höheren Drucks, sondern wegen der erreichbaren, höheren Temperatur.

Druck ändert die Reaktionsgeschw. nur bei multimolekularen Reaktionen von Gasen; u. zwar bei bimolekularen proportional dem Druck, bei trimolekularen proportional dem Quadrate des Drucks (S. 106).

Natur des Lösungsmittels, sowie kleine Änderungen desselben, beeinflussen die Reaktionsgeschw. der betr. Reaktionen.

Katalysatoren (s. S. 7) können die Reaktionsgeschw. beschleunigen (pos. Katalysatoren) oder verlangsamen (neg. Katalysatoren); oft kann die Wirkung eines Katalysators durch Zusatz eines anderen Stoffes (Antikatalysator) vernichtet werden (sog. Vergiftung); man unterscheidet auch (nicht ganz korrekt) nach der Art der Wirkung allg. u. spezielle Katalysatoren.

Pos. Katalysatoren sind vor allem Säuren u. Basen, von denen eine geringe Menge fast alle langsam verlaufenden Prozesse beschleunigt, vorausgesetzt, daß sich diese nicht mit einem der reagierenden Stoffe verbinden; auch Belichtung kann zuweilen wie ein Katalysator wirken (S. 7).

Feinverteilte Metalle der Platingruppe, namentlich Platin u. Palladium, können Reduktions- u. Oxydationsvorgänge beschleunigen (S. 7).

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

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

Viele pos. Katalysatoren spielen in der Technik eine große Rolle, z. B. in der Schwefelsäurefabrikation, bei welcher versch. Katalysatoren (Platin, NO usw.) für die Verbindung von $\text{SO}_2 + \text{O}$ dienen.

Sowohl in der Technik als auch in der Biologie sind von größter Bedeutung die Enzyme (ungeformte Fermente) genannten pos. Katalysatoren, welche den Eiweißstoffen nahe stehen (s. diese).

Gewisse Metallsole (S. 87) wirken ähnlich wie Enzyme u. können wie diese durch giftige Stoffe geschwächt, bzw. vernichtet werden.

Neg. Katalysatoren sind nur vereinzelt bekannt; z. B. verzögern Spuren von Mannit oder Benzylalkohol die Oxydation v. Natriumsulfid in wäss. Lös.; auch Licht kann als Katalysator wirken (S. 133).

Autokatalyse heißt die katalyt. Spaltung einer Verb. durch einen ihrer sich abspaltenden Bestandteile; z. B. gehen Oxycarbonsäuren leicht in ihre Anhydride (Lactone) über u. H -Ionen beschleunigen diesen Übergang; da Oxysäuren als Säuren H -Ionen abspalten, beschleunigen sie ihre eigene Zersetzung.

Manche chem. Vorgänge verlaufen mit Katalysatoren in andrer Richtung wie ohne diese u. versch. Katalysatoren können oft eine chem. Reaktion ganz verschieden verlaufend machen.

Katalysatoren beeinflussen nicht die chem. Affinität, leiten also eine chem. Reaktion nicht ein u. ändern nicht die Gleichgewichtskonst., sondern nur die Geschwindigkeitskonst., denn der Katalysator muß die von links nach rechts verlaufende Gleichgewichtsreaktion im gleichen Maße ändern wie die umgekehrt verlaufende Reaktion.

Aus diesem Grunde müßten Enzyme auch imstande sein, Verb. aus den Stoffen aufzubauen, welche sie in diese Stoffe spalten, u. auf diese Art aus

einfacheren Spaltungen sehr komplizierte Verb. herzustellen, z. B. Di- und Polysaccharide aus den Monosacchariden, Glykoside aus ihren Bestandteilen u. Eiweißstoffe aus deren Spaltlingen, was zum Teil gelungen ist.

Die Wirkung neg. Katalysatoren beruht vielleicht oft darauf, daß pos. Katalysatoren gebunden oder zerstört werden.

Die Wirkung pos. Katalysatoren hat versch. Ursachen, oft läßt sie sich mit der Wirkung frischen Öles auf ein Uhrwerk vergleichen, dessen Räderachsen sich infolge dickgewordenen alten Öles vorher mit großer Reibung, also sehr langsam bewegten; die leichtere Angreifbarkeit der Metalle durch Säuren bei Anwesenheit von Spuren von Metallsalzen beruht auf Bild. einer galvan. Kette (S. 129,1), die Vereinigung von Gasen usw. bei Gegenwart von feingepulverten Metallen ist eine Oberflächenwirkung derselben.

Oft läßt sich die Wirkung auf Zwischenreaktionen zurückführen, indem der Katalysator zuerst mit einem der reagierenden Stoffe eine unbeständige Verb. bildet, welche sich dann mit dem anderen Stoff weiter chem. umsetzen kann, so daß der Katalysator dann wieder frei wird; z. B. oxydiert Luft Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure, wenn geringe Mengen von Stickoxyd (NO) anwesend sind, weil dieses mit dem Sauerstoff der Luft unbeständiges Stickstoffdioxyd (NO₂) bildet, das unter Rückbild. von NO oxydiert.

Solche Vorgänge, bei denen ein leichtentstehendes, unbeständiges Zwischenprodukt eine nicht von selbst eintretende Reaktion bewirkt, heißen verbundene oder gekoppelte oder induzierte Reaktionen.

5. Einteilung der chem. u. physik. Gleichgewichte.

Die Einteilung erfolgt nach homogenen u. heterogenen Systemen.

System heißt die Gesamtmenge aller Stoffe, welche sich an einem physik. oder chem. Vorgange beteiligen, also dem Gleichgewichtszustande zustreben oder sich in demselben befinden.

Homogene Systeme oder homogene Gleichgew. heißen solche Systeme, in denen die beteiligten Stoffe nicht mechan. trennbar sind; chem. homogene Systeme sind bei Gasen z. B. $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2 HJ$, bei Flüss. z. B. Äthylalkohol $C_2H_5OH + CH_3COOH$ (Essigsäure) \rightleftharpoons (Äthylacetat) $CH_3COO \cdot C_2H_5 + HOH$ (Wasser), bei festen Stoffen z. B. $BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons BaCO_3 + Na_2SO_4$; physik. homogene Systeme sind z. B. gasförmige oder flüss. oder feste Lös.

Heterogene Systeme oder heterogene Gleichgew. heißen solche Systeme, in denen die beteiligten Stoffe mechan. trennbar sind; fehlen gasförmige Stoffe, so heißen sie auch kondensierte Systeme; ein heterogenes System ist aber nicht durch Mischen beliebiger Bestandteile herstellbar, sondern ist ein Gemenge von Bestandteilen, die zueinander chem. oder physik. in einem best. Zusammenhang stehen; chem. heterogen sind z. B. $CaCO_3$ (fest) \rightleftharpoons CaO (fest) + CO_2 (Gas) oder NH_4Cl (fest) \rightleftharpoons NH_3 (Gas) + HCl (Gas); physik. heterogene Systeme sind z. B. Wasser \rightleftharpoons Eis, Wasser \rightleftharpoons Wasserdampf, ungelöster Stoff \rightleftharpoons Lösung, monokliner Schwefel \rightleftharpoons rhombischer Schwefel, Schmelze \rightleftharpoons Eutektikum (S. 73).

a. Phasen, Komponenten, Freiheiten.

Das heterogene Gleichgew. wird bedingt durch die Anzahl seiner Phasen u. Komponenten, sowie durch die veränderlichen Bedingungen.

Phasen heißen die einzelnen homogenen Bestandteile eines heterogenen Systems, welche durch versch. Oberflächen unterschieden u. mechan. trennbar sind; man unterscheidet feste, flüss. u. gasförmige Phasen.

Systeme, die nur aus Gasen bestehen, also nicht durch Oberflächen unter-

schieden sind, bilden nur eine Phase, Systeme aus versch. festen Stoffen oder versch. sich nicht mischenden Flüss. haben so viele Phasen als Bestandteile.

Auf das Gleichgew. zwischen den einzelnen Phasen übt deren Menge, im Gegensatz zu der in homogenen Systemen (S. 113), keinen Einfluß aus.

Das chem. System Fe_3O_4 (fest) + 4H_2 (Gas) \rightleftharpoons 3Fe (fest) + $4 \text{H}_2\text{O}$ (Gas) sowie das chem. System CaCO_3 (fest) \rightleftharpoons CaO (fest) + CO_2 (Gas) enthalten je drei Phasen, nämlich zwei feste versch. Phasen u. eine Gasphase (s. oben); das physik. System „Wasser \rightleftharpoons Wasserdampf“ enthält eine flüss. u. eine gasförmige Phase, das physik. System „Gesätt. wäss. Salzlös. \rightleftharpoons ungel. Salz“ enthält drei Phasen (flüss. Salzlös., Wasserdampf, festes Salz).

Komponenten oder unabhängige Bestandteile sind nicht alle frei vorhandenen versch. Molekelarten des Systems, sondern nur diejenige kleinste Zahl derselben, welche ausreichend, bzw. notwendig ist, um daraus alle vorhandenen Phasen aufzubauen; z. B. hat das chem. System $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ zwei Komponenten u. drei Phasen (s. diese), denn letztere können alle aus CaO u. CO_2 hervorgehen; das physik. System Eis \rightleftharpoons Wasser besteht aus den drei Phasen Eis, Wasser u. Wasserdampf, die alle aus Wasser aufgebaut sind, es hat also nur einen Komponenten; das physik. System ges. wäss. Natriumsulfatlös. \rightleftharpoons ungel. Natriumsulfat (Na_2SO_4) hat 3 Phasen (Salz, Lös. u. Dampf) u. diese lassen sich alle aus Na_2SO_4 u. Wasser, also aus zwei Komponenten, aufbauen; Na_2 u. SO_4 sind keine Komponenten, da sie in keiner Phase frei vorkommen.

Veränderliche Bedingungen (Freiheitsgrade, Freiheiten, unabhängige Variable) sind die das Gleichgew. beeinflussenden Faktoren (Druck, Temp. u. Konzent., bzw. Volum), die man innerhalb gewisser Grenzen willkürlich ändern kann (über die man frei verfügen kann), ohne daß die Zahl der Phasen sich ändert.

Z. B. kann das System Eis \rightarrow Wasser \rightarrow Wasserdampf in einem verschlossenen Gefäß nur bei $0,008^\circ$ u. 4,6 mm Quecksilberdruck existieren, jede Änderung von Druck oder Temp. bringt eine der drei Phasen zum Verschwinden, das System hat also keinen Freiheitsgrad, sondern einen best. singulären Punkt; ein Punkt, bei dem alle drei Phasen eines Stoffes nebeneinander bestehen können, heißt dreifacher oder Tripelpunkt.

Über $0,008^\circ$ kann nur flüss. W. neben Wasserdampf bestehen, u. zwar in einem verschiebbaren Gleichgew.; werden beide in einem verschlossenen Gefäß erhitzt, so steigt mit der Temp. der Dampfdruck, aber beide Phasen bleiben bestehen, so lange W. vorhanden ist, u. ebenso können unter $0,008^\circ$ nur die beiden Phasen Eis u. Wasserdampf bestehen; beide Systeme haben nur einen Freiheitsgrad u. ebenso das chem. System $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$.

b. Die Phasenregel von Gibbs.

Nach der Zahl der Phasen unterscheidet man zweiphasige Gleichgew., z. B. (flüssig) $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$ (Gas), dreiphasige Gleichgew. usw.

Nach der Zahl der Komponenten unterscheidet man Gleichgew. mit einem Komponenten als solche erster Ordnung, z. B. flüss. Schwefel \rightleftharpoons fester Schwefel oder (Stickstofftetroxyd) $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}_2$ (Stickstoffdioxid), Gleichgew. mit zwei Komponenten als solche zweiter Ordnung, z. B. gesätt. Salzlös. \rightleftharpoons Salz (Kompon. sind W. u. Salz) usw.

Nach der Zahl der Freiheitsgrade unterscheidet man Gleichgew. ohne Freiheitsgrad als invariante, singuläre oder unveränderliche, z. B. Eis \rightarrow Wasser \rightarrow Wasserdampf, Gleichgew. mit einem Freiheitsgrad als monovariante oder vollständige, z. B. Wasser \rightleftharpoons Wasserdampf oder $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$, Gleichgew. mit zwei Freiheitsgraden als bivariante oder unvollständige, z. B. unges. Salzlös. \rightleftharpoons Wasserdampf.

Bilden n Komponenten $n + 2$ Phasen, so ist kein Freiheitsgrad vorhanden, bilden n Komponenten $n + 1$ Phasen, so ist ein Freiheitsgrad vorhanden, d. h. man kann Druck oder Temp. ändern; bilden n Komponenten n Phasen u. weniger, so nimmt dementspr. die Zahl der Freiheiten zu.

Aus den gegenseitigen Beziehungen von Komponenten, Phasen u. Frei-

heiten ergibt sich die Möglichkeit des Zustandekommens heterogener Gleichgew., welche zusammengefaßt wird durch die Phasenregel von Gibbs: Ein heterogenes Gleichgew. kann bestehen, wenn die Summe der Zahlen der Freiheitsgrade (F) u. der Phasen (P) um zwei mehr beträgt als die Zahl der Komponenten (K), also wenn $F + P = K + 2$ ist; ist daher die Zahl der Phasen 3 mit einem Komponenten, wie im System Eis \rightarrow Wasser \rightarrow Wasserdampf, so ist kein Freiheitsgrad vorhanden, denn $1 K + 2 - 3 P = 0 F$; ist die Zahl der Phasen 3 mit 2 Komponenten, wie in dem System $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$, so ist ein Freiheitsgrad vorhanden, denn $2 K + 2 - 3 P = 1 F$ usw.

Die Phasenregel ist unabhängig von jeder Hypothese; sie gestattet die Zahl der Komponenten, Phasen u. Freiheitsgrade für jedes physik. u. chem. Gleichgew. festzustellen u. so ein Hauptziel der Chemie zu erreichen, nämlich die Vorausbestimmung des physik. u. chem. Gleichgewichtssystems unter den versch. Bedingungen von Temperatur, Druck u. Konzentration. Sie läßt alle heterogenen Systeme nach der Zahl der Freiheitsgrade oder Komponenten oder Phasen übersichtlich einteilen.

Sie gestattet die Anzahl der möglichen Gleichgew. zwischen einer beliebigen Anzahl von Stoffen bei gegebenen, äußeren Umständen in heterogenen Systemen zu finden u. ihre Anw. förderte so die Kenntnis von Legierungen, namentlich des Eisens, von krist. Gesteinen, Abraumsalzen, Laven, Schlacken, keramischen Produkten usw., sowie der Bedingungen, unter denen versch. Phasen nebeneinander bestehen; sie führt zur Entdeckung von Ähnlichkeiten zwischen versch. Systemen, die sich bisher der Beobachtung entzogen.

Umwandlung der Energiearten.

Energie ist Arbeit u. alles andere, was aus Arbeit entstehen u. sich wieder in Arbeit zurückverwandeln lassen kann; Arbeitsleistung oder Energie kann auftreten als mechanische, thermische, elekt. (magnetische), chem. Energie, Lichtenergie u. Radioenergie, u. alle diese Energiearten können ineinander übergehen; das Unzerstörbare bei diesen Übergängen, das also nur die Erscheinungsform wechselt, heißt Energie.

Die Fähigkeit eines chem. Vorgangs Arbeit zu leisten, heißt chem. Energie u. ist veranlaßt durch die chem. Affinität (S.105); chem. Energie kann nur durch Überführung in eine andere Energieart gemessen werden.

Vom Stoff ist die Energie untrennbar; es gibt keinen Stoff ohne Energie u. keine Energie ohne Stoff als Träger derselben; alle Eigensch. der Stoffe (z. B. Farbe, Geruch, Geschmack) sind, abgesehen ihrer Raumerfüllung, nur Energieäußerungen der Stoffe.

Die Erforschung der Arbeitsleistung eines chem. Vorgangs ist ebenso wichtig, wie die der dabei stattfindenden stofflichen Veränderungen.

Bei allen chem. Vorgängen finden Änderungen der vorhandenen Gesamtenergie statt, welche auf einem veränderten Gehalt des Systems (S. 154) an chem. Energie beruhen, wobei aber meist zugleich noch andere Energiearten in Betracht kommen; entweder findet Abgabe von mech. Energie, Wärme, Elekt. oder Licht statt, wobei diese Energiearten aus der chem. Energie entstehen, oder es findet Aufnahme dieser Energiearten statt, wobei sie in chem. Energie übergehen (Unzerstörbarkeit der Energie S. 8).

Die Beziehungen zwischen chem. Energie u. anderen Energiearten betrachtet die chem. Energetik, welche je nach der Energieart, welche mit der chem. Energie in Beziehung tritt, Mechanochemie, Thermochemie, Elektrochemie, Photochemie, Radiochemie heißt; Ma-

gnetochemie kommt nicht in Betracht, da magnetische Energie außer zu elekt. Energie kaum Beziehungen hat. Freie u. gebundene Energie s. S. 8.

Alle Energiearten lassen sich quantit. ineinander überführen, mit Ausnahme der Wärme (s. Entropie S. 8); ferner sind auch sämtliche Energiearten unfähig ineinander überzugehen (also Arbeit in irgend einer Form zu leisten), wenn sie nicht freiwillig verlaufen können u. kein freiwillig verlaufender Vorgang kann unter gleichen Umständen in versch. Richtung verlaufen.

Arbeitsleistung, also Energie, wird bestimmt durch den Intensitätsfaktor oder das Potential, der die Größe der Kraft angibt, u. den Quantitäts- oder Kapazitätsfaktor, der angibt, wie lange, wieviel oder wie weit die Kraft gewirkt hat.

Z. B. mech. Energie = Kraft \times Weg oder Masse \times Geschwindigkeit oder als Volumenergie gemessen = Druck \times Volum, elekt. Energie = Volt \times Coulomb oder Stromspannung \times Strommenge, Wärmeenergie = Temp. \times Wärmekapazität oder absol. Temp. \times Entropie, chem. Energie = Chem. Anziehung \times Stoffmenge oder chem. Affinität \times umgesetzte Anzahl von Stoffäquivalenten (S. 28).

Jede Energieform hat also zur Messung ihrer Größe eine besondere Einheit, z. B. ist die Einheit der Volumenergie die aus Volum \times Druck abgeleitete Literatmosphäre, der Wärmeenergie die aus Wärmekapazität \times Temp. abgeleitete Kalorie usw.; um alle Energieformengrößen in einer Einheit auszudrücken dient das Erg, d. h. die Bewegungsenergie einer Masse von 2 g bei einer Geschwindigkeit von 1 cm in einer Sekunde.

Es ist gelungen, aus Stoffen, welche sich chem. umsetzen, galvanische Ketten herzustellen, in denen die chem. Energie ohne Verlust in elekt. Energie verwandelt wird, u. auch das Umgekehrte ist möglich.

Man kann daher in solchen Fällen die chem. Energie durch die elekt. Energie messen u. so indirekt auch die chem. Affinität der betr. Stoffe, denn da die chem. Affinität der Intensitätsfaktor der chem. Energie ist, so muß man annehmen, daß die chem. Affinität dem Intensitätsfaktor (= der elekt. Spannung oder elektromotorischen Kraft) der elekt. Energie gleichwertig u. also als solche, d. h. in Volts, meßbar ist.

Auch aus der Gleichgewichtskonstante (S. 107) läßt sich die Affinitätsgröße, welche bei der betr. Reaktion in Betracht kommt, berechnen, denn diese Konstante ermöglicht die Berechnung der maximalen Arbeit (S. 8), welche die in vorerwähnten galvanischen Elementen verlaufenden chem. Vorgänge liefern; die maximale Arbeit entspricht aber der elektromotorischen Kraft der reagierenden Stoffe u. diese der chem. Affinitätsgröße; die Gleichgewichtskonst. heißt daher auch Affinitätskonstante.

Beziehungen zwischen chem. Energie u. mechan. Energie (Mechanochemie).

Mechanische Energie kann sich als Volumenergie äußern, welche das Produkt aus Druck u. Volum ist, oder als Bewegungsenergie, welche das Produkt aus Masse u. Geschwindigkeit ist; auch die Oberflächenspannung, die Adsorption u. die kolloiden Vorgänge gehören zur Mechanochemie. Die bei allen chem. Vorgängen auftretenden Änderungen der Konz. der beteiligten Stoffe sind Äußerung der Volumenergie (Messung derselben s. oben).

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

weshalb die Lehre vom Gleichgew. u. der Reaktionsgeschwindigkeit auch in der Mechanochemie betrachtet werden kann.

1. Umwandlung von Volumenergie in chem. Energie.

Dieselbe zeigt sich allgemein bei den chem. Vorgängen in Gasen u. Lös., indem die Vorgänge bei Gasen vom Druck (also von deren Volum, s. S. 63) u. bei Lös. von deren Konz. beeinflußt werden. Da Gleichgewichtszustand u. Reaktionsgeschwindigkeit namentlich abhängig sind von der Konz. der beim chem. Vorgang in der Raumeinheit vorhandenen, aufeinander wirkenden Massen u. da Änderung der Konz. nur durch Änderung des Volums erfolgen kann, so ist die Energieart, welche diese Änderungen bewirkt, die Volumenergie.

2. Umwandlung von chem. Energie in Volumenergie.

Dieselbe ist wenig erforscht. Große mech. Arbeit liefern Sprengstoffe, da sie chem. Verb. sind, die große Mengen chem. Energie aufgespeichert enthalten; diese bei der Umsetzung frei werdende chem. Energie kann man aus der Arbeitsleistung u. der gleichzeitigen Wärmeentwicklung berechnen.

Mit jedem chem. Vorgang ist Volumänderung verbunden, welche am größten bei Gasreaktionen ist, wobei das Gas durch Verschiebung des äußeren Drucks (Luftvolums) neg. oder pos. äußere Arbeit leistet; bei Reaktionen, an denen nur flüss. oder flüss. + feste Stoffe teilnehmen, ist die Volumdifferenz vor u. nach der Reaktion so gering, daß sie nicht in Betracht kommt.

Beziehungen zwischen chem. Energie u. thermischer Energie (Thermochemie).

Von allen Umwandlungen der chem. Energie in andere Energien (u. umgekehrt) erfolgt die in Wärmeenergie (thermische Energie) am leichtesten; bei allen chem. Vorgängen erfolgt Entwicklung von Wärme oder Aufnahme von Wärme (Reaktionswärme), oft noch von anderen Energiearten begleitet); die einen chem. Vorgang begleitende Änderung des Wärmezustandes gemessen nach Wärmeinheiten (Kalorien, s. unten) heißt Wärmetönung u. wird in der Chemie auf 1 Gramm oder auf das in Grammen ausgedrückte Atomgew., bzw. Molekelgew. der betr. Stoffe berechnet (S. 13).

Die Gleichung $S + O_2 = SO_2$ ist z. B. unvollständig, da sie nur die stofflichen, nicht aber die energetischen Vorgänge angibt; die Gleichung $S + O_2 = SO_2 + 71 \text{ Cal.}$ ist vollständig u. heißt thermochem. Gleichung, da sie angibt, daß ein Grammatom Schwefel ($S = 32$) u. eine Grammol. Sauerstoff ($O = 32$) bei ihrer chem. Verbind. 71 große Kalorien (Cal.) entwickeln.

Wird bei einem chem. Vorgang Wärme entwickelt, so heißt er exotherm oder wärmeerzeugend, wird Wärme aufgenommen, so heißt er endotherm oder wärmebindend u. dementspr. heißt auch die entstehende Verb. exotherm oder endotherm; exotherm. Vorgänge bezeichnet man daher als solche mit pos. Wärmetönung, endothermische als solche mit neg. Wärmetönung u. mißt dieselbe nach Wärmeinheiten oder Kalorien, indem man zum Messen großer Wärmemengen die große Kalorie (Kilogrammkalorie = Cal.) annimmt, d. h. die Wärmemenge, welche 1 kg Wasser um 1° erwärmt, während zum Messen kleiner Wärmemengen die kleine Kalorie (Grammkalorie = cal.) dient, d. h. die Wärmemenge, welche die Temp. von 1 g Wasser um 1° erhöht.

Die Wärmetönung wird von Temp. u. Aggregatzustand beeinflußt; man bezieht daher dieselbe (die Kalorien) auf den Zustand, in welchem sich die reagierenden Stoffe bei 18° befinden u. fügt, wenn Temp. oder Aggregatzustand sich aus der Gleichung nicht eindeutig ergeben, einen Index zu.

Die Wärmetönung bei einem chem. Vorgang ist dieselbe, gleichviel ob der Vorgang mit einem Male oder durch Zwischenprozesse verläuft, sie ist also nur vom Anfangs- u. Endzustand des Systems bedingt (Gesetz der Wärmesummen von Heß).

Z. B. entwickeln 39 g Kalium mit 36,4 g in W. gelöster Chlorwasserstoffsäure 61,8 Cal., gleichviel ob der Prozeß auf einmal verläuft; $K + HCl = KCl + H + 61,8 \text{ Cal.}$ oder in zwei Reaktionen: $K + H_2O = KOH + H + 48,1 \text{ Cal.}$; $KOH + HCl = KCl + H_2O + 13,7 \text{ Cal.}$

Vorgänge mit unendlich kleiner Wärmetönung heißen thermoneutrale.

Je nach der Art des Vorgangs, welcher die Wärmetönung veranlaßt, unterscheidet man z. B. Lösungs-, Verdünnungs-, Bildungs-, Schmelz-, Verdampfungs-, Zersetzungs-, Neutralisations- u. Verbrennungswärme, ferner Hydratationswärme (d. h. die bei der Verb. eines Stoffs mit einer bestimmten Anzahl von Wassermoleküle auftretende Wärmetönung) und Dissoziationswärme (d. h. die bei Spaltung eines gelösten Stoffs in seine Ionen auftretende Wärmetönung).

Die auf die Grammol. der untersuchten Stoffe berechnete Wärmetönung wird als molekulare Lösungs-, Bildungswärme usw. bezeichnet.

Verbrennungswärme. Sie ist von prakt. Bedeutung als die Wärmemenge, welche frei wird, wenn eine Grammol. eines org. Stoffes mit Sauerstoff vollkommen zu Kohlendioxyd (CO_2) u. Wasser (H_2O) verbrannt wird, da alle Energie, die im Tierkörper u. in Maschinen erzeugt wird, in der Oxydation org. Stoffe ihren Ursprung hat u. die Erforschung des Energiegehalts org. Stoffe durch vollkommene Verbrennung derselben erfolgen kann.

Bildungswärme ist die Wärmemenge, welche bei der Bild. von einer Grammol. einer Verb. aus ihren Elementen frei oder gebunden wird, bei org. Verb. entspricht die Bildungswärme der Differenz zwischen der Summe der Verbrennungswärmen ihrer Elemente u. derjenigen der Verb. (Bild. gleicher Verbrennungsprodukte vorausgesetzt).

Jede Verbindung hat eine best. Bildungswärme, welche ihrer Zersetzungswärme gleich ist (Gesetz von Lavoisier u. Laplace).

Neutralisationswärme ist die Wärmemenge, welche frei wird bei Neutralisation eines Grammäquivalents einer in verd. Lös. vorhandenen Säure oder Base. Bei der Neutralisation starker, versch. Säuren wird stets dieselbe Wärmemenge frei (Gesetz der gleichen Neutralisationswärme); beim Mischen verd. Lös. von Elektrolyten findet keine Wärmetönung statt, falls keine undissoziierte Verb. entsteht (Gesetz der Thermoneutralität).

1. Umwandlung von thermischer Energie in chem. Energie.

Dieselbe findet statt bei der Bild. endothermer Verb., sowie bei der durch Wärmezufuhr erfolgenden Zerlegung exothermer Verb.; endotherme Verb. enthalten mehr Energie als ihre Komponenten u. zerfallen daher leicht in diese.

Die Bild. endothermer Verb. erfolgt nur langsam u. unter andauernder Wärmezufuhr (oder anderer Energiezufuhr) von außen, wobei infolge der Temperaturerhöhung die Vereinigung der betr. Stoffe durch das Zerfallbestreben der entstandenen Verb. oft nur teilweise stattfindet.

Die Zerlegung exothermer Verb. erfordert andauernde Zufuhr von Wärme (oder andere Energie), ist also ein endothermer Vorgang; sie verläuft meist langsam u. daher nur selten unter Explosion, u. ist durch das entgegengesetzte Vereinigungsbestreben der Komponenten begrenzt, denn da diese Komponenten infolge von Wärmeaufnahme energiereicher sind, als die ursprüngliche Verb., können sie sich wieder in letztere zurückbilden.

Die Zerlegung exothermischer Verb. ist ein Dissoziationsvorgang (S. 74), welcher mit der Temp. zunimmt; z. B. beginnen Wasserstoffgas u. Sauerstoff-

gas nachweisbar von 200° an fortschreitend bis zu 1200° (wo vollkommene Verb., d. h. nicht mehr erkennbares Gleichgew. eintritt) sich zu Wasserdampf (H₂O) zu vereinigen, dann aber beginnt ein Zerfall des Wassers in beide Elemente; bei 2500° ist schon die Hälfte des Wassers dissoziiert u. schließlich wird alles Wasser zerlegt u. beide Elemente bestehen nebeneinander wie unter 200°; mit sinkender Temp. findet wieder Wasserbildung statt: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H} + \text{O}$ u. bei 1200° haben sich die Elemente wieder vollständig verbunden.

Temp. u. Reaktionsgeschwindigkeit s. S. 111.

2. Umwandlung von chem. Energie in thermische Energie.

Dieselbe findet statt bei der Bild. exothermer Verb. u. bei der Zerlegung endothermer Verb.; häufig geht dabei ein Teil der Wärmeenergie in strahlende Energie über (S. 133).

Exotherme Verb. enthalten weniger Energie als ihre Komponenten, sind also bei gew. Temp. beständiger als diese.

Die Bild. exothermer Verb. verläuft, einmal eingeleitet, ohne weitere Wärmezufuhr (oder andere Energiezufuhr), falls die durch den chem. Vorgang entstehende Wärme genügt, um auch die benachbarten Stoffteile bis auf den die Reaktion beschleunigenden Wärmegrad zu erhitzen; ihre Bild. erfolgt, je nach der entwickelten Wärmemenge, mit größerer oder geringerer Geschwindigkeit, welche sich mitunter bis zur Explosion steigern kann (z. B. bei der Bild. von H₂O aus H₂ + O).

Zerlegung endothermer Verb. erfordert meist keine Zufuhr von Wärme (oder anderer Energie), sondern nur äußere Anregung, um dadurch von selbst rasch u. vollständig unter Wärmeentwicklung zu verlaufen; sie ist dann ein exothermer Vorgang u. erfolgt unter Explosion (s. unten). Die Zersetzungsprodukte können sich nicht wieder verbinden, wenn die Temp. niedriger wird, denn sie sind infolge von Wärmeabgabe energieärmer als die ursprüngliche Verb.; exotherme Reaktionen sind also nicht umkehrbar (S. 108).

Wärmeentw. beim Selbstzerfall der Radioelemente beruht auf Umwandlung von Bewegungsenergie (Elektronenstößen) in Wärmeenergie.

Bei vielen chem. Vorgängen besteht das Bestreben zur Erzeugung derjenigen Verb., bei deren Bild. die größte Wärmeentwicklung erfolgt (Prinzip der maximalen Arbeit, Thomsen-Berthelotsches Prinzip).

Es kann aber diese Wärmetönung eines chem. Vorgangs kein Maß für die chem. Affinität sein u. ebensowenig die Reaktionsgeschwindigkeit, die von allerlei Einflüssen geändert werden kann; hingegen werden beim absoluten Nullpunkt Wärmetönung- u. maximale Arbeit (entspr. der chem. Affinität, S. 105) identisch, so daß sich hier die chem. Affinität aus best. thermischen Größen berechnen läßt, wobei es sich um Anw. des dritten Hauptsatzes der mech. Wärmetheorie auf chem. Anschauungen handelt (S. 66).

a. Explosionen und Explosionsstoffe.

Plötzliche Wärmeentw. bei Entstehung exothermer u. Zersetzung endothermer Verb. kann als Explosion auftreten.

Explosionen heißen volkstümlich alle chem. oder physik. Vorgänge, welche mit Knall verlaufen u. mech. Wirkung erzeugen.

Explosionen heißen wissenschaftlich alle chem. Vorgänge, welche mit Knall plötzlich beginnend u. dann äußerst rasch verlaufend, zugleich eine große Drucksteigerung entfalten, infolge der Ausdehnung vorhandener oder sich bildender Gase, welche die freiwerdende Wärme bewirkt.

Explosions- oder Explosivstoffe, d. h. eine Explosion bewirkende Stoffe, finden technisch als Schieß- u. Sprengstoffe Anw. u. sind dann Gemenge von leichtoxydierbaren mit leicht Sauerstoff abgebenden Stoffen oder sind Verb., welche diese wirksamen Stoffe in einer Mol. enthalten.

Explosionsfähig sind nur solche Gemenge, deren chem. Vereinigung, u. solche Verb., deren chem. Zersetzung unter Wärmeabgabe erfolgt u. die entwickelten Kalorien lassen die Wirksamkeit annähernd berechnen.

Die mech. Wirkung eines Explosionsstoffes hängt ab vom Volum der aus ihm entstehenden Gase u. von der freiwerdenden Wärmemenge, welche die das Gas ausdehnende Temp. bedingt, namentlich aber von der Höchstgeschwindigkeit, mit der die Zersetzung den festen, flüss. oder gasförm. Explosionsstoff durchläuft (S. 121); je kleiner das Volum des Explosionsstoffes ist, desto größer ist der Druck seiner Gase, weshalb nur flüss. u. feste Explosivstoffe techn. Anw. finden.

Der Stoß der entstandenen Gasmol., bedingt die Fortpflanzung der Explosion in benachbarte Schichten, so daß immer mehr Gasmol. wirken, also die Explosion immer rascher fortschreitet von einer Anfangsgeschwindigkeit von oft nur einigen Metern in der Sekunde bis zu einer best. Höchstgeschwindigkeit von oft tausenden von Metern.

b. Arten u. Chemie der Explosionen.

Man unterscheidet Explosionen durch vorhandene Gase (Gasexplosionen, z. B. durch Knallgas ($H_2 + O$), Chlorknallgas ($H + Cl$), Grubengas ($CH_4 + 4O$), u. solche durch Gase, welche als Zersetzungsprodukte flüss. oder fester Stoffe auftreten, z. B. aus Glycerintrinitrat, Schießwolle, Pikrinsäure, Schwarzpulver, Knallquecksilber.

Gasexplosionen dienen zum Betrieb der Explosionsmotoren (richtiger Gas- oder Verpuffungsmotoren), bei denen man Leuchtgas oder Dämpfe von Benzin, Benzol, Petroleum, Spiritus usw. in einem Zylinder (gemischt mit Luft) zur Verpuffung bringt u. den Verpuffungsdruck auf einen Kolben überträgt, wobei es aber nicht zur Detonation kommen darf, da diese den Motor bald unbrauchbar macht.

Auch manche in Luft fein verteilte, feste, brennbare Stoffe können mit dem Sauerstoff der Luft durch Flammen explodieren, z. B. Mehlstaub.

Bei der Explosion liefert, bei 0° u. 760 mm Druck gemessen: 1 g Schwarzpulver 280 ccm Gas, 1 g Schießwolle (Cellulosetrinitrat) 860 ccm Gas, 1 g Glycerintrinitrat (Nitroglycerin) 710 ccm Gas, 1 g Pikrinsäure 870 ccm Gas, 1 g Knallquecksilber 315 ccm Gas.

Da sich alle Gase bei Erwärmung für jeden Grad um $1/273$ ausdehnen (S. 16), so liefert bei seiner Explosionstemp. von 2400° 1 g Schwarzpulver $280(1 + 2400/273) = 2740$ ccm Gas, so daß es einen Druck von 2700 Atm. auf seine Umgebung ausübt; 1 g Schießwolle bei seiner Explosionstemp. von 2600° liefert $860(1 + 2600/273) = 9000$ ccm Gas.

Die Gase der meisten flüss. oder festen Explosionsstoffe bestehen aus N, CO, CO_2 , H_2O u. manchmal noch aus H oder O, u. der chem. Vorgang verläuft folgendermaßen: Bei Schießpulver $2KNO_3 + 3C + S = K_2S + 2N + 3CO_2$; bei anderer Zusammensetzung enthält der rauchbildende Rückstand außer K_2S noch K_2SO_4 u. K_2CO_3 ; bei Schießwolle $2C_6H_7O_2(NO_2)_3 = 7CO_2 + 5CO + 3H_2O + 8H + 6N$.

Nach der Art der Einleitung der Zersetzung können flüss. u. feste Explosivstoffe ruhig u. langsam abbrennen, bzw. bald wieder erlöschen, oder rascher unter schwachem Geräusch abbrennen (Verpuffung oder

Deflagration), oder explodieren, was namentlich durch jähe Überhitzung (z. B. durch elekt. Funken) oder durch Stoß oder Druck u. am sichersten durch Initialzündung erfolgt, welche daher fast ausschließlich Anw. findet, wobei die Art ihrer Anw. Initialimpuls heißt.

Initialzündung, Initiierung oder Zündung durch Detonation heißt die Entzündung der Explosionsstoffe durch geringe Mengen von anderen bei ihrer Entzündung viel heftiger explodierenden Stoffen (Initialzündstoffen oder Detonatoren), wodurch die chem. Energie der eigentlichen Explosionsstoffe ausgelöst u. diese zur höchsten erreichbaren Explosion gebracht werden.

Initialzündstoffe sind namentlich Knallquecksilber u. Bleiazid, die in Kupferkapseln eingepreßt dem Explosionsstoff (meist erst vor dessen Anw.) zugesetzt u. durch eine Zündschnur oder elekt. oder durch Schlag entzündet werden; auf diese Art können auch best. für sich nicht explosible Verb. zur Explosion gebracht werden, z. B. Acetylen, Stickoxydul, ferner kann Explosion durch Initialzündung sich auf entfernte Explosionsstoffe übertragen.

Eine Explosion im Augenblick ihrer höchsten erreichbaren Geschwindigkeit u. Temp. heißt Detonation u. die Geschwindigkeit, mit der die chem. Zersetzung eine best. Längenschicht des festen, flüss. oder gasförmigen Explosionsstoffes durchläuft, heißt Detonationsgeschwindigkeit; dieselbe ist für versch. Stoffe versch. groß u. auch für gleiche Stoffe, je nachdem diese frei oder eingeschlossen explodieren (über ihre Beeinflussung s. oben); sie ist für jeden Explosionsstoff eine charakt. Konstante, z. B. beträgt sie in der Sekunde für Schwarzpulver 300, für Knallgas 2800, für Sprengöl 7200, für Schießwolle 6400, für Pikrinsäure 6700 Meter.

Hieraus ergibt sich die versch. starke Wirkung solcher Stoffe, die bei der Explosion nahezu gleiche Gasmengen bilden, sowie die äußerst starke Wirkung der Detonatoren, die nur geringe Gasmengen bilden.

Beziehungen zwischen chem. Energie u. elekt. Energie (Elektrochemie).

Die Elektrochemie ist ein wichtiges Hilfsmittel für das Eindringen in fundamentalste Fragen der allgemeinen Chemie.

Die Messung der elektromotorischen Kraft einer reversiblen galvan. Kette ist das sicherste Mittel zur Feststellung der chem. Affinität (S. 106) zwischen den Stoffen, welche die beiden wirksamen Elektroden der Kette bilden (S. 130). Die Messungen der Leitfähigkeit gelöster Elektrolyte geben ein Bild von dem Zustand u. dem chem. Verhalten der Lös. u. führen zu einer der fruchtbarsten chem. Theorien, der elektrol. Dissoziationstheorie (S. 80).

Ebenso wichtig ist die Elektrochemie für die praktische Chemie; viele Stoffe, die chem. nicht oder schwierig herstellbar sind, werden mit Elekt. leicht erzeugt (S. 128), ferner bietet die Elektrochemie ein fast vollkommenes Mittel zur Ausnutzung der Wasserkräfte für chem. Zwecke, sowie zur Aufstapelung der elekt. Energie.

Schließlich liefert die Elektrochemie chem. Verb. auf reinlicherem, kürzerem u. daher billigerem Wege als rein chem. Methoden.

Die Umwandlung elekt. Energie in Wärmeenergie ist für die Chemie von Bedeutung zur Erzeugung von solchen hohen Temp. (bis 4000°), wie sie auf anderen Wegen nicht erreicht werden; mit dieser hohen Temp.

lassen sich Metalle destillieren u. viele chem. Vorgänge in elekt. Öfen ausführen, welche früher schwierig oder nicht erreichbar waren, z. B. die Darst. von Carbiden, Phosphor usw., aber auch für chem. Vorgänge bei niedrigerer Temp. findet der elekt. Ofen Anw., z. B. zur Reduktion von Metalloxyden usw.

1. Umwandlung von elekt. Energie in chem. Energie.

Dieselbe erfolgt im Dielektrikum (Nichtleiter), im flüss. oder geschmolzenen Elektrolyten u. in umkehrbaren galvanischen Ketten (S. 132).

a. Wirkung der elekt. Entladung auf Dielektrika.

Die chem. Wirkung der elekt. Entladung als Funken- oder Flammenbogen auf flüss. oder gasförmige Dielektrika beruht auf der hohen Temp. des Bogens, die das Dielektrikum zum Glühen erhitzt, wobei (beim Flammenbogen) auch Bestandteile der Elektroden am chem. Vorgang teilnehmen können (s. Acetylen u. Salpetersäure).

Die chem. Wirkung der elekt. Entladung ohne Funkenbild. (die stille oder dunkle elekt. Entladung) auf gasförmige Dielektrika beruht darauf, daß durch die rasch wechselnde elekt. Entladung eine Trennung der Mol. in ihre Atome erfolgt, worauf letztere im nasz. Zustand wirken; besteht das Dielektrikum aus Stoffen, welche sich direkt schwer oder nicht verbinden, so kann dies oft durch die Wellen der dunklen elekt. Entladung erfolgen.

Solche Vorgänge sind z. B. die Bild. von Ozon (O_3) aus Sauerstoff (O_2), von Stickoxyd (NO) aus Luft u. zahlreiche org. Synthesen, z. B. die Bild. von Ameisensäure, $HCOOH$, aus $CO + H_2O$; auch zersetzend kann dunkle Entladung wirken, z. B. zerfällt durch sie Ammoniak, NH_3 , in $N + H_2$, woraus sich ergibt, daß die Mol. gegenüber elekt. Schwingungen nicht an demselben Orte ihre schwächste Stelle hat, wie gegenüber chem. Wirkungen.

Die dunkle Entladung erfolgt durch ein doppelwandiges Glasrohr, dessen Außenseiten mit einem Induktionsapparat verbunden sind, während das gasförmige Dielektrikum das Rohr durchströmt (sog. Ozonröhre).

Die chem. Wirkung der elekt. Entladung ohne Funkenbild. auf verd. Gase (in Geisslerschen Röhren) erfolgt unter Bild. leuchtender Schichten (s. Gasionen) oder auf sehr verd. Gasen (in Hittorfschen oder Crookesschen Röhren), wobei die leuchtenden Schichten fast verschwinden u. die Glaswand der Röhre gegenüber der Kathode leuchtet u. Kathoden-, Kanal- u. Röntgenstrahlen auftreten.

Das Auftreten dieser Strahlen führt zur Annahme, daß sie durch Zerlegung der die Kathode bildenden Metallatome, bezw. der in der Röhre vorhandenen Gasmol., als neg. Elektronen u. pos. Ionen entstehen.

b. Eigensch. der Entladungsstrahlen.

Während früher diese Strahlenarten nur durch vorerwähnte elekt. Methode erhalten wurden, ist jetzt auch ihre Bild. ohne jede äußere Beeinflussung aus den Radioelementen festgestellt, u. zwar zeigen diese Strahlen (Becquerelstrahlen s. Radiochemie) eine viel größere Energie wie die künstlich erhaltenen u. sind der Untersuchung leichter zugänglich; während bei der Elektrolyse Elektronen nur als Anionen zugleich mit Kationen entstehen, treten bei der elekt. Entladung in verd. Gasen u. beim Zerfall der Radioelemente kleinste Teilchen als neg. Elektronen frei auf.

Kathodenstrahlen sind unsichtbare Strahlen, welche die Vorderseite der Kathode aussendet; sie bringen die Kathodenwand u. alle dort befindlichen nichtmetallischen Stoffe zum Phosphoreszieren, wobei an diesen u. allen anderen Stoffen neue unsichtbare Strahlen, die Röntgenstrahlen, entstehen, auch machen sie alle Stoffe, die sie treffen, neg. elektrisch.

Kathodenstrahlen bestehen aus neg. Elektronen, die fast mit Lichtgeschwindigkeit fortgeschleudert werden, Glas nicht durchdringen, hingegen sehr dünne Metallbleche, u. vom Magneten abgelenkt werden.

Aus dieser Ablenkung von ihrer geraden Bahn hat man, unter Berücksichtigung ihrer Geschw., die scheinbare Masse eines Elektrons auf etwa $1/1900$ von der Masse eines H-Atoms berechnet (S. 37).

Kathodenstrahlen haben stets gleiche Eigensch. (elekt. Ladung, Geschwindigkeit usw.), gleichviel aus welchem Metall oder Metalloxyd die Kathode besteht, oder welches Gas in der Hittorfschen Röhre vorhanden ist, d. h. sie werden als neg. Elektronen aus jedem Element abgespalten (s. S. 37).

Anodenstrahlen sind gefärbte Strahlen, welche von der Anode ausgehen, wenn man deren Metall mit einem leicht verdampfbaren Salz bedeckt (s. Gasionen); sie sind elektropos. Metallionen, welche je nach dem verwendeten Salz versch. Farbe zeigen; sie haben ein noch geringeres Durchdringungsvermögen u. geringere Geschwindigkeit wie Kanalstrahlen u. ihre elekt. Ladungsgröße ist abhängig von den sie bildenden Metallen u. entspricht der Lad. dieser als Kationen bei der Elektrolyse (S. 127).

Röntgenstrahlen sind unsichtbare Strahlen, welche durch den Anprall der Elektronen der Kathodenstrahlen auf jeden festen Widerstand durch Bremsung der Elektronen entstehen, wobei durch deren Stöße der Lichtäther Wellen bildet, welche viel kleiner wie die des Lichtes sind; dementspr. werden sie vom Magneten nicht abgelenkt, durchdringen Glas u. zeigen auch gegen Metalle u. andere undurchsichtige Stoffe ein viel größeres Durchdringungsvermögen wie Kathodenstrahlen.

Kanalstrahlen sind schwachleuchtende Strahlen, welche man erhält, wenn die Kathode mit feinen Löchern (sog. Kanälen) versehen wird, worauf die Kanalstrahlen an der Rückseite der Kathode, also in entgegengesetzter Richtung wie die Kathodenstrahlen austreten; sie sind Ionen, entstanden durch den Stoß der Elektronen, rühren aber nicht her vom Metall der Kathode, da der Stoß nicht genügt um aus diesem Ionen abzuspalten, sondern von dem in der Röhre enthaltenen Gase (s. unten c).

Kanalstrahlen sind Gasionen (s. unten), deren elekt. Ladungsgröße von der Art des sie bildenden Gases abhängt, besitzen als materielle Teilchen geringere Geschwindigkeit u. geringeres Durchdringungsvermögen wie Kathodenstrahlen u. werden vom Magneten weniger, u. da sie meist elektropos. sind, in entgegengesetzter Richtung abgelenkt wie Kathodenstrahlen.

Nachweis, Unterscheidung, chem. Eigensch. der Kathoden-, Röntgen- u. Kanalstrahlen s. Radiochemie.

c. Eigensch. u. Bildung der Gasionen.

Gasionen nennt man elekt. geladene Gasmol., im Gegensatz zu den aus elekt. geladenen Metallatomen bestehenden Anodenstrahlen; Gase sind Nichtleiter der Elekt., können aber auf versch. Art leitend gemacht werden, z. B. durch Kathoden-, Kanal- u. Röntgenstrahlen; sie heißen dann ionisiert u. haben die allg. Eigensch. der Kanalstrahlen; wie in Elektrolyten die elekt. Strömung durch deren Ionen vermittelt wird, so in den Gasen durch deren Gasionen; während aber Elektrolytionen elekt. geladene Spaltprodukte der Mol. sind, treten Gasionen meist als elekt. geladene Mol., bzw. Mol-Komplexe auf. Die Ionisierung der Gase hört allmählich wieder auf, da die Gasionen in elekt. neutrale Mol. übergehen.

Die leuchtenden Schichten in den Geisslerschen Röhren entstehen durch die von Schicht zu Schicht im Gas fortschreitenden u. darin Gasionen erzeugenden Elektronen; diese Gasionen können den Lichtäther in Schwingungen versetzen u. so auch die von den Elektronen (Kathodenstrahlen) getroffenen Wandungen der Hittdorfschen Röhren leuchtend machen, wobei zugleich Röntgenstrahlen entstehen.

Die Spaltung der Gase in der Röhre kann ganz verschieden verlaufen; man kennt dementspr. Kanalstrahlen nicht nur als pos. oder neg. geladene Atome u. Atomgruppen (wie bei der Elektrolyse), sondern auch als pos. oder neg. geladene Molekeln; ferner können gleichartige Atome, die sonst nur pos. oder nur neg. geladen auftreten, als Kanalstrahlen sowohl pos. als auch neg. Ladung annehmen, z. B. Sauerstoff- u. Wasserstoffatome.

Die stoffliche Natur der Gasionen ergibt sich u. a. auch daraus, daß nach dem Durchströmen eines ionisierten Gases durch einen Wattebausch dasselbe seine Leitfähigkeit verliert.

Gasionen entstehen auch durch chem. Vorgänge, z. B. bei der Oxydation von Phosphor an der Luft; die Entstehung von Gasionen in der Luft durch Wasserverdunstung oder durch Sonnenbestrahlung ist von Bedeutung bei der Gewitterbild.; heiße Flammen leiten Elekt., da in ihnen Gasionen gebildet werden u. deren Bild. tritt überall ein, wo Elektronen in ein Gas eintreten.

d. Wirkung der elekt. Entladung auf Elektrolyte.

Am wichtigsten sind die chem. Vorgänge, welche erfolgen, wenn ein elekt. Strom durch einen Leiter zweiter Klasse, einen Elektrolyten (S. 80), hindurchgeht u. die Elektrolyse (lyein, lösen) heißen.

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

Die Elektrolyse, d. h. die chem. Wirkung des elekt. Stroms auf gelöste oder geschmolzene Elektrolyte beruht nicht auf chem. Zersetzung des Elektrolyten, sondern nur auf räumlicher Trennung der schon durch den Schmelz- oder Lösungsvorgang aus den Elektrolyten abgespaltenen Anionen u. Kationen u. Wanderung dieser Ionen nach den Elektroden, d. h. nach den aus Metallen oder Kohle bestehenden beiden Eintrittsstellen des elekt. Stroms.

Daß der elekt. Strom nicht die Ursache der Spaltung der Elektrolyte sein kann, ergibt sich daraus, daß reine Elektrolyte u. reines Wasser, die beide nicht dissoziiert sind, auch den elekt. Strom nicht leiten, dies aber erfolgt, wenn man beide ineinander löst, wodurch Dissoz. stattfindet (S. 82); ferner daraus, daß schon die geringste elekt. Kraft einen Strom im Elektrolyten erzeugt.

Hingen die Ionen mit einer best. chem. Kraft noch als Mol. zusammen, so könnte erst dann Stromdurchgang durch den Elektrolyten erfolgen, wenn die elekt. Kraft größer wäre als die chem. Kraft u. es müßten dann plötzlich sehr viele Ionen auf einmal auftreten, u. zwar nicht nur an den entfernt voneinander gelegenen Elektroden, sondern durch den ganzen Elektrolyten.

Die Leitung des elekt. Stromes in einem gelösten Elektrolyten beruht darauf, daß die im Elektrolyten schon vorher durch Dissoz. entstandenen elekt. geladenen Atome oder Atomgruppen (Ionen S. 80) nach den entgegengesetzt elekt.

geladenen Elektroden wandern, dort ihre Elekt. abgeben u. als unelekt. Atome oder Atomgruppen abgeschieden werden.

Man muß daher annehmen, daß die nach der Kathode wandernden Kationen mit pos. Elekt., die nach der Anode wandernden Anionen mit neg. Elekt. geladen sind; die Annahme der elekt. Ladung der Ionen ist auch zur Erklärung des chem. Verhaltens der Ionen notwendig (S. 80).

Wie die Mol. einer Verb. so verhalten sich auch die Ionen (als Verb. von Atomen oder Atomgruppen mit Elektronen) chem. nicht mehr wie die sie bildenden Atome u. Atomgruppen; sie können aber in Lös. physik. wie unelekt. Mol. wirken (s. osmot. Druck der Elektrolyte) u. so lange bestehen, bis stärkere Kräfte (z. B. der elekt. Strom) die Elektronen abspalten.

Da an den Elektroden stets äquivalente Mengen der Ionen abgeschieden werden (S. 126), könnte man glauben, daß die Geschwindigkeit der Ionen nach den beiden Elektroden hin gleich groß sei; es läßt sich aber das Gegenteil dadurch beweisen, daß die Lös. an der einen Elektrode konzentrierter, an der anderen Elektrode verdünnter wird, wenn man längere Zeit den elekt. Strom durchleitet.

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ist unabhängig von der Natur andersartiger Ionen, die zugleich in der Lös. sind (Gesetz von Kohlrausch); die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen heißen Hittorfsche Überführungszahlen.

Bei jeder Elektrolyse der Säuren, Basen oder Salze tritt der bei der Salzbild. ersetzbare H der Säure oder das in der Base oder im Salz enthaltene Metall an der Kathode als Kation auf, der Rest der Mol. der Säure usw. an der Anode als Anion auf; da Ionen an den Elektroden ihre Elekt. abgeben, so müssen sie dann als unelekt. Atome oder Atomgruppen wieder chem. Energie äußern (S. 81).

Da die freien Ionen die Leitung des elekt. Stromes bewirken, so muß mit deren Zunahme, also mit der durch Verdünnung der Lös. zunehmenden Dissoz. (s. S. 82), die elekt. Leitfähigkeit bis zur vollständigen Dissoz. zunehmen, d. h. man kann die Zunahme der elektrolytischen Dissoz. aus der Zunahme der elekt. Leitfähigkeit der Lös. des betr. Elektrolyten ableiten.

Die Kraft, mit welcher die Ionen ihre elekt. Ladung festhalten, heißt Elektroaffinität oder Haftintensität u. ist für die Ionen versch. Stoffe sehr verschieden.

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

Z. B. scheidet Zink aus Lös. der Bleisalze das Blei ab, da die Bleiionen ihre elekt. Ladung an das Zink abgeben, das dann als Zinkion in Lös. geht: $\text{Zn} + \text{Pb}^{++} = \text{Zn}^{++} + \text{Pb}$; ebenso scheidet Blei aus Lös. der Kupfersalze Kupfer u. Kupfer aus Lös. der Quecksilbersalze Quecksilber ab (S. 9).

Die Reihenfolge der Elektroaffinitäten bei den Kationen ist identisch mit der der Metalle in der Spannungsreihe (S. 131).

Die äquivalente Leitfähigkeit der Lös. neutraler Salze zeigt Regelmäßigkeiten, welche zur Best., der Basizität von Säuren dienen kann, wo chem. Methoden versagen; z. B. beträgt die Zunahme der elekt. Leitfähigkeit der Lös. des Natriumsalzes einer zweibas. Säure pro Grammäquivalent das Doppelte, einer dreibas. Säure das Dreifache von der des Natriumsalzes einer einbas. Säure.

Man nennt starke Ionen diejenigen, welche ihre Ionenladung sehr festhalten, schwache Ionen solche, welche ihre elekt. Ladung leicht abgeben. Starke Ionen bilden in der Regel lösl. Verb. von hohem Dissoziationsgrad, Verb. schwacher Ionen sind meist schwerl., wenig dissoziiert.

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

e. Chem. Vorgänge an den Elektroden.

Die chem. Vorgänge an den Elektroden beruhen nur auf einer räumlichen Trennung der schon vorhandenen Ionen und Wanderung derselben nach den Elektroden (S. 81), wobei die dort aus den entladenen Ionen der Elemente entstehenden Atome in ihre Mol. übergehen, z. B. $Cu^{++} + Cl^- + Cl^- = Cu + Cl_2$, oder sich die entstehenden Atome, bzw. Atomgruppen, mit den noch unzersetzt vorhandenen Mol. oder den Metallen der Elektroden oder mit dem Lösungsmittel umsetzen; z. B. gibt in W. gelöstes Kaliumchlorid bei der Elektrolyse seine Ionen $K^+ + Cl^-$ an den Elektroden als unelekt. Mol. ab, worauf die K_2 -Mol., im Gegensatz zu den K-Ionen (S. 81), zersetzend auf W. wirken können: $K_2 + HOH = 2 KOH + H_2$.

Man erhält daher meist nicht die den Ionen entspr. Elemente oder Verb. an den Elektroden, sondern infolge der dort erfolgenden chem. Umsetzungen (der sekundären chem. Prozesse) neue Verbindungen.

Die sekundären Prozesse erzeugten z. B. den Irrtum, daß W. direkt bei der Elektrolyse zerlegt würde, weil sich an der Kathode H_2 , an der Anode O entwickelt; allein reines W. leitet den elekt. Strom erst, wenn es Elektrolyte enthält; diese werden vom W. in ihre Ionen gespalten, welche an den Elektroden ihre elekt. abgeben u. erst dann, sofern sie nicht als freie Mol. bestehen können, zersetzend auf das W. einwirken.

Z. B. trennt die Elektrolyse die Ionen H_2^{++} u. SO_4^{--} der in W. gelösten Schwefelsäure H_2SO_4 ; das Anion SO_4^{--} geht aber an der Anode in die unelekt. Gruppe SO_2 über, welche frei nicht bestehen kann u. daher mit dem W. wieder Schwefelsäure bildet: $SO_4^{--} + HOH = H_2SO_4 + O$.

Die in der Zeiteinheit an den Elektroden abgeschiedenen Mengen der Ionen sind proportional der Stromstärke u. gleiche Elektrizitätsmengen (Ampère-Sekunden = Coulombs) scheiden aus geschmolzenen oder gelösten Elektrolyten in gleicher Zeit an den beiden Elektroden die Ionen im Verhältnis ihrer Äquivalentgew. ab (Faradays Gesetz).

Geht dieselbe Elektrizitätsmenge durch mehrere Elektrolyte, so stehen auch hier die abgeschiedenen Bestandteile im Verhältnis ihrer Äquivalentgew. (S. 10); z. B. werden aus $AgNO_3$, $CuCl_2$, $FeCl_3$ gleichzeitig $Ag/1 = 107,9/1$, $Cu/2 = 63,6/2$, $Fe/3 = 55,9/3$ Gewichtst. ausgeschieden.

Die rein rechnerisch betrachtete Abscheidung der Ionen nach ihren Äquivalentgew. steht zur Atomtheorie in keinem Widerspruch, denn das Faradaysche Gesetz betrachtet die gleichzeitig nicht nur aus einer, sondern auch aus versch. Verb. abgeschiedenen Äquivalentgew. der Ionen, während bei der Elektrolyse sich die Bestandteile einer Mol. nach der Theorie nur als Ionen (als elekt. Atome oder Atomkomplexe), nicht als Bruchteile derselben abscheiden können, was auch der Wirklichkeit entspricht.

Die Elektrizitätsmenge, welche dem Elektrolyten zugeführt werden muß, um ein Grammäquivalent (d. h. das in Grammen ausgedrückte Äquivalentgew. S. 28) eines beliebigen einw. Ions zu entladen, beträgt 96 540 Coulombs, welche Größe nach Faraday mit F . bezeichnet wird.

Dementspr. müssen zur Abscheidung eines jeden Grammions (d. h. des in Grammen ausgedrückten, relativen Gew. eines Ions als unelekt. Grammolekel) demselben durch die entspr. Elektrode sovielmal obige Coulombmengen zugeführt werden, als das betr. Ion Wertigkeiten besitzt.

Die Elektrizitätsmenge, welche ein Grammion besitzt, ist also das Produkt aus dessen Wertigkeit $\times 96540$ Coulombs u. jedes Grammion verliert bei seiner Entladung diese Elektrizitätsmenge.

Geht ein elekt. Strom von 1 Coulomb durch eine Lös. von Silbernitrat (AgNO_3), so werden an der Kathode in einer Sekunde 0,001 118 Silber abgeschieden, d. h. es müssen 0,001 118 Silber mit 1 Coulomb verbunden sein u. folglich mit einem Grammäquivalent 107,88 g Silber $107,88/0,001\ 118 = 96540$ Coulombs u. ebenso mit einem Grammäquivalent anderer einwert. Stoffe; mit 1 g eines Silberions sind also verbunden $96\ 540/107,94 = 89\ 414$ Coulombs u. ebenso berechnen sich diese spezif. Ladungen, d. h. die mit 1 g verbundenen Elektrizitätsmengen, anderer Stoffe aus deren Äquivalentgew.

Man kann daher die Elektrizitätsmenge eines Stroms in Coulombs messen, indem man die in einer best. Zeit aus einem gelösten Silbersalz abgeschiedenen Gewichte von Silber oder aus W. abgeschiedenen cem von Knallgas ($\text{H}_2 + \text{O}$) bestimmt (Prinzip des Voltameters); 1 Coulomb scheidet in der Minute ab 67,1 Millig. Silber ($60 \div 0,001\ 118$) oder 10,4 cem Knallgas, dieses auf 0° u. 760 mm Druck berechnet.

Die Wertigkeit von Atomgruppen (Radikalen, Ionen) ergibt sich aus der Zahl der einwert. Atome mit denen sie freie Mol. bilden können, bzw. der Zahl der elekt. Ladungen (Elektronen) der Ionen (S. 81).

f. Elektronen oder Elektrizitätsatome.

Daß einwert. Grammionen stets eine Elektrizitätsmenge von 96 540 Coulombs u. mehrwert. Grammionen nach ihrer Wertigkeit, ein ganzes Vielfaches dieser Elektrizitätsmenge binden, daß also für Verb. zwischen chem. Stoffen u. Elektrizität das Gesetz der konstanten u. der multiplen Proportionen genau so gilt, wie für die gegenseitige Verb. chem. Stoffe, daß ferner die Verb. chem. Stoffe mit Elekt. zu Ionen neue Eigensch. zeigen, läßt sich einfach deuten durch Annahme einer scheinbar stofflichen u. atomistischen Natur der Elektrizität, auf welche auch andere Erscheinungen hinweisen.

Man nimmt dementspr. außer den bekannten Elementen noch zwei Elemente an, deren einwertige Atome die Elektronen sind, welche ein verschwindend kleines Atomgew. haben u. auch Elektrizitätsatome heißen.

Durch Messung der von Elektronen mitgeführten Elektrizitätsmengen, sowie der Ablenkung, welche Elektronen durch elekt. Kräfte erleiden, lassen sich Maße, Ladung u. Geschwindigkeit derselben feststellen; man fand so, daß die (scheinbare) Masse eines Elektrons nur $1/1900$ von der eines Wasserstoffatoms ist (S. 37).

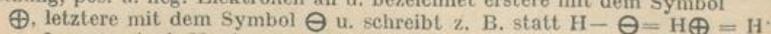
Die Größe der elekt. Ladung eines Elektrons, d. h. die Größe der mit einem einwert. Atom als Ion verbundenen Elektrizitätsmenge, heißt elekt. Elementarquantum oder elekt. Elementarladung u. beträgt $1,56 \cdot 10^{-20}$ Coulombs u. läßt sich auch folgendermaßen feststellen:

Das Grammäquivalent eines jeden Stoffes bindet 96,540 Coulombs, die Grammol. eines jeden Stoffes enthält $61,4 \cdot 10^{22}$ Mol. (S. 39) u. eine Grammol. die aus zwei Grammatomen dementspr. $2 \times 61,40 \cdot 10^{22}$ Atome, bzw. Ionen usw. Eine Grammol. die aus zwei einwert. Atomen, bzw. Ionen besteht, entspricht zwei Grammäquivalenten u. enthält dementspr. $2 \times 96\ 540$ Coulombs, u. jedes

ihrer Ionen enthält $96\,540/61,4 \cdot 10^{22} = 1,56 \cdot 10^{30}$ Coulombs; da ein einwert. Ion ein Elektron besitzt, so ist dies dessen elekt. Ladung.

Man unterscheidet neg. u. pos. Elektronen, letztere sind aber nur gebunden, als pos. Ionen, bekannt, die dadurch entstehen, daß elekt. neutrale Atome oder Atomgruppen neg. Elektronen abspalten; ein pos. H-Ion ist also ein neutrales H-Atom minus einem neg. Elektron.

Der Einfachheit halber nimmt man aber, unter der erwähnten Voraussetzung, pos. u. neg. Elektronen an u. bezeichnet erstere mit dem Symbol



Ionen sind Verb. der Elektronen mit Atomen oder Atomgruppen, u. zwar ist jedes Kation mit soviel pos. Elektronen u. jedes Anion mit soviel neg. Elektronen verbunden, als es Wertigkeiten hat.

Vereinigen sich Anionen mit Kationen, so bleiben die Elektronen an das entstandene Mol. gebunden, wobei sich die \oplus Elektronen der Kationen mit den \ominus Elektronen der Anionen zu neutralen Elektronen oder Neutronen verbinden, z. B. $\text{H}^{\oplus} + \ominus \text{Cl} = \text{H} \ominus \oplus \text{Cl}$ (s. Aufbau d. Atome).

g. Anwendung der Elektrolyse.

Da der elekt. Strom mit Dynamomaschinen, namentlich aus der Energie fließenden Wassers, billig zu erzeugen ist, so wird die Elektrolyse in immer größerem Umfange, besonders für folgende chem. Vorgänge nutzbar gemacht (Elektrochemie im engeren Sinne):

1. Darst. reiner Metalle aus ihren Salzen, Erzen oder Rohprodukten (Elektrometallurgie), z. B. von Kupfer, Silber, Blei, Zinn, Gold, Aluminium, Magnesium, Natrium, Kalium (s. diese).

2. Darst. von ablösbaren Metallniederschlägen auf der Oberfläche, abzuformender Gegenstände (Galvanoplastik) oder Überziehen der Oberflächen unedler Metalle usw. mit Edelmetallen (Galvanostegie).

3. Darst. wertvoller Chemikalien aus minder wertvollen, z. B. von Chlor, Bleichflüss., Ätzalkalien, Chloraten, Jodoform, Salpetersäure usw.

4. Darst. von Verb., die direkt chem. nicht oder nur schwierig erhalten werden, z. B. von Perkarbonaten, Persulfaten, Perboraten usw.

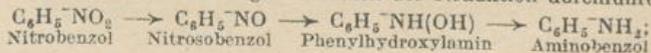
5. Rasche Ermittlung der quant. chem. Zusammensetzung von Verb., welche Elektrolyte sind (Elektroanalyse).

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

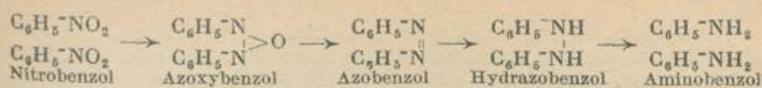
Durch Wahl des Elektrodenmaterials u. der elekt. Spannung, bzw. Überspannung (S. 131), der Temp. u. Konz. des Lösungsmittels, durch Arbeiten mit oder ohne Diaphragma, u. in neutraler, schwach- oder stark saurer, bzw. bas. Lös., läßt sich die chem. Wirkung des elekt. Stroms ändern.

Z. B. ist in einer sauren Lös. von Nickelsalz keine Ni-Abscheidung möglich, weil sich dort H leichter entlädt als Ni; in einer neutralen oder alkal. Lös. bekommt man dagegen metallisches Nickel.

Man kann den Druck, mit dem an den Elektroden entladene Ionen entweichen, oder die Konz., mit der sie sich lösen, in weiten Grenzen variieren u. z. B. so mit Wasserstoff folgende Stufen der Reduktion durchführen:



Nitrobenzol Nitrosobenzol Phenylhydroxylamin Aminobenzol



Der Hauptfaktor, welcher bei elektrolyt. Vorgängen in Betracht kommt, ist die Größe der elekt. Spannung, welche ihrerseits wieder abhängt von der Temp. u. Konz. der Lös.; ferner die Stromdichte, d. h. die Anzahl von Ampère, welche durch jeden cm^2 des Querschnittes der Strombahn in 1 Sekunde hindurchgehen.

Die Abscheidung u. Trennung best. Kationen u. Anionen aus ihren Lös. bedarf der Einhaltung ganz best. Spannungen (Zersetzungsspannungen), u. ebenso die Oxydationen u. Reduktion org. Verb. (s. oben).

Leitet man den elekt. Strom durch eine elektrolyt. Zelle, gebildet aus zwei Cu-Elektroden u. einer Lös. von Kuprisulfat, so genügt schon die geringste Spannung zur Erzeugung der Elektrolyse, da diese nur in einer Überführung von Kupfer von der Anode zur Kathode beruht (s. S. 81).

Zur Abscheidung der versch. Ionen aus einer Lös. von versch. Elektrolyten sind dementspr. versch. große, von der Natur der betr. Ionen abhängige Zersetzungsspannungen nötig; man kann also mit Kenntnis der Werte derselben eine elektrol. Trennung der versch. Ionenarten durchführen u. ist daher diese Kenntnis von großer Bedeutung.

Da die Festigkeit, mit der die Ionen ihre elekt. Ladungen tragen, deren Elektroaffinität ist (S. 125), so muß sich die Größe der Zersetzungsspannung eines Elektrolyten zusammensetzen aus den Elektroaffinitäten (Entladungsspannungen) der denselben bildenden Ionen.

Z. B. werden in der wäss. Lös. eines Elektrolyten, wo neben den Ionen desselben auch Ionen von H_2O vorhanden sind, nur solche Ionen entladen, deren Entladungsspannung kleiner ist, als die herrschende elekt. Spannung.

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

Die bei der elektrol. Dissoz. (S. 80) erfolgende elekt. Ladung der Ionen beruht auf Spaltung der in den Ionenbildenden Mol. vorhandenen Neutronen durch W. als Dielektrikum (S. 128).

Der bei Berührung von zwei versch. Leitern erster Klasse (Metallen oder Kohle) mit einem oder zwei Leitern zweiter Klasse (Elektrolyten) entstehende elekt. Strom rührt von chem. Vorgängen (Ionenreaktionen) her; die Apparate zur direkten chem. Erzeugung eines elekt. Stroms durch Kombination eines Leiters erster Klasse mit Leitern zweiter Klasse heißen galvanische Ketten, irreführend auch galv. Elemente.

Neben diesen typischen galv. Ketten gibt es noch solche (die Gas-, Flüssigkeits-, Oxydations- u. Reduktionsketten), bei denen Leiter erster Klasse sich nicht an der Bild. d. elekt. Stroms beteiligen, sondern nur Elektrolyte, bzw. deren Ionen.

Wie bei Umwandlung elekt. Energie in chem. Energie ein Teil der ersteren in Wärme übergeht, so treten auch bei der Umwandlung chem. Energie in elekt. Energie häufig Wärmevorgänge auf.

Ändert sich die elektromotorische Kraft einer galvan. Kette mit der Temp. nicht, so geht die ganze chem. Energie in elekt. Energie über; dies ist in den umkehrbaren galvan. Ketten der Fall (S. 132), weshalb man durch Herstellung solcher Ketten aus versch. Metallen mit Elektrolyten die chem. Energie des betr. Vorgangs u. aus dieser die chem. Affinität der betr. Metalle messen kann (S. 116).

Alle chem. Vorgänge zwischen Ionen lassen sich so anordnen, daß dabei elekt. Energie auftritt; man kann daher durch das Auftreten einer elekt. Stroms in einer entspr. konstruierten galv. Kette chem. Vorgänge feststellen, die sonst schwer feststellbar sind.

Z. B. lassen sich so manche Umwandlungspunkte (Umwandlungstemp., d. h. die Temperaturgrenzen bei welcher viele Stoffe eine best. chem. oder physik. Änderung erleiden, S. 54) feststellen; stellt man aus einer gesätt. wäss. Lös. von $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ u. einer solchen von kristallwasserfreiem Na_2SO_4 eine Flüssigkeitskette her, so wird in derselben bei 33° die elekt. Stromerzeugung aufhören, da dann in beiden Lös. der Umwandlungspunkt u. dementspr. gleiche Konzentration eingetreten ist (S. 132).

Der Eintritt oder die Zunahme d. elekt. Leitfähigkeit eines Lösungsmittels lassen die selbst nur spurenweise stattfindende Lös. eines darin suspendierten, scheinbar unl. Stoffes erkennen u. noch schärfer ist dieser Nachweis durch das Auftreten einer elektromotor. Kraft, wenn man den betr. Stoff in Wasser suspendiert, als Teil einer Flüssigkeitskette verwendet (S. 132).

a. Ursache des elekt. Stromes in galvanischen Ketten.

Dieselbe beruht auf Ionenreaktionen, welche so geleitet werden, daß der Austausch der elekt. Ladung der Ionen durch einen best. Weg außerhalb der galv. Kette erfolgen kann; bei den typischen galv. Ketten (S. 129) sind die Lösungsdruckdifferenzen, die zwischen den beiden, ebenfalls Elektroden (S. 124) genannten Metallen herrschen, die treibende Kraft des elekt. Stroms (Nernstsche Theorie d. galv. Ketten).

Bei galv. Ketten mit chem. unangreifbaren Elektroden (Gas- u. Flüssigkeitsketten S. 132) entsteht der elekt. Strom durch die versch. Konz. der Mol. der Gase oder der Ionen der Elektrolyte, bzw. durch die versch. Wandlungsgeschw. der Ionen in den beiden Elektrolytlös. von versch. Konzentration.

Jedes Metall hat eine von seiner chem. Natur abhängige Kraft, pos. elekt. geladene Ionen (Kationen) in Lös. zubringen, wobei das Metall elektroneg. Ladung annimmt; diese Kraft heißt, im Gegensatz zum Lösungsdruck nichtmetall. Stoffe, auch elektrolytischer Lösungsdruck (elektrolyt. Lösungstension, Ionisierungsdruck), u. wird wirksam, wenn das Metall in die wäss. Lös. eines Elektrolyten taucht.

Dem elektrol. Lösungsdruck steht als Gegenkraft der osmot. Druck der betr. Metallionen in der Lös. gegenüber, welcher die Ionen wieder aus der Lös. hinaustreibt (S. 80), daher ist der Lösungsdruck um so wirksamer, je weniger von den Kationen des Metalls bereits in der Lös. sind.

Der elekt. Strom wird dadurch bewirkt, daß das eine Metall durch seinen Lösungsdruck an den gelösten Elektrolyten elektropos. geladene Metallionen abgibt u. dadurch selbst elektroneg. geladen wird, während aus dem Elektrolyten durch den osmot. Druck elektropositiv geladene Metallionen (Daniellketten) oder H-Ionen (Voltaketten) an das andere Metall gehen u. so an beiden Metallen ein elekt. Spannungsunterschied entsteht; werden nun beide Metalle leitend verbunden, so gleichen sich deren entgegengesetzte elekt. Ladungen aus (Strombild.) u. es können sich dann die Metalle aufs neue laden.

Der elektrolyt. Lösungsdruck ist für jedes Metall verschieden u. nimmt bei nachstehender Anordnung derselben (einschließlich des sich wie ein Metall verhaltenden H) von links nach rechts immer mehr ab u. dementspr. werden die Metalle immer edler, d. h. widerstandsfähiger

gegen chem. Angriffe: Mg. Al. Mn. Zn. Cr. Cd. Fe. Co. Ni. Sn. Pb. H. As. Cu. Sb. Bi. Hg. Ag. Pt. Au. Links vom Wasserstoff (H) stehende Metalle heißen elektropositive Metalle, rechtsstehende elektronegative Metalle.

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

Man kann mit den bekannten Spannungen der einzelnen Metalle der Reihe die Spannungen der versch. aus ihnen hergestellten galvan. Ketten berechnen.

Die elektrochem. Spannungsreihe entspricht der Lösungstension der Metalle u. da diese abhängt von der Fähigkeit der Metalle negat. elekt. Ladung anzunehmen, auch der Elektroaffinität der Metalle (S. 125).

Ein Metall mit großer pos. Spannung kann alle Metalle mit geringerer Spannung aus deren Salzen verdrängen (fällen); auch H wird von linksstehenden Metallen aus Säuren usw. verdrängt, während die rechts von H stehenden Metalle ihn nicht frei machen u. dementspr. von Salzsäure nicht, von Schwefel- oder Salpetersäure erst nach Oxydation durch diese angegriffen werden.

Rechts vom H stehende Metalle können aber auch H aus Säuren freimachen, wenn sie als Kathoden eine hohe elekt. Spannung (Überspannung) zugeführt erhalten; mit solchen überspannten Elektroden erhält man oft Produkte, die sonst nur schwer darstellbar sind (S. 128).

Daß sich reines Zink in verd. Säuren nur langsam löst, beruht auf Überspannung der H-Ionen der Säuren u. jedenfalls auch die Passivität versch. anderer Metalle, d. h. ihre Unangreifbarkeit durch best. Säuren, nach vorherigem Eintauchen in konz. HNO_3 usw. (s. Metalle).

b. Arten der galvan. Ketten.

Charakt. ist für alle galvan. Ketten, daß die Stoffe, welche in chem. Reaktion treten, voneinander getrennt sein müssen, denn nur durch das getrennte Entstehen u. Verschwinden der Ionen an den Elektroden wird die Elekt. gezwungen, in Gestalt eines Stromes durch den Leiterkreis zu gehen; es bedarf daher ferner einer leitenden Verb., um die Reaktion zu ermöglichen, während ohne diese Verb. galvan. Ketten beliebig lange aufbewahrt werden können, ohne daß eine wahrnehmbare, chem. Reaktion stattfindet.

In Bezug auf die eine elektromotorische Kraft (Spannung) hervorbringenden chem. Prozesse kann man nachfolgende Arten von galvan. Ketten unterscheiden, in Bezug auf den Verlauf der chem. Prozesse in der galvan. Kette unterscheidet man umkehrbare u. nichtumkehrbare galvan. Ketten; nur erstere (Daniellketten u. Akkumulatoren) haben prakt. Bedeutung.

1. Daniellsche Ketten entstehen, wenn man zwei Stäbe aus versch. Metall in je eine Lös. ihrer Salze, welche das gleiche Anion enthalten müssen, taucht u. beide Lös. in Berührung bringt; diese erfolgt auch, wenn man beide Lös. durch poröse Wände (durch Tonzellen usw.) trennt; z. B. eine Zinksulfatlös., in die ein Zinkstab taucht, in Berührung mit einer Kuprisulfarlös., in die ein Kupferstab taucht; hierher gehört auch die Clark- u. Westonkette.

2. Voltasche Ketten entstehen, wenn man zwei Stäbe aus versch. Metall in verd. Schwefelsäure taucht, z. B. einen Kupfer- u. einen Zinkstab; die elektromotorische Kraft entsteht hier dadurch, daß das Metall mit der größeren Lösungstension (z. B. das Zink) seine Atome als Kationen in die verd. Schwefelsäure schiebt, wodurch es elektroneg., also zur Kathode, wird, während sich am anderen Metall (oder Kohlenstab) die Kationen des Wasserstoffs der dissoz. Schwefelsäure zu nichtelekt. Mol. entladen, wodurch dieses Metall elektropos., also zur Anode, wird; hierher gehört auch die Bunsen-, Chromsäure- u. Leclanchekette.

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

Die elektromotorische Kraft entsteht hier sowohl dadurch, daß sich Flüss. von ungleicher Konz. berühren (s. unten) als auch dadurch, daß die Elektroden in Flüss. versch. Konz. stehen; z. B. wird die Zinnelektrode in der verd. Lös. elektropos. Zinnionen abgeben u. dadurch elektroneg. werden, während an der Zinnelektrode in der konz. Lös. sich deren Zinnionen als Zinnmol. absetzen, wodurch diese Elektrode elektropos. wird.

4. Konzentrationsketten mit Elektroden aus chem. nicht angreifbaren Metallen sind die Gas- u. Flüssigkeitsketten, bei denen der elekt. Strom nicht durch eigentliche chem. Prozesse, sondern durch Ionenbild., bzw. Ionenwanderung der Elektrolyte entsteht.

Flüssigkeitsketten bestehen aus Elektroden von Edelmetallen, welche in Elektrolytlös. von versch. Konz. stehen; hier entsteht der elekt. Strom durch die versch. Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, indem eine Ionenart in die verd. Lös. voraneilt, wodurch die entgegengesetzt geladene Ionenart in der konz. Flüss. zunimmt, also das elektrostatische Gleichgew. gestört u. eine elekt. Spannung hervorgerufen wird.

Gasketten bestehen aus Elektroden von Edelmetallen, die eine Hülle von adsorbierten gleichstoffigen oder zwei versch. Gasen enthalten, wobei sich die Elektroden verhalten, wie wenn sie Metalle aus den betr. Gasen wären; der elekt. Strom entsteht hier, z. B. bei einer Wasserstoffgaskette, indem Wasserstoffmol. von dem Metall, das in stärker verd. Schwefelsäure steht, als pos. Ionen in diese gehen, wodurch das Metall elektroneg. wird, während aus der weniger verd. Schwefelsäure Wasserstoffionen derselben an das darin eintauchende Metall gehen u. dieses, unter Bild. v. Wasserstoffmol. elektropos. laden.

5. Reduktions- u. Oxydationsketten: Bei jedem zwischen einem elektrol. Reduktions- u. Oxydationsmittel stattfindenden chem. Prozeß treten Änderungen in der Ionenladung ein, d. h. Änderung der Wertigkeit der betr. Ionen; diesen Vorgang kann man elektromotorisch wirken lassen, wenn man die Lös. der Reduktions- u. Oxydationsmittel in gesonderten Gefäßen (durch einen indifferenten, gelösten Elektrolyten verbunden) mit chem. unangreifbaren Elektroden verwendet.

6. Umkehrbare (reversible oder unpolarisierbare) Ketten sind solche, in denen der ursprüngliche chem. Zustand wieder herstellbar ist, wenn man einen, dem entnommenen elekt. Strom gleichstarken Strom in umgekehrter Richtung durch sie hindurchgehen läßt, d. h. an der Austrittsstelle der neg. Elekt., die neg. Elekt. einströmen läßt u. an der anderen Elektrode, als Austrittsstelle der pos. Elekt., die pos. Elekt. einströmen läßt.

Es werden dann z. B. bei der Daniellkette (S. 131) an der neg. Zinkelektrode die pos. Zinkionen der Lös. entladen u. als Zinkmetall abgeschieden, während von der pos. Kupferelektrode neg. Kupferionen in Lös. gehen.

In umkehrbaren Ketten müssen beim chem. Vorgang die Gesamtstoffe des Systems unverändert bleiben, z. B. wie in der Daniellkette: $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$, bei nichtumkehrbaren (irreversiblen oder polarisierbaren) Ketten werden die Gesamtstoffe vermindert, z. B. wie in der Voltakette: $\text{Zn} + \text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu} + \text{H}_2$, durch Entweichen von H_2 .

Alle umkehrbaren galv. Ketten arbeiten rationell, d. h. mit größtem Nutzeffekt, die nicht umkehrbaren galv. Ketten sind schlecht gebauten Dampfmaschinen zu vergleichen.

Die wichtigsten umkehrbaren Ketten sind die Akkumulatoren, d. h. solche Ketten, welche gestatten, eine möglichst große Menge elekt. Energie

Bezie
als che
nehme
D
säure (PbO₂)
I
→ Pb
PbSO₄
I
In der
= Pb
Schließ
Ladung
Anode
sich au
platte
verbin
(s. ob)
I
aus in
denen
zogen
(Kath
energi
teiligt
tierte
z. B.
Licht
Teil d
in W
sorp
so he
(S. 11
z. B.
sind
gäng
Ener
die V
entst
man
im P

als chem. Energie aufzuspeichern u. diese wieder als elekt. Energie zu entnehmen, von denen der Blei- u. der Eisenakkumulator prakt. Anw. finden.

Der Bleiakkumulator (Bleisammler) besteht aus in verd. Schwefelsäure (H_2SO_4) tauchenden Bleiplatten, von denen die eine mit Bleisuperoxyd (PbO_2), die andere mit schwammigem Blei (Pb) überzogen ist.

Die chem. Vorgänge erfolgen nach der Gleichung; Entladung $\rightarrow PbO_2$ (Anode) + $2 H_2SO_4$ + Pb (Kathode) = $PbSO_4$ (Anode) + $2 H_2O$ + $PbSO_4$ (Kathode) \leftarrow Ladung.

Die Bild. des elekt. Stroms bei der Entladung geschieht folgendermaßen: In der verd. Lös. der H_2SO_4 bildet sich gelöstes Plumbisulfat; $PbO_2 + 2 H_2SO_4 = Pb(SO_4)_2 + 2 H_2O$, das in seine Ionen $Pb^{++} + 2 SO_4^{--}$ dissoziiert ist; beim Schließen der Kette entsteht Plumbosulfat $PbSO_4$, wodurch 2 elektropos. Ladungen des Plumbions frei werden u. die PbO_2 -Platte zur Anode machen; $Pb(SO_4)_2 = PbSO_4 + SO_4^{--} + 2 \oplus$; das Plumbosulfat setzt sich auf der Anode ab. Andererseits gehen elektropos. Bleiionen von der Bleiplatte in Lös., wodurch diese zur Kathode wird; die Bleiionen Pb^{++} verbinden sich sofort mit den aus dem Plumbisulfat abgespaltenen SO_4^{--} -Ionen (s. oben) zu $PbSO_4$, das sich an der Kathode absetzt.

Der Eisen- oder Edisonakkumulator (Eisensammler) besteht aus in verd. Lös. von Alkalihydroxyd (KOH) tauchende Stahlbleche, von denen eines mit Nickeldioxyd (NiO_2), das andere mit Eisenpulver (Fe) überzogen ist. Die chem. Vorgänge erfolgen; Entladung $\rightarrow NiO_2$ (Anode) + Fe (Kathode) $\rightleftharpoons NiO$ (Anode) + FeO (Kathode) \leftarrow Ladung.

Beziehungen zwischen chem. Energie u. Lichtenergie (Photochemie).

Alle Beziehungen zwischen Licht u. Stoff, sowie zwischen Lichtenergie u. anderer Energie erfolgen durch Elektronen- oder Ionenbewegung.

1. Umwandlung von Lichtenergie in chem. Energie.

Lichtstrahlen, die chem. Vorgänge bewirken, müssen von den beteiligten Stoffen aufgenommen werden; weder durchgelassene noch reflektierte Strahlen wirken chemisch. Auch jede andere strahlende Energie, z. B. die unsichtbaren Kathodenstrahlen (S. 123) u. die Röntgenstrahlen als Lichtstrahlen kleinster Wellenlänge (S. 123), ferner die dem unsichtbaren Teil des Spektrums angehörigen Ultrastrahlen, können chem. wirken.

Aufnahme von Lichtenergie ist fast stets mit teilweiser Umwandlung in Wärmeenergie verbunden u. heißt Lichtabsorption oder opt. Absorption (s. S. 96); findet zugleich Umwandlung in chem. Energie statt, so heißt sie photochem. Absorption oder photochem. Extinktion.

Sie beruht meist nur auf Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit (S. 110), aber auch Verzögerung chem. Vorgänge durch Licht sind bekannt, z. B. verlangsamt ultraviolettes Licht manche Oxydationen.

a. Arten photochem. Vorgänge.

Photochem. Vorgänge, d. h. durch Licht bewirkte chem. Vorgänge sind exotherm, selten endotherm; bei exotherm. Vorgängen (photochem. Vorgängen erster Art) scheint, da diese langsam auch im Dunkeln erfolgen u. keine Energie verbraucht, sondern sogar Wärme frei wird, Licht als Katalysator die Vorgänge nur einzuleiten u. zu beschleunigen.

Umkehrbare photochem. Vorgänge, d. h. solche, wo die im Lichte entstehenden Verb. im Dunkeln wieder die Ausgangsprodukte bilden, kennt man ebenfalls (Photochem. Gleichgew., s. S. 107); z. B. zerfällt Silberchlorid im Lichte in $Ag_2Cl + Cl$, im Dunkeln wird der Vorgang umgekehrt (S. 108).

Graues, krist. Selen geht belichtet in eine Elekt. besser leitende Modif. über, welche bei Lichtabnahme wieder in die schlechter leitende Modif. zurückgeht; man kann daher mit dünnen, bei ganz best. Temp. hergestellten Selen-schichten, die als Selenzellen in einem elekt. Schwachstrom eingeschaltet werden, Lichtschwankungen in elekt. Schwankungen verwandeln (Anw. zur Lichttelephonie u. Fernphotographie).

Photochem. Vorgänge sind sehr versch. Art; teils erfolgen isomere oder allotrope Umlagerungen, z. B. Maleinsäure wird Fumarsäure, gelber Phosphor geht in eine rote, gelbes Merkurjodid in eine rote, monokliner Schwefel in eine amorphe, gelbes Arsen oder Antimon in eine schwarze Modif. über, teils finden chem. Vereinigungen statt (z. B. von $\text{CO} + \text{Cl}_2$ zu COCl_2 , von $\text{H} + \text{Cl}$ zu HCl), teils erfolgen chem. Zersetzungen (z. B. von 2HJ in $2\text{H} + 2\text{J}$, von Silberhaliden); ferner können Oxydationen oder Reduktionen eintreten, z. B. Ausbleichen vieler Farbstoffe, Dunklerfärben der Haut u. lignin-haltigen Papiers.

Ferricitrat u. Ferrioxalat gehen am Lichte in Ferroverb. über; mit Ferricitrat- u. Kaliumferricyanidlös. bestrichenes Papier wird daher beim Belichten blau (Anw. zum fotogr. Blaudruck); mit Ferrioxalat u. Platinchlorid bestrichenes Papier, wird nach dem Belichten durch heiße Wasserdämpfe schwarz, da das entstandene Ferrioxalat Platinsalze zu Platin reduziert (Anw. zum fotogr. Platindruck); eine Lös. von Mercurichlorid u. Oxalsäure in W. (Edersche Lös.) scheidet beim Belichten Mercurchlorid ab.

Ein wichtiger photochem. Vorgang ist die durch Sonnenstrahlen bewirkte Assimilation in chlorophyllhaltigen Pflanzen, wobei Lichtenergie als chem. Energie aufgespeichert wird, indem das von den Pflanzen aus der Luft aufgenommene Kohlendioxyd unter Mitwirkung von W. u. unter O-Abgabe die energiereichen Kohlenhydrate bildet (s. Formaldehyd).

Andererseits hemmen Sonnenstrahlen die Lebensfunktion chlorophyllfreier Pflanzen oder zerstören diese (z. B. viele krankheitserregende Bakterien).

Die Photographie beruht darauf, daß mit einer kolloiden Lös. von Silberhaliden in Leim überzogene Glasplatten oder Filme dem Licht ausgesetzt werden; hierdurch zerfällt in den belichteten Schichten eine minimale Menge in Halogen u. Silber, das sich im kolloiden Silberhalid löst; das so entstandene nicht sichtbare Bild wird durch gewisse org. Reduktionsmittel (Entwickler) sichtbar, indem diese größere Mengen von Silber abscheiden, das sich an den zuerst entstandenen minimalen Silbermengen (den Kondensations- oder Silberkeimen) ansetzt u. diese zum sichtbaren Negativ vergrößert.

Dann wird das Bild haltbar gemacht (fixiert), indem man es in eine Lös. von Natriumthiosulfat taucht, welche den nicht zersetzten Teil des noch lichtempfindlichen Silberhalids löst. Jodsilber kann zu fotogr. Platten nur feucht u. silbernitrat-haltig verwendet werden, Chlorsilber dient zu Kopierpapieren; beide sind weniger lichtempfindlich wie Bromsilber; durch Eintauchen in eine Lös. von Goldsalz, Bleisalz, Selen usw. erhält schließlich das Bild aus rotem kolloiden Silber eine angenehmere Farbe (Tonung).

b. Beeinflussung photochem. Vorgänge.

Die Farbe des Lichtes, d. h. seine Wellenlänge, beeinflußt seine chem. Wirkung; der Assimilationsprozeß der Pflanzen erfolgt durch rote Strahlen, Silbersalze werden durch violette u. blaue Strahlen zersetzt usw.

Die Lichtempfindlichkeit einer Reaktion für best. Lichtstrahlen kann durch best. Beimengungen gesteigert werden, welche die betr. Strahlen absorbieren (Opt. Sensibilisation); z. B. werden Silbersalze für best. Strahlen empfindlicher, wenn man ihnen org. Farbstoffe zusetzt, welche die betr. Strahlen absorbieren (Farbenempfindl. fotogr. Platten).

Andere Beimengungen können dadurch wirken, daß sie eines der Reaktionsprodukte dauernd entfernen (Chem. Sensibilisation); z. B. ist Bromsilber wenig lichtempfindlich, suspendiert man es aber in Leim, so wird es empfindlicher, da dieser das durch Licht abgeschiedene Brom bindet.

Daß chem. Vorgänge oft nach längerer Beleuchtung rascher verlaufen

wie zuerst (Photochem. Induktion) beruht auf Beimengungen, die als neg. Katalysatoren (S. 112) wirken, nach deren Verbrauch normale Geschw. eintritt. Allgemein verlaufen chem. Vorgänge im ultraroten Lichte langsamer, im ultravioletten Lichte rascher wie im sichtbaren Licht.

Die Reaktionsgeschwindigkeit (S. 110) ist der absorbierten Lichtmenge proportional, also unabhängig vom Gesetz der Massenwirkung u. die chem. Wirkung des Lichts ist proportional dessen Intensität; auf diesen Gesetzen beruht die zur Messung der chem. Wirkung der Lichtstrahlen dienende Aktinometrie u. die dazu verwendeten Vorrichtungen heißen Aktinometer.

Z. B. dient als Maß die Zeit, in welcher sich aus Chlorknallgas eine best. Menge HCl bildet oder in welcher sich aus Ederscher Lös. eine best. Menge Mercurchlorid abscheidet (S. 134) oder in welcher Silberchlorid sich auf eine best. Normaltiefe schwärzt (S. 134).

Die Temp. hat geringen Einfluß auf die Reaktionsgeschw. des Lichtes; letztere wird für die versch. Wellenlängen versch. erhöht.

Katalysatoren (Sensibilisatoren) können die Reaktionsgeschw. des Lichtes beeinflussen (photochem. Katalyse), z. B. beschleunigen dieselbe Nitrite u. Sulfite; Chromsäure wird nur bei Anwesenheit org. Stoffe, z. B. Leim, Papier, zu Chromoxyd reduziert u. z. B. Leim dadurch unlöslich (Lichtdruck); Merkurchloridlös. wird von oxalsäuren Salzen nur bei Anwesenheit von Ferrosalzspuren reduziert.

2. Umwandlung von chem. Energie in Lichtenergie.

Viele exotherme chem. Vorgänge sind von Lichtentw. u. gleichzeitiger Wärmeentw. begleitet; ein solcher chem. Vorgang heißt Verbrennung; hierbei wird ein Teil der in den Stoffen vorhandenen chem. Energie als Wärme u. Lichtenergie frei; meistens geht aber Licht erst aus Wärme hervor, indem diese die Temp. der verbrennenden Stoffe so steigert, daß von ihnen sichtbares Licht ausstrahlt.

Alle chem. Reaktionen suchen Licht auszusenden, können dies aber nur, wenn die Reaktionsgeschw. groß genug ist; lichtempfindliche Reaktionen senden die gleichen Strahlenarten aus, gegen die sie selbst empfindlich sind.

Vorgänge, bei denen chem. Energie in Lichtenergie übergeht, sind schwer zu verfolgen, da man die in der Zeiteinheit entwickelte Lichtmenge messen muß; außerdem ist Trennung der rein chem. Lichtstrahlung von der sie begleitenden Wärmestrahlung kaum möglich.

Beginnt bei einem chem. Vorgang Leuchten unter 400° oder liegt das Maximum des Leuchtens bei tiefen Temp. u. kleinen Wellenlängen, so ist direkte Umsetzung chem. in strahlende Energie anzunehmen.

a. Chemilumineszenz.

Die Überführung anderer Energiearten in Lichtenergie heißt Lumineszenz, bzw. Thermo-, Elektrolumineszenz usw.

Das beim Reiben, Schütteln, Kristallisieren mancher Stoffe auftretende Leuchten heißt Tribolumineszenz (tribo reibe) u. beruht auf Überführung von durch Reibung erzeugter Wärmeenergie in Lichtenergie.

Ein mit Lichtentwicklung ohne erhebliche Wärmeentw. erfolgender chem. Vorgang heißt Chemilumineszenz; hierbei findet direkte Umwandlung von chem. Energie in Lichtenergie statt.

Das Licht, welches selbstleuchtende Lebewesen (Käfer, Bakterien, Infusorien) hervorbringen, beruht auf Chemilumineszenz, ebenso das Leuchten bei der Entw. von Chlor auf konz. Lös. von Ammoniak, bei der Oxydation des Phosphors in verd. Sauerstoff u. bei manchen chem. Umlagerungen.

Die enorme Lichtentw. von brennendem Magnesium muß direkt aus chem. Energie entstehen, da seine Verbrennungstemp. nur 1400° beträgt, der Lichtstärke aber eine Temp. von 5000° entsprechen müßte.

Manche Stoffe werden durch Belichten selbstleuchtend (Photolumineszenz); hört dieses Leuchten nach der Belichtung auf, so nennt man es Fluoreszenz, hält es noch länger an, so heißt es Phosphoreszenz. In manchen Fällen scheint diese Erscheinung auf chem. Vorgängen zu beruhen; z. B. leuchten Calcium-, Barium-, Strontiumsulfid, nach vorherigem Belichten im Dunkeln längere Zeit weiter (Luminophore, Bologneser- oder Balmainische Leuchtmasse); dieses Leuchten wird durch Spuren von Sulfiden des Mangans, Wismuts, Kupfers bewirkt, welche beim Belichten in ihre Ionen dissoziieren u. im Dunkeln unter Lichterscheinung sich zurückbilden; die das Lösungsmittel bildenden Erdalkalisulfide verhindern infolge ihrer physik. Beschaffenheit die rasche Wiedervereinigung der Ionen u. bewirken so längeres Leuchten; Zusatz von Radiumspuren erzeugt andauerndes Leuchten der Luminophore (Darst. von Zifferblättern usw.)

Fluoreszenz u. Phosphoreszenz durch Atomzerfall s. S. 138.

b. Theorie der Flammen.

Eine Flamme ist ein durch die Wärme des Verbrennungsvorgangs zum Glühen erhitztes Gas; daher verbrennen nur Stoffe mit Flamme, welche brennbare Gase sind oder sie bei ihrer Verbrennung bilden.

Stoffe, welche keine brennbaren Gase bilden, z. B. reine Kohle, Eisen, verbrennen nur unter Glühen, Holz, Steinkohle, Talg usw. verbrennen mit Flamme, weil sie hierbei gasförmige, brennbare Zersetzungsprodukte bilden.

Flammen bestehen aus einem Mantel von glühendem Gas, in dessen Innern, wegen Mangel des Gases, welches die Flamme umgibt u. erhält, keine Verbrennung u. somit keine höhere Temp. eintritt; leichtflüchtige brennbare Stoffe, z. B. Weingeist, geben große Flammen, schwerflüchtige Stoffe, z. B. Schwefel, nur kleine Flammen.

Flammen sind entweder leuchtend oder nichtleuchtend; das Leuchten der Flammen wird durch darin vorhandene, glühende feste Stoffe bedingt, aber auch Metaldämpfe, sowie Erhöhung der Temp., oder vermehrte Dichte der brennenden Gase machen Flammen leuchtend.

Das Leuchten gew. Leuchtflammen beruht darauf, daß in den Flammen sich abscheidender, feinverteilter Kohlenstoff (Dochtlicht u. Bogenlicht) oder sich bildende (MgO , ZnO) oder hineingebrachte Metalloxyde (Auerlicht, Gasglühlicht) zur Weißglut erhitzt werden.

Gase, die in der Luft mit nichtleuchtender Flamme zu ebenfalls gasförmigen Stoffen verbrennen, tun dies z. B. in reinem Sauerstoff mit leuchtender Flamme, da dann die Flamme heißer wird, weil sie nicht der wärmebindende Stickstoff der Luft abkühlt u. weil die Verbrennungsprodukte in Gefäßen nicht so rasch unter Wärmebindung verdampfen; ferner verbrennt Wasserstoff in zusammengepreßtem Sauerstoff mit leuchtender Flamme.

Auch best. Salze machen nichtleuchtende Flammen leuchtend, indem sie denselben eine Färbung erteilen, welche für das Metallion der betr. Salze charakt. ist, da diese durch die Flamme vergast u. in ihre Ionen zerlegt werden.

Z. B. färben die Salze des Natriums die Flamme gelb, des Kaliums violett, des Bariums grün usw., so daß man durch diese charakt. Färbungen viele Metalle in Verb. erkennen kann; sind mehrere Metalle vorhanden, so

kann die Farbe des einen die der anderen verdecken, aber alle lassen sie sich nebeneinander durch ihre Spektren nachweisen (S. 96).

Solche Salze gemischt mit leichtbrennbaren, eine Flamme gebenden Stoffen (Schwefel, Harzen) u. einem Oxydationsmittel (Salpeter) dienen zu Leuchteffekten (bengal. oder griech. Feuer).

Läßt man zu durchglühenden Kohlenstoff leuchtend brennenden Gasen die Verbrennung nicht unterstützende Gase (z. B. Stickstoff, Kohlendioxyd) strömen, so wird die Flamme nichtleuchtend, teils infolge der Verdünnung des brennenden Gases, teils infolge von Wärmeentziehung durch das nichtbrennbare Gas.

Wasserstoff- u. Kohlenoxydgas brennen nichtleuchtend, weil ihre Verbrennungsprodukte nur gasförmig sind, Methangas (CH_4) u. Äthangas (C_2H_6) brennen schwachleuchtend, kohlenstoffreiche K. W., z. B. Propangas (C_3H_8), Azetylgas (C_2H_2), Äthylengas (C_2H_4) brennen leuchtend, da sie zuerst unter Bild. von CH_4 Kohlenstoff abspalten.

Die Temp. der versch. Flammen ist sehr versch. u. bedingt nicht deren Leuchtkraft, wie die nichtleuchtenden, sehr heißen Flammen des Bunsenbrenners u. Knallgasgebläses, sowie die nichtleuchtenden, wenig heißen Flammen zeigen, welche aus Gemischen von brennbaren mit nichtbrennbaren Gasen bestehen (s. oben u. nachstehend).

Leitet man durch eine Röhre an Stelle eines leuchtend brennenden K. W. (z. B. des Leuchtgases) eine Mischung desselben mit einer entspr. Menge von Luft, bzw. von Sauerstoff, so findet beim Entzünden eine vollkommene Verbrennung des Kohlenstoffs statt u. man erhält eine nichtleuchtende, aber sehr heiße Flamme, trotzdem die Temp. dieser Flamme bei Luftzufuhr durch den mit derselben eingeführten chem. trägen Stickstoff herabgesetzt wird u. andererseits in leuchtenden u. nichtleuchtenden Flammen die entstehende Wärmemenge dieselbe sein muß, da die Endprodukte der Verbrennung in beiden Flammen dieselben sind.

Die höhere Temp. solcher Flammen beruht darauf, daß einerseits keine Wärme durch Strahlung glühenden Kohlenstoffs verloren geht, andererseits darauf, daß leuchtende Flammen bei viel Sauerstoff- bzw. Luftzufuhr bedeutend kleiner werden, also die Wärme auf einen kleineren Raum zusammengedrängt wird, was namentlich beim Bunsenbrenner der Fall ist.

Die Einrichtung, um ein aus einer Röhre brennendes Gas (meist Leuchtgas) durch Zuleitung von Luft in ein mit heißer, nichtleuchtender Flamme brennendes Gasgemenge zu verwandeln, heißt Bunsenbrenner u. bildet den wichtigen Teil aller Gasheizapparate u. des Gasbrenners für Auerlicht; ferner dient der Bunsenbrenner zu Oxydations- u. Reduktionsanalysen u. ebenso das Lötrohr, ein Metallrohr, durch welches man Luft so in eine Flamme bläst, daß sie leuchtend oder nichtleuchtend auftritt; hält man den zu prüfenden Stoff in den äußeren Teil der nichtleuchtenden Flamme (Oxydationsflamme, da sie überschüssigen Sauerstoff enthält), so wird er dort oxydiert, bringt man den Stoff in den mittleren Teil einer leuchtenden Flamme (Reduktionsflamme, da sie freien Kohlenstoff enthält), so wird er dort reduziert.

Läßt man das brennbare Gas zusammengedrückt, also unter Druck, aus der Brennerdüse strömen, so wird das angesaugte Luftvolum vergrößert u. die Flamme auf den kleinsten Raum verteilt u. so die höchste Wärmewirkung erreicht (Preßgasgebläse); man kann auch zu nicht zusammengedrückt Gas gepreßte Luft leiten (Glasbläserlampe, Knallgasgebläse).

Beziehungen zwischen chem. Energie u. Radioenergie (Radiochemie).

Die Beobachtung, daß Röntgenstrahlen vom Fluoreszenzffleck der Hittorfschen Röhre ausgehen (S. 122), führte zur Vermutung, daß phosphoreszierende u. fluoreszierende Stoffe auch ohne elekt. Einw. Röntgenstrahlen aussenden können u. zu folgender Entdeckung:

Uran- u. Thormineralien, sowie alle aus ihnen dargestellten Verb., senden ohne jede äußere Veranlassung, neben einem Emanation genannten Gas, fortwährend unsichtbare Strahlen (sog. Radiostrahlen), aus, ohne daß die betr. Stoffe dabei eine wahrnehmbare Änderung ihres Gewichtes u. sonstiger Eigenschaft zeigen.

1. Umwandlung der Radioenergie in chem. Energie u. der chem. Energie in Radioenergie.

Die unsichtbaren Radiostrahlen lassen sich an ihren chem., physik. u. physiol. Eigensch. erkennen; z. B. daran, daß sie photogr. Platten schwärzen, W. zersetzen, gelben Phosphor in roten verwandeln, farbloses Glas färben; sie können viele Stoffe fluoreszierend machen, undurchsichtige Stoffe (z. B. Holz, dünne Metallfolien) mehr oder minder leicht durchdringen, Gase für Elekt. leitend machen, vom Magneten abgelenkt werden, in evakuierten Röhren eingeschlossene Rädchen bewegen u. Störung des Wachstums von Bakterien u. von Geschwülsten bewirken.

Diese Strahlungsenergie (Radioenergie) kann also in alle anderen Energiearten übergehen u. wird, ebenso wie die ununterbrochene Wärmeentw. der sie erzeugenden Stoffe, durch Atomzerfall bewirkt, also durch chem. Energie (S. 119).

Willkürliche Umwandlung chem. Energie oder anderer Energiearten in Radioenergie, sowie Hemmung oder Beschleunigung der Umwandlung der Radioenergie durch andere Energiearten ist bis jetzt nicht gelungen (s. jedoch S. 38).

Strahlen mit erwähnten Eigensch. heißen Radiostrahlen oder nach ihrem Entdecker Becquerelstrahlen (1896) u. treten in dreierlei Arten auf (S. 139); das Vermögen, solche Strahlen auszusenden, heißt Radioaktivität u. die betr. Stoffe radioaktive Stoffe oder Radiostoffe.

Radioaktivität rührt von einer Anzahl von Elementen her, welche in Spuren in Uran- u. Thormineralien enthalten sind u. nach ihrer Isolierung, die radioaktiven Eigensch. in entspr. vermehrter Stärke zeigen.

Radioaktive Elemente oder Radioelemente sind bis jetzt nur vereinzelt in nennenswerten Mengen gewonnen, so daß für die meisten ihre Existenz nur durch ihre radioaktiven Eigensch. nachweisbar ist.

Aus den radioakt. Eigensch., sowie aus der versch. langen Existenz ihrer Strahlenarten, also ihrer Lebensdauer, entwickelte sich die Rutherford-Soddysche Zerfalls- oder Aggregationstheorie: Radioelemente sind nicht beständig, sondern in der Zeiteinheit zerfällt ein best. Bruchteil ihrer Atome langsam von selbst in neue Atome mit neuen radioakt. Eigensch., wobei zugleich Bestandteile ihrer Atome als elektropos. Heliumionen (d. h. als Alphastrahlen), oder als elektroneg. Elektronen (d. h.

als Be
Atome
elemen
elemen

I
große
außer
sind vi
der M
selbst
splitte
mehr

I
Thoriu
elemen
aktini

Beta-
Strahl
stehen
aus el
denstr
Röntg
an St

phot
skop.
Meth
150 00

lange
macht
wird
kann
der D

verso
oder

von e
gehalt
einer

Betas
ngener

Stoff

als Betastrahlen), oder als beide, entweichen; auch die neuentstandenen Atome zerfallen ebenso u. dieser Zerfall wiederholt sich, bis ein inakt. Endelement zurückbleibt; unter den so auseinander entstehenden Radioelementen befindet sich stets auch ein gasförmiges, die sog. Emanation.

Ein Gramm des Radioelements Radium entwickelt in einem Jahr 1200 große Kalorien; dies zeigt, daß in Radioelementen Energiemengen von außerordentl. Größe angehäuft sind u. zur Umsetzung kommen; dieselben sind viel größer wie sie bei gew. chem. Prozessen auftreten, die mit Änderung der Mol. verknüpft sind, u. müssen daher auf Änderungen in den Atomen selbst beruhen, so daß die Radioaktivität eine Begleiterscheinung der Zersplitterung der Atome ist; die Strahlung wird also um so stärker sein, je mehr Atome zerfallen, u. kann daher als Maß des Atomzerfalls dienen.

Die Stammelemente aller anderen Radioelemente sind das Uran u. Thorium, welche die höchsten Atomgew. haben u. drei Reihen von Radioelementen liefern, nämlich ersteres die Uranreihe, aus der auch die Protoktiumreihe hervorgeht, u. letzteres die Thoriumreihe.

2. Nachweis u. Unterscheidung der Radiostrahlen.

Radiostrahlen lassen sich unterscheiden als Alpha- (α) -strahlen, Beta- (β) -strahlen u. Gamma- (γ) -strahlen; sie gehören zu denselben Strahlenarten, welche bei der elekt. Entladung in sehr verd. Gasen entstehen (S. 122) u. zwar Alphastrahlen zu den Kanalstrahlen, welche hier aber aus elektropos. Heliumatomen bestehen (S. 123), Betastrahlen zu den Kathodenstrahlen, welche beide neg. Elektronen sind, u. Gammastrahlen zu den Röntgenstrahlen, welche wie diese durch den Anprall der Kathodenstrahlen an Stoffteilchen entstehen.

Der Nachweis radioakt. Strahlen erfolgt durch die fotogr. Methode (Schwärzung fotogr. Platten), die fluoroskop. Methode (Erzeugung von Leuchten, (s. unten) u. die elektr. Methode (Entladung eines Elektroskops); letztere Methode ist 150 000 mal empfindlicher als die Spektralanalyse.

Ein Elektroskop behält an der Luft seine ihm erteilte elekt. Ladung lange Zeit unverändert; nähert man ihm aber einen radioakt. Stoff, so macht dieser die Luft elekt. leitend (ionisiert sie) u. das Elektroskop wird entladen; die rascher zunehmende elekt. Entladung des Elektroskops kann auch dazu dienen, die Anhäufung von Radioelementen in den Produkten der Darst. zu kontrollieren u. sie so in immer größerer Reinheit darzustellen.

Die Unterscheidung radioakt. Strahlen erfolgt durch ihr versch. Verhalten beim Durchdringen versch. dicker Metall- oder Glimmerplättchen, sowie gegen Magnete u. Leuchtschirme.

Das Durchdringungsvermögen der Gammastrahlen ist am größten; von einer 0,1 mm dicken Aluminiumfolie werden die Alphastrahlen zurückgehalten, von einer 0,5 mm dicken Aluminiumplatte die Betastrahlen, von einer 2 cm dicken Bleiplatte auch die Gammastrahlen.

Vom Magneten werden Gammastrahlen nicht, Alphastrahlen wenig, Betastrahlen aber sehr stark abgelenkt u. da sie elektroneg. sind, in entgegengesetzter Richtung wie die elektropos. Alphastrahlen.

Leuchtschirme geben, je nach dem aufgetragenen, lichterregbaren Stoff, mit den versch. Strahlen versch. starke Fluoreszenz.

3. Unterscheidung u. Lebensdauer der Radioelemente.

Infolge des meist nur spurenweisen Vork. der Radioelemente u. ihrer kurzen Lebensdauer ist ihre Charakterisierung u. Erk. auf chem. oder gew. physik. Wege nur schwer oder nicht möglich, daher dient hierzu die Art der Strahlen, welche sie aussenden, deren Reichweite u. Geschwindigkeit u. vor allem die Abnahme ihrer Intensität; die meisten Radioelemente senden nur ein oder zwei Strahlenarten aus (S. 142), einige nur Emanation.

Die Reichweite (der Wirkungsbereich) der Alphastrahlen hört bei jedem Radioelement in einer best. Entfernung plötzlich auf (S. 39); sie beträgt z. B. für Uran 2,8 cm, für Radium 3,13 cm, für Emanium 5,5 cm.

Die Geschwindigkeit der Strahlenarten ist versch. u. für jede Strahlenart eines Radioelements eine best. Größe; die Anfangsgeschwind. der Alphastrahlen ist für Radium $1,56 \times 10^9$ cm, für Radiumemanation (Niton) $1,70 \times 10^9$ cm, für Radium C $2,06 \times 10^9$ cm. Die Geschwind. der Strahlen läßt sich aus deren Ablenkungsgröße durch einen Magneten (S. 138) berechnen.

Die Abnahme der Intensität der Strahlung (das Abklingen) eines Radioelements ist die Folge seines Atomzerfalles, der bei jedem Radioelement eine best. Zeit braucht u. als dessen Lebensdauer betrachtet wird; diese Abnahme in der Zeiteinheit beobachtet man an der Geschwindigkeit der Entladung eines dem Radioelement genäherten, geladenen Elektroskops.

Das Verschwinden (Abklingen) eines Radioelements erfolgt nur dann vollständig, wenn es von seinem Stammelement getrennt erhalten werden kann; befindet es sich aber, wie dies in Mineralen stets, u. sonst meist der Fall ist, das Stammelement (Mutterelement) mit dem neuentstandenen Element (Tochterelement) zusammen, so tritt trotz andauernder Strahlenabgabe doch keine wahrnehmbare Verminderung der betr. Radioelemente ein.

Dies beruht bei Tochterelementen darauf, daß sie vom Mutterelement andauernd nachgebildet werden u. zwar so lange, bis ein radioakt. Gleichgew. zwischen den Mengen des Mutterelements u. der Tochterelemente eintritt, also die Radioakt. konstant wird; daß Mutterelemente, nicht schon längst vollkommen verschwunden sind, beruht auf der relativ großen, vorhandenen Menge derselben u. auf deren langsamen Selbsterfall.

Daraus, daß die radioaktive Umwandlung der Atome von jeder äußeren Beeinflussung unabhängig ist u. durch Vorgänge im Innern der Atome erfolgt, ergibt sich mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung das Grundgesetz der Radioaktivität: „In jedem Augenblick ist die Zahl der Atome, welche eine Umwandlung erleiden, proportional der Zahl aller in diesem Augenblick vorhandenen, umwandlungsfähigen Atome“ oder anders gefaßt „In der Zeiteinheit erleidet ein unabhängiger, konstanter Bruchteil der insgesamt vorhandenen radioakt. Atome die radioakt. Umwandlung.“

Also je mehr Atome in der Zeiteinheit zerfallen, desto geringer wird die Geschwindigkeit des Selbsterfalls, d. h. in gleichen Zeiträumen sinkt die Radioaktivität um den gleichen Bruchteil, gleichviel ob der Zeitraum in der Mitte oder am Anfang oder am Ende der Existenz des Radioelements liegt; z. B. sinkt die Geschwindigkeit bei der Radiumemanation (die als Gas leicht getrennt von dem Mutterelement aufbewahrt werden kann) in 4 Tagen auf die Hälfte, in weiteren 4 Tagen auf die Hälfte der übriggebliebenen Hälfte, also in den gesamten 8 Tagen auf ein Viertel ihres Anfangswertes usw.; jedes Radioelement braucht also eine best. Zeit, bis es vollkommen zerfallen ist u. diese Zeit heißt Lebensdauer oder Bestehenszeit.

Der für jedes Radioelement konstante Bruchteil des Zerfalls in einer Sekunde heißt Zerfallskonstante (radioaktive- oder Umwandlungskonstante); statt derselben wird anschaulicher die Halbwertszeit (Halbzeit, Zerfalls- oder Halbwertsperiode, irreführend auch Periode oder halbe Lebensdauer genannt) angegeben, d. h. die Zeit, welche ein Radioelement braucht, bis seine radioakt. Eigensch. auf die Hälfte ihrer anfänglichen Wirksamkeit gesunken sind; zwischen der Zerfallskonstante (α) u. der Halbwertszeit (T) besteht der einfache Zusammenhang $\alpha \cdot T = 0,7$; die Halbwertszeit ist eine charakt. Konstante für jedes best. Radioelement u. heißt daher auch Abklingungs- oder Halbwertskonstante.

Da die Geschwindigkeit des Selbstzerfalls (das Abklingen) andauernd abnimmt, so ist die durchschnittliche oder mittlere Lebensdauer nicht das Doppelte, sondern, aus $\alpha \cdot T$ berechenbar, nur das 1,45 fache der Halbwertszeit; z. B. beträgt für die Radiumemanation die Halbwertszeit 4 Tage, also die mittlere Lebensdauer $4 \times 1,45 = 5,8$ Tage oder 467 000 Sekunden; der Bruchteil, welcher in 1 Sekunde zerfällt, also die Zerfallskonstante, beträgt demnach $1/467\ 000$ oder $0,000021$, d. h. von einer Million Atomen der Radiumemanation zerfallen in der Sekunde 2,1 Atome.

Bei sehr langlebigen Radioelementen ist die Halbwertszeit u. dementspr. auch das Alter der betr. Elemente aus der radioakt. Gleichgewichtskonstante zu ermitteln, denn beim radioakt. Gleichgew. sind alle Umwandlungsstufen vom Mutterelement bis zum inakt. Endelement vorhanden u. zwar stehen dieselben deshalb in ganz best. unabänderlichen Verhältnis zueinander, weil alle Zwischenelemente sich mit derselben Geschwindigkeit neu bilden, mit der sie zerfallen. Solchen Vorgängen, die seit Jahrmillionen erfolgen, verdanken die Radioelemente ihre Aufspeicherung in Uran- u. Thormineralien.

4. Emanation u. mitgeteilte Radioaktivität.

Jeder in die Nähe von den Radiomutterelementen Uran, Thor oder Protoaktinium, bzw. von einem der zuerst aus diesen entstehenden Radioelementen, gelangende Stoff wird radioaktiv.

Diese Radioaktivität wird nicht von den Radiostrahlen erzeugt, denn sie tritt auch auf, wenn vom Radiostoff zum inakt. Stoff nur Luft, aber keine Strahlen gelangen; sie erfolgt dadurch, daß jedes vorerwähnte Radioelement beim fortwährenden Selbstzerfall als Zwischenprodukt ein gasförmiges Radioelement aussendet, Emanation genannt, das dann weiter zerfällt in Alphastrahlen (Heliumionen) u. einen unsichtbaren radioaktiven Stoff, der sich auf allem Vorhandenen absetzt.

Die Abklingungskonstante jeder best. Emanation ist unter allen Umständen die gleiche, also sind die Emanationen einfache Radioelemente.

Der Niederschlag aus der Emanation heißt mitgeteilte oder induzierte Radioaktivität; er hat, je nachdem er besteht, ganz versch. Halbwertszeiten; auch sendet er zuerst nur Alphastrahlen, bald aber auch Betastrahlen (u. von diesen angeregte Gammastrahlen) aus, deren Intensität bis zu einem Maximum steigt u. dann wieder abnimmt.

Dies beweist, daß die mitgeteilte Radioaktivität ein Gemenge von Radioelementen ist, die folgenweise auseinander entstehen u. zugleich nebeneinander vorhanden sind, u. zwar nach der Dauer ihrer Umwandlung in versch. relativen Mengen; trotzdem diese Gemenge unwägbare sind, können die sie bildenden Radioelemente doch einzelnen nebeneinander erkannt werden.

In der Luft (namentlich von Kellern u. Höhlen) ist die Emanation des Radiums enthalten, die des Thoriums u. Protoaktiniums kommt wegen

ihrer kurzen Lebensdauer kaum in Betracht; in Quellen kommen alle drei Emanationen vor; reich daran sind die Quellen von Gastein, Baden-Baden, Ischia u. die Grubenwasser von Joachimstal. Aus der Halbwertszeit (S. 189) ist die Art der Emanation zu erkennen, denn dieselbe beträgt für Radium A 3 Minuten, für Thorium A 0,2 Sek., für Aktinium A 0,02 Sek.

Die Absätze u. Sinter von Quellen, z. B. Fangoschlamm, sind radioaktiv u. verdanken dies der aus Emanationen entstehenden induzierten Radioaktivität, d. h. neuen Radioelementen.

Der Selbstzerfall der Emanation in feste Radioelemente u. Alphastrahlen erklärt die Natur dieser Strahlen; Alphastrahlen sind elektropos. Ionen, die an Stoffe, in die sie eindringen, zwei elektropos. Ladungen abgeben u. dann als Heliumatome auftreten.

Füllt man ein Glasrohr mit eingeschmolzenen Elektroden (Eudiometer) mit Emanation u. untersucht das Gas nach mehreren Tagen spektralanalytisch, indem man es durch den Induktionsfunken zum Glühen bringt, so findet man nicht mehr das Spektrum der Emanation, sondern ein neues Spektrum des gasförmigen, inaktiven Elements Helium; (dieses ist chem. indifferent u. daher nur durch sein Spektrum erkennbar); die abgeschiedene induzierte Radioaktivität haftet an den Wänden des Glasrohrs.

5. Atomgewichte u. Einreihung in das period. System.

Die Atomgewichtsbest. erfolgt bei langlebigen, bzw. in entspr. Menge darstellbaren Radioelementen wie bei anderen Elementen; außerdem lassen sich die Atomgew. berechnen, wenn man die Stellung derselben in ihrer Umwandlungsreihe u. das Atomgew. eines Elements dieser Reihe kennt.

Es zeigt sich nämlich, daß mit dem Abstoßen von Alphateilchen (α -Strahlen) eine Abnahme des Atomgew. des entspr. Mutterelements um vier Einheiten verbunden ist; z. B. ergab sich für Radium das Atomgew. 226, für aus ihm durch Abstoßen von Alphateilchen entstehende Radiumemanation das Atomgew. 224; auch wurde andererseits das scheinbare Gew. eines Alphateilchen = 4 gefunden, so daß man annehmen muß, daß jedes Atom bei seinem Zerfall nur ein Alphateilchen, d. h. ein Helium-Atom abgibt.

Es muß also in jeder Umwandlungsreihe ein Radioelement, das einem solchen folgt, welches Alphateilchen aussendet, ein um vier Einheiten kleineres Atomgew. haben u. ein Radioelement, welches einem solchen folgt, das Beta-teilchen aussendet, dasselbe Atomgew. haben, wie das vorhergehende Mutterelement, da Abgabe von Betastrahlen (Elektronen) kein Stoffverlust ist (S. 39).

1. Uranreihe (hängt über Uran Y mit d. Aktiniumreihe zusammen).

	Uran I	Uran X ₁	Uran X ₂	Uran II	Uran Y
Halbzeit.	Jahrtaus.	21 Tage	90 Sek.	Jahrtaus.	1 Tag
Strahlen	α	β	β, γ	α	β
Atomgew.	238	234	234	234	230
Ordn. Zahl	92	90	91	92	90
	Jonium	Radium	Rad. Eman.	Rad. A	Rad. B
Halbzeit	Jahrtaus.	1700 Jahre	4 Tage	3 Min.	30 Min.
Strahlen	α	α, β	α	α	β, γ
Atomgew.	230	226	222	218	214
Ordn. Zahl	90	88	86	84	82
	Rad. C	Rad. D	Rad. E	Rad. F	Rad. G.
Halbzeit	19 Min.	16 Jahre	5 Tage	136 Tage	(inakt. Endprod. = Uranblei)
Strahlen	α, β, γ	β, γ	β, γ	α	
Atomgew.	214	210	210	210	206
Ordn. Zahl	83	82	83	84	82

2. Aktiniumreihe (entsteht neben Jonium aus Uran Y).

	Protoakt.	Aktinium	Radioakt.	Akt. x	Akt. Eman.
Halbzeit	1000 Jahre	Jahrtaus.	20 Tage	11 Tage	4 Sek.
Strahlen	α	keine	α, β, γ	α	α
Atomgew.	230	226	226	222	218
Ord. Zahl	91	89	90	88	86
	> Akt. A	> Akt. B	> Akt. C	> Akt. D	> Akt. E
Halbzeit	0,02 Sek.	36 Min.	2 Min.	4 Min.	(inakt. unbek.)
Strahlen	α	β, γ	α, β	β	Endprod.)
Atomgew.	214	210	210	206	206
Ord. Zahl	84	82	83	81	82

3. Thoriumreihe.

	Thor	Mesothor 1	Mesothor 2	Radiothor	Thor X	Thor Eman.
Halbzeit	Jahrtaus.	7 Jahre	6 Stund.	2 Jahre	4 Tage	55 Sek.
Strahlen	α	keine	β, γ	α, β	α	α
Atomgew.	232	228	228	228	224	220
Ord. Zahl	90	88	89	90	88	86
	> Thor A	> Thor B	> Thor C	> Thor C ₁	> Thor C ₂	> Thor D
Halbzeit	0,2 Sek.	11 Stund.	60 Min.	55 Sek.	3 Min.	(inakt. End-
Strahlen	α	β, γ	β	α	β	prod. = Thor-
Atomgew.	216	212	212	212	208	blei 208
Ord. Zahl	84	82	83	83	81	82

Die Einreihung in das period. System wird ermöglicht durch das Verschiebungsgesetz von Fajans u. Soddy; Durch Abgabe von einem Alphateilchen (Heliumatom mit zwei elektropos. Ladungen) bildet sich ein neues Element, dessen Ordnungszahl (elekt. Kernladungszahl S. 39) dementspr. um zwei Einheiten gegen das Mutterelement vermindert u. daher gegen dieses in zweite Gruppe des period. Systems nach links verschoben ist, während bei Abgabe eines Betateilchens (eines neg. Elektrons) die elektropos. Ladung des Radioatoms, u. dementspr. die Ordnungszahl des betr. Elements, um eine Einheit zunehmen u. daher dasselbe in die nächste Gruppe des period. Systems nach rechts verschoben werden muß.

Reiht man nun die Radioelemente nach den so erhaltenen Ordnungszahlen in das period. System ein, so ergibt sich, daß auf eine schon mit einem anderen Element besetzte Ordnungszahl eine größere oder geringere Anzahl von Radioelementen, teils von gleichen, meist aber von versch. Atomgew. kommt, z. B.

Ordnungszahl 81.	Tl	Ac D	Th D	Ra C ₂				
	204,0	206,1	208,1	210,0				
"	82.	Ra G	Ac E	Pb	Th E	Ra D	Ac B	Th B
	206,0	206,1	207,2	208,1	210,0	210,1	212,1	124,0
"	83.	Bi	Ra E	Ac C	Th C	Ra C		
	208,0	210,0	210,1	212,1	214,0			
"	84.	Po = Ra F	Ac A	Th A	Ra A			
	210,0	214,1	216,1	218,0				

Elemente von gleichem oder versch. Atomgewicht, welche die gleiche Ordnungszahl, also gleiche Stellung im period. System haben, heißen isotope Elemente (isos gleich, topos Ort); dieselben haben gleiche chem. u. versch. radioakt. Eigensch. u. jede Gruppe von isotopen Elementen, nebst etwa zu derselben gehörigen anderen Elementen, heißt Plejade; alle Radioelemente bilden also nach vorstehender Tabelle acht Plejaden, denn Elemente u. Radioelemente d. Ordnungszahlen 85 u. 87 sind noch nicht bekannt.

Auch vom inakt. Element Blei sind drei Arten bekannt, die mit Ausnahme ihres Atomgew. sich in allen Eigensch. ganz gleich verhalten, nämlich gew. Blei (Atomgew. 207), Uranblei (= Ra G, Atomgew. 206) u. Thorblei (Th D, Atomgew. 208), was sich dadurch erklärt, daß letztere zwei Bleiarten durch Abspaltung von Alphateilchen aus zwei versch. Radioelementen als inakt. Endprodukte entstanden sind (s. Tabelle S. 191 u 192), u. gew. Blei ein Mischelement, d. h. ein aus beiden Isotopen (Atomgew. 208 + 206/2 = 207) gebildetes Element ist.