

II. Verwandtschaftslehre.

Ursachen chemischer Vorgänge.

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

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

Die Beeinflussung der chem. Affinität durch die versch. Energiearten, welche ja nur versch. Bewegungsformen darstellen, besteht in Mitteilung von Bewegung auf die Atome (S. 16); diese Bewegung regt die Atome nicht nur zur Vereinigung an, sondern kann unter Umständen so heftig werden, daß durch die verstärkte Bewegung wieder eine Zerlegung der zuerst entstandenen Mol. erfolgt (s. unten).

Die bei chem. Vorgängen durch die Affinitätskräfte geleistete Arbeit (das Produkt aus chem. Affinität mit bestimmten Stoffmengen, entspr. der chem. Energie, S. 10) zu erforschen, um so zur Kenntnis der Arbeit eines chem. Vorgangs (Energie) zu gelangen, ist das Ziel der Verwandtschaftslehre; da man die chem. Energie häufig in Voltcoulombs (S. 96) messen kann u. da die chem. Affinität der Intensitätsfaktor der chem. Energie ist, so muß man annehmen, daß sie dem Intensitätsfaktor der elekt. Energie (der elekt. Spannung oder elektromotorischen Kraft) gleichwertig u. also als solche, d. h. in Volts meßbar ist.

Die Feststellung der Affinitätsgröße wird dadurch erschwert, daß bei den meisten chem. Vorgängen nicht eine einzige Affinitätswirkung, sondern der Unterschied mehrerer Affinitätswirkungen in Betracht kommt; z. B. ist bei der Reaktion $H_2 + J_2 = 2HJ$ nicht nur die Affinität zwischen den H- u. J-Atomen maßgebend,

denn es muß, bevor je ein Atom dieser Elemente seine Affinität äußern kann, das Band gelockert werden, welches je zwei Atome der Elemente im Mol. zu H_2 u. J_2 zusammenhält, so daß aus dem Verlauf eines chem. Vorganges in komplizierteren Fällen kein Schluß auf die Größe der Affinität möglich ist.

Arten chemischer Vorgänge.

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

Während man allgemein chem. Vorgänge als synthetische u. analytische unterscheidet (S. 6), kann man speziell, je nach den Veränderungen, welche die beteiligten Mol. erleiden, folgende Arten chem. Vorgänge unterscheiden.

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

Treten mehrere ungleichartige Mol. zu einem einzigen, neuen Mol. zusammen, so heißt dies Vereinigung oder Verbindung.

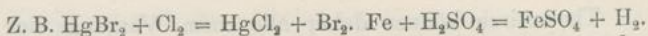
Z. B. $Hg + Cl_2 = HgCl_2$; $BaO_2 + SO_2 = BaSO_4$; tritt dabei ein Mol. oder Atom eines Elements zu einem Mol. einer bereits vorhandenen Verb. hinzu, so heißt dies auch Addition, z. B. $Ag_2S + 2O_2 = Ag_2SO_4$; $2NO_2 + Cl_2 = 2NO_2Cl$.

Treten mehrere gleichartige Mol. zu einem einzigen neuen Mol. zusammen, so heißt dies Polymerisation, z. B. $6CH_2O = C_6H_{12}O_6$; $2NO_2 = N_2O_4$; über die der Polymerisation nahestehende Kondensation s. diese.

Tauschen mehrere ungleichartige Mol. einige ihrer Bestandteile gegenseitig aus, so daß also mehrere neue ungleichartige Mol. entstehen, so heißt dies mehrfacher Umsatz.

Je nach der Anzahl der in Reaktion tretenden Mol. heißt der Umsatz zweifacher usw. Z. B. $CH_3OH + HNO_3 = CH_3NO_3 + HOH$; $2NaCl + MnO_2 + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Cl_2$.

Tauscht ein Mol. eines seiner Elemente gegen ein anderes aus, so heißt dies einfacher Umsatz oder Substitution.



Man bezeichnet aber auch den mehrfachen Umsatz, wenn dabei im Mol. einer org. Verb. Atome oder Atomgruppen durch andere ersetzt werden, oft als Substitution (s. org.-Chemie).

Findet innerhalb des Mol. einer Verb. eine Änderung der Verkettung der Atome u. dementspr. die Bildung einer neuen Verb. ohne Änderung der Molekulargröße statt, so heißt dies isomere Umlagerung; z. B. $\text{N}^=\text{C}^-\text{S}^-\text{C}_3\text{H}_5 = \text{S}^=\text{C}^-\text{N}^-\text{C}_3\text{H}_5$ (s. Sulfoeyanallyl).

Findet innerhalb des Mol. eines Elements eine Änderung der Verkettung der Atome statt, so heißt dies allotrope Umlagerung; z. B. $3\text{O}=\text{O} = 2\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{O}$.

Wird ein Mol. in einfacher aufgebaute Mol. oder in die Mol. bzw. Atome seiner Elemente gespalten, so heißt dies Zerlegung oder Zersetzung oder Spaltung.

Z. B. 2O_3 (Ozon) = 3O_2 (Sauerstoff); $2\text{HgO} = 2\text{Hg} + \text{O}_2$; $\text{NH}_4(\text{NO}_3) = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$; findet dabei eine Vereinigung der Spaltprodukte zum ursprünglichen Mol. wieder statt, sobald die spaltende Ursache aufhört, so heißt die Zerlegung Dissoziation (s. S. 57).

Verlauf chemischer Vorgänge.

Der Verlauf chem. Vorgänge findet entweder vollkommen statt oder nur bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustande zwischen den Ausgangsstoffen u. den Endprodukten; ferner erfolgt der Verlauf chem. Vorgänge mit versch. großer Geschwindigkeit. Der vollkommene oder teilweise Verlauf sowie die Geschwindigkeit chem. Vorgänge sind abhängig von der Konz. der beteiligten Stoffe u. werden beherrscht von dem Gesetz der Massenwirkung (Gesetz von GULDBERG u. WAAGE), welches 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 (praktisch der im Liter der aufeinander wirkenden Gase oder Lös. enthaltenen Grammmoleküle).

Da nach dem Massenwirkungsgesetz das Bestreben, mit welchem sich ein vorhandener 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 auf.

Theoretisch können daher alle chem. Vorgänge nur bis zu einem Gleichgewichtszustande (also unvollkommen) verlaufen, nachweisbar ist derselbe aber nur, wenn die Bedingungen, unter denen chem. Umsetzungen stattfinden, derart sind, daß die neuentstandenen Stoffe ebenfalls aufeinander einwirken können (s. S. 93), da diese dann auch dem Massengesetz folgen müssen; 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 und es findet ein scheinbarer Stillstand des chem. Vorgangs statt, ehe er sich vollkommen vollziehen konnte, d. h. es tritt ein Gleichgewichtszustand ein.

Wirken z. B. die beiden Verb. AB u. CD nur unter Bild. der Verb. AD u. BC aufeinander ein, so werden bei normalem Verlaufe der Reaktion nicht nur diese entstehen, sondern es werden in dem chem. System oder Gebilde (d. h. in der Anzahl von Stoffen, welche sich an dem chem. Vorgänge beteiligen), auch die ursprünglichen Stoffe AB u. CD vorhanden sein, denn A besitzt sowohl für B als auch für D Affinität; da die Affinitäten gleichzeitig wirksam sind, so tritt ein Gleichgewicht im System ein, wenn sich bestimmte Mengen der vier möglichen Verbindungen gebildet haben.

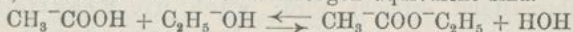
In jedem solchen Gleichgewichtszustand ist genau genommen kein Stillstand vorhanden (s. unten), indem dabei die stoffliche Umwandlung nicht aufhört, sondern sich in der einen Richtung mit derselben Geschwindigkeit vollzieht, wie in der anderen, so daß nur infolgedessen keine Änderung mehr in dem betr.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

Man kann den Gleichgewichtszustand als den Zustand bezeichnen, in welchem die Reaktionsgeschwindigkeit auf beiden Seiten des chem. Systems gleichgroß geworden ist, u. hieraus ergibt sich, daß bei allen Vorgängen, die zu einem Gleichgewichtszustande führen, dieserauch erreicht wird, gleichviel ob die Reaktion ihren Anfang bei den Ausgangsstoffen oder bei den Endprodukten nimmt.

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

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

Mischt man z. B. einen Alkohol mit einer Säure, so entsteht ein Ester u. Wasser, aber es bleibt dabei stets ein T. Alkohol u. Säure unverändert (vorausgesetzt, daß nicht Säure oder Alkohol in sehr großem Überschusse vorhanden ist, solange auch die gegenseitige Einwirk. dauern mag; die Menge des gebildeten Esters u. W. hängt von den ursprünglich anwesenden Mengen Alkohol u. Säure ab u. nähert sich einer bestimmten Grenze, die für jedes andere Gemenge eine andere ist. Derselbe Grenzpunkt wird erreicht, gleichviel ob man Ester u. W. oder Alkohol u. Säure zusammenbringt, wenn die betr. Gewichtsmengen äquivalent sind.



Essigsäure + Äthylalkohol $\rightleftharpoons$ Essigsäureester + Wasser.

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

Zu den umkehrbaren Reaktionen gehören auch die thermischen (S. 56) u. die elektrol. (S. 57) Dissoz., welche daher gleichfalls nur bis zu einem Gleichgewichtszustande verlaufen.

Wenn bei gegenseitiger Einwirkung der Stoffe unter den entstehenden neuen Stoffen sich unlösliche oder flüchtige Produkte befinden, so verläuft ein chem. Vorgang nicht nur bis zum Gleichgew., sondern vollkommen, da in diesem Falle die betr. Produkte aus der Wirkungssphäre ausgeschieden werden, so daß dieselbe Reaktion, welche die Bildung der ersten Mengen unlösl. oder flücht. Stoffe bewirkte, sich stets aufs neue wiederholen kann, bis die Reaktion vollständig verlaufen ist. Vollständig verlaufende chem. Vorgänge sind also nicht umkehrbar; zu denselben gehören namentlich die exothermischen Reaktionen (s. S. 97).

Läßt man auf glühendes Eisen Wasserdampf derart einwirken, daß der hierdurch entstehende H entweichen kann, so wird das Gleichgew. der Gase gestört u. es muß sich zur Wiederherstellung desselben immer neuer H bilden; da aber die Gase stets entweichen, so ist das Gleichgewicht nicht erreichbar u. der Vorgang muß daher vollkommen verlaufen: $3\text{Fe} + 4\text{HOH} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$; derselbe Verlauf erfolgt, wenn man auf glühendes Eisenoxyduloxyd H einwirken läßt: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 = 3\text{Fe} + 4\text{HOH}$, da dann der entstehende Wasserdampf entweichen kann.

Wirklich vollkommen verlaufende chem. Vorgänge sind selten, meist verlaufen sie nur scheinbar so, indem die Stoffe, welche in-

folge des Gleichgewichtszustandes unverbunden bleiben, sich wegen ihrer geringen Menge nicht mehr nachweisen lassen.

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

Das Massenwirkungsgesetz gibt nach S. 91 auch Auskunft über die Geschwindigkeit, mit welcher der Gleichgewichtszustand erreicht wird; auch die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Konz. der vorhandenen, reagierenden Massen proportional, vorausgesetzt, daß der Vorgang bei konstanter Temp. verläuft.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei allen chem. Vorgängen zuerst am größten u. wird dann immer kleiner; die Gesamtgeschw. einer Reaktion ist äußerst verschieden; Ionenreaktionen erfolgen fast momentan, Molekularreaktionen dagegen fast stets sehr langsam, weshalb die Reaktionsgeschw. der Salzbild. in wäss. Lös. sehr groß ist, hingegen sehr klein bei der Bild. u. Zersetzung org. Verb., so daß sich dieselbe hier leicht meßbar verfolgen läßt u. ebenso in Gasen, wenn man hohe Temp. vermeidet.

Man nimmt gegenwärtig an, daß alle chem. Vorgänge, welche erst durch äußere Einflüsse wahrnehmbar erfolgen, auch bei gew. Temp. stattfinden, aber sich dann, infolge der äußerst langsamen Reaktionsgeschw., der Wahrnehmung entziehen; z. B. wirken Wasserstoff u. Sauerstoff bei gew. Temp. so träge aufeinander, daß eine Messung der Geschwindigkeit der Reaktion unmöglich wird; Erniedrigung oder Erhöhung der Temp. ermöglicht es in solchen Fällen zuweilen die Versuchsbedingungen derart zu ändern, daß die Geschwindigkeit eine meßbare wird.

Außer von der Art u. der Konz. der aufeinander wirkenden Stoffe ist die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig vom Gasdruck oder vom osmot. Druck (also von der Konz., Temp. u. von der Natur des Lösungsmittels) sowie von Belichtung u. Katalysatoren.

Die Erhöhung der Temp. beschleunigt die Reaktionsgeschwindigkeit stets, daher sucht man Reaktionen, deren Verlauf bei gew. Temp. sehr heftig erfolgt, durch Abkühlen zu mäßigen u. solche, deren Verlauf zu langsam ist, durch Erwärmen zu beschleunigen. Das Erhitzen vieler org. Verb., die sich verbinden sollen, erfolgt in geschlossenen Gefäßen nicht wegen des erreichbaren, höheren Drucks, sondern wegen der dadurch erreichbaren höheren Temp.

Katalysatoren (S. 8) können die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen (pos. Katalysatoren) oder vermindern (neg. Katalysatoren); solche, welche nur best. Reaktionen beeinflussen können, heißen allg. Katalysatoren. Zu den allg. u.

auch pos. Katalysatoren gehören vor allem die Säuren u. Basen, von denen eine geringe Menge fast alle langsam verlaufenden Prozesse beschleunigt, vorausgesetzt, daß sich diese Stoffe nicht mit einem der reagierenden Stoffe verbinden. Metalle der Platingruppe, namentlich Platin u. Palladium, können Oxydationsvorgänge beschleunigen (s. Wasserstoff); viele Metalloxyde beschleunigen die Entw. von Sauerstoff aus sauerstoffreichen Verb., z. B. aus KClO_3 , Chlorkalk usw.; auch geringe Wasserdampfmenngen beschleunigen viele Reaktionen.

Vorwiegend spezielle Katalysatoren sind die den Eiweißstoffen nahestehenden Enzyme, welche sowohl in der Technik als auch in der Biologie eine große Rolle spielen.

Umwandlung der Energiearten.

Die Fähigkeit eines physik. oder chem. Vorgangs Arbeit zu leisten, heißt Energie (S. 10); Energie ist Arbeit u. alles andere, was aus Arbeit entstehen u. sich wieder in Arbeit zurückverwandeln lassen kann; die Erforschung der Arbeitsleistung eines chem. Vorgangs ist ebenso wichtig, wie die Erforschung der dabei stattfindenden stofflichen Veränderungen; denn kennt man von einem chem. Vorgang die Arbeitsleistung u. den Temperaturkoeffizienten dieser Arbeit (d. h. den Betrag, um den sich der Vorgang mit der Änderung der Temp. um 1° ändert), so weiß man, unter welchen Bedingungen der betr. chem. Vorgang stattfinden kann. Die Arbeitsleistung oder Energie kann auftreten als mechanische, thermische, elekt. (magnetische), strahlende u. chem. Energie.

Bei allen chem. Vorgängen finden Änderungen der vorhandenen Gesamtenergie statt, welche einem veränderten Gehalt des chem. Systems (S. 92) an chem. Energie zuzuschreiben sind, soweit nicht andere Energiearten bei dem Vorgange in Betracht kommen. Es findet eine Abgabe oder Aufnahme von mech. Energie, Wärme, Elekt. oder Licht statt, wobei sich diese Energiearten aus der chem. Energie oder einem Teil derselben bilden, bzw. in diese übergehen.

Während die Thermodynamik oder mech. Wärmetheorie (S. 9) ursprünglich nur für die Beziehungen zwischen Wärmeenergie u. mech. Energie aufgestellt wurde u. daher ihren Namen erhielt, finden ihre Gesetze jetzt auf die gegenseitigen Beziehungen aller Energiearten Anwendung.

Die Beziehungen zwischen der chem. Energie u. den anderen Energiearten betrachtet die chem. Energetik, welche je nach der Energie, welche mit der chem. Energie in Be-

ziehung tritt, als Mechanochemie, Thermochemie, Elektrochemie, Photochemie u. Radiochemie unterschieden wird.

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

Die Größe der chem. Energie kann man in Volt-coulombs (=Spannung $\times$ Anzahl der Elektronen, S. 104), also durch die Einheit der elekt. Energie messen, jedoch bis jetzt nur bei solchen aufeinander reagierenden Stoffen, aus denen sich solche galvanische Ketten aufbauen lassen, in denen die chem. Energie vollkommen in Form eines elekt. Stroms erhalten, also in elekt. Energie übergeführt werden kann u. umgekehrt.

Mechanochemie oder Beziehungen zwischen chem. Energie u. mechanischer Energie.

Mechanische Energie ist, sofern sie sich als Volumenergie äußert, das Produkt aus Druck u. Volum, sofern sie sich als Bewegungsenergie äußert, das Produkt aus Bewegungsgröße (gemessen aus Größe u. Wirkungsdauer der Kraft) u. Geschwindigkeit.

Praktisch kommen nur die Beziehungen der chem. Energie zur Volumenergie in Betracht; die bei allen chem. Vorgängen auftretenden Änderungen der Konz. der beteiligten Stoffe (s. S. 92) sind als Äußerungen der Volumenergie zu betrachten.

Mit jedem chem. Vorgang ist eine Volumänderung verbunden, welche am größten bei Gasreaktionen ist, wobei das Gas durch Verschiebung des äußeren Drucks (Luftvolums) eine neg. oder pos. äußere Arbeit leistet; bei Reaktionen, an denen nur flüss. oder neben diesen auch feste Stoffe teilnehmen, ist die Verschiebung des äußeren Drucks um die Volumdifferenz vor u. nach der Reaktion so gering, daß sie nicht in Betracht kommt, hingegen sind die von solchen Volumdifferenzen abhängigen inneren Drucke meistens sehr groß.

Die Umwandlung von Volumenergie in chem. Energie zeigt sich ganz allgemein bei den chem. Vorgängen in Gasen u. Lös., indem die Vorgänge bei Gasen vom Druck (also von deren Volum, s. S. 26) u. bei Lös. von deren Konz. beeinflußt werden; da Gleichgewichtszustand u. Reaktionsgeschwindigkeit namentlich abhängig sind von der Konz. der bei einem chem. Vorgang in der Raumeinheit vorhandenen, aufeinander wirkenden Massen u. eine Änderung der Konz. nur durch Änderung des Volums erfolgen kann, so ist die Energieart, welche diese Änderungen bewirkt, die mech. Volumenergie. Da die Konz. gelöster Stoffe ihrem osmot. Druck proportional ist, so nimmt sie dieselbe Stelle ein, wie bei Gasen der Druck.

Die Umwandlung von chem. Energie in Volumenergie ist noch wenig erforscht. Große mech. Arbeit können Sprengstoffe vollbringen, welche chem. Verb. sind, die große Mengen chem. Energie aufgespeichert enthalten; diese bei der Umsetzung frei werdende chem. Energie kann aus der Arbeitsleistung u. der zugleich erfolgenden Wärmeentwicklung berechnet werden.

*Thermochemie oder Beziehungen
zwischen chem. Energie und thermischer Energie.*

Von allen Umwandlungen der chem. Energie in andere Energien (u. umgekehrt) erfolgt die der Wärmeenergie (der thermischen Energie) am leichtesten; bei allen chem. Vorgängen tritt Entw. oder Absorption von Wärme (oft von anderen Energiearten begleitet) auf.

Die einen chem. Vorgang begleitende Änderung des Wärmezustandes heißt Wärmetönung; man mißt dieselbe nach Wärmeeinheiten (Kalorien, S. 33).

Je nachdem bei einer chem. Reaktion Wärme entwickelt oder aufgenommen wird, heißt die Reaktion exothermische oder endothermische; ebenso heißt eine Verb. exotherm oder endotherm, je nachdem bei ihrer Bild. Wärme frei oder gebunden wird. Exothermische Vorgänge bezeichnet man auch als Reaktionen mit pos. Wärmetönung, endothermische als Reaktionen mit neg. Wärmetönung.

Exothermische Verb. enthalten weniger Energie als ihre Komponenten, sind also bei gew. Temp. beständiger als diese, u. ihre Bild. verläuft, einmal eingeleitet, ohne weitere Wärmezufuhr (oder andere Energiezufuhr), je nach der entwickelten Wärmemenge mit größerer oder geringerer Geschwindigkeit, welche sich mitunter bis zur Explosion steigern kann (z. B. bei der Bild. von H_2O aus $H_2 + O$, von HCl aus $H + Cl$).

Ihre Zerlegung erfordert andauernde Zufuhr von Wärme (oder andere Energie) u. ist also eine endothermische Reaktion, verläuft nur langsam, nie 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 diese zurückbilden (s. Dissoziation, S. 97).

Endothermische Verb. enthalten mehr Energie als ihre Komponenten, können daher mehr oder minder leicht in diese (meist unter Explosion) zerfallen, u. ihre Bild. verläuft nur langsam u. unter andauernder Wärmezufuhr (oder anderer Energiezufuhr) von außen, wobei infolge der

Temperaturerhöhung die Vereinigung durch das Zerfallbestreben der entstandenen Verb. oft nur teilweise stattfindet.

Ihre Zerlegung erfordert keine Zufuhr von Wärme (oder anderer Energie), sondern bedarf nur einer äußeren Anregung, um dann von selbst rasch u. vollständig unter Wärmeentwicklung zu verlaufen, u. ist also eine exothermische Reaktion; die hierbei entstandenen Zersetzungsprodukte können sich nicht wieder verbinden, wenn die Temp. niedriger gemacht wird, denn dieselben sind infolge von Wärmeabgabe energieärmer als die ursprüngliche Verb.; hieraus erklärt sich, daß exothermische Reaktionen nicht umkehrbar sind (S. 93).

Explosion heißt ein Vorgang, bei welchem mit großer Geschwindigkeit Wärmeentw. u. daher, infolge der Ausdehnung vorhandener oder bei der Reaktion entstehender Gase durch die Wärme, auch große Druckentw. stattfindet.

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

Demzufolge tritt ein chem. Vorgang meistens um so leichter ein, je leichter die entstehenden Produkte Gelegenheit finden, eine zweite Reaktion einzugehen, da dann eine größere Wärmeentwicklung erfolgt; z. B. zersetzt Chlor das W. nur langsam: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} = 2\text{HCl} + \text{O} + 10\text{Kal.}$; kann aber der Sauerstoff sofort wieder eine chem. Wirkung ausüben (was z. B. bei Gegenwart von Schwefeldioxyd SO_2 der Fall ist), so findet rasche Zersetzung des W. statt: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} + \text{SO}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl} + 74\text{Kal.}$

1. Umwandlung von thermischer Energie in chemische Energie.

Dieselbe findet statt bei der Entstehung endothermischer Verb., sowie bei der durch Wärmezufuhr erfolgenden Zerlegung exothermischer Verb., welche ein Dissoziationsvorgang (S. 98) ist.

Zur Erklärung der therm. Dissoz. nimmt man an, daß nicht nur die Mol. Bewegungen haben (S. 16), sondern auch die Atome innerhalb der Mol.; durch Wärmezufuhr wird die Bewegung beider vermehrt und schließlich werden die Atom-schwingungen so heftig, daß die Atome aus ihrer gegenseitigen Anziehungssphäre herauskommen u. daher das Mol. in seine Atome zerfällt; ferner haben bei einer gegebenen Temp., infolge der unregelmäßigen Zusammenstöße, nicht alle Mol. dieselbe Geschwindigkeit; die schneller sich bewegenden sind wärmer, die langsamer sich bewegenden kälter, weshalb die Dissoz. eine allmähliche u. mit der Temp. steigende ist, da der Zersetzung nur die höher erwärmten Mol. unterliegen, deren Zahl mit der Temp. zu-

nimmt; ebenso verhält es sich mit der Wiedervereinigung der Spaltlinge bei abnehmender Temp.

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

Die Dissoziation ist auch vom Drucke abhängig, sobald sie mit einer Volumvermehrung verknüpft ist; wird in diesem Falle der Druck vermehrt, so nimmt die Dissoz. ab, wird der Druck verringert, so nimmt die Dissoz. zu.

Abnorme (d. h. scheinbar dem AVOGADROSCHEN Gesetze widersprechende) Gasdichten, welche manche Stoffe zeigen, so daß sich daraus ein kleineres Mol.-Gew. für sie ableitet, als nach anderen Methoden gefunden wird, beruhen auf Dissoziationsvorgängen; solche Stoffe zerfallen beim Vergasen mehr oder minder vollständig in einfachere Mol. oder sogar in Atome, wodurch in einem von den Gasgesetzen abweichenden Verhältnis (S. 21) bei gleichbleibendem Druck das Volum vermehrt u. folglich das spez. Gew. (die Gasdichte, S. 81) verringert wird, oder bei gleichbleibendem Volum der Druck auf die umschließenden Wände vermehrt wird.

Die Gasdichte des Jods bei 600° ist 254, entspr. der Molekulargröße $J_2 = 254$; über 600° nimmt sie ab u. beträgt von 1500° an konstant 127, infolge des schließlich vollkommenen Zerfalls der Jodmol. in die freien Jodatome $J + J$.

2. Umwandlung von chemischer Energie in thermische Energie.

Dieselbe findet statt bei der Entstehung exothermischer Verb. u. bei dem Zerfall endothermischer Verb.; häufig geht dabei ein Teil der entstandenen Wärmeenergie in strahlende Energie über (s. diese). Entstehung von Wärme bei dem Zerfall radioaktiver Stoffe s. S. 112.

Die Entstehung exothermischer u. die Zersetzung endothermischer Verb. bedarf, wenn der chem. Vorgang einmal von einem Punkte aus eingeleitet ist, keiner weiteren Zufuhr von Wärme (oder einer anderen Energie), falls die durch den chem. Vorgang entstehende Wärme genügt, um auch die benachbarten Stoffteile bis auf den die Reaktion beschleunigenden Wärmegrad zu erhitzen.

*Elektrochemie oder Beziehungen
zwischen chem. Energie u. elektrischer Energie.*

Die Umwandlung der elekt. Energie (S. 10) in eine andere Energie ist Folge einer elekt. Entladung, d. h. des Ausgleichs einer elekt. Spannung.

Leiter bewirken einen fast augenblicklichen Ausgleich einer elekt. Spannung; wird diese stets von neuem erzeugt (Dynamomaschine, galvanische Kette, Thermoelement), so entsteht ein andauernder elekt. Strom.

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

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

Leiter zweiter Klasse oder Elektrolyte leiten den Strom nur, wenn sie geschmolzen oder gelöst, also mehr oder minder vollkommen in ihre Ionen dissoziiert sind (S. 57).

Die chem. Wirkungen des elekt. Flammenbogens u. der Funkenentladung sind wesentlich Wirkungen der Temp., welche bei diesen Vorgängen so hoch wird, wie sie bei chem. Vorgängen nicht erreicht werden kann.

Ist das Dielektrikum H u. die Elektroden C, so entsteht Azetylen, Methan u. Äthan; ist das Dielektrikum Luft u. wird der elekt. Flammenbogen durch Magnete zu einer großen Flamme ausbreitet, so entsteht NO (Darst. von Salpetersäure aus Luft).

Die Umwandlung elekt. Energie in Wärmeenergie ist für die Chemie von größter Bedeutung zur direkten Erzeugung von solchen hohen Temp. (bis 3000°), wie sie auf chem. Wege (durch Verbrennung) nicht erreicht werden; infolge dieser hohen Temp. lassen sich viele chem. Vorgänge in elekt. Öfen ausführen, welche früher nur schwierig oder gar nicht erreichbar waren, z. B. die Darst. von Kalziumkarbid u. anderen Karbiden, von Phosphor usw., aber auch für chem. Vorgänge bei niedrigerer Temp. findet schon vielfach der elekt. Ofen Anwendung.

1. Umwandlung von elektrischer Energie in chemische Energie.

Die sog. dunkle elekt. Entladung ist eine Folge des Auftretens schnell wechselnder elekt. Spannungen im Dielektrikum, in dem die Entladung erfolgt.

Befinden sich im Dielektrikum Stoffe, deren chem. Affinität infolge des zu großen gegenseitigen chem. Widerstandes

nicht zur Geltung kommen kann, so erfolgt der chem. Vorgang doch häufig unter dem Einfluß der dunklen Entladung.

Hierher gehörende Vorgänge sind die Bild. von Ozon aus O, von Stickstoffoxyd aus Luft u. zahlreiche Synthesen, z. B. die Bild. von Ameisensäure aus $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, von Formaldehyd aus $\text{CO} + \text{H}_2$; aber auch zersetzend wirkt dunkle elekt. Entladung, z. B. zerfällt dadurch Ammoniak fast vollkommen in $\text{N} + \text{H}_3$.

Über die chem. Wirkung der Kathodenstrahlen usw. s. S. 114.

Die chem. Vorgänge, welche die Elekt. hervorbringt, wenn ein elekt. Strom durch einen Elektrolyten hindurchgeht, werden unter der Bezeichnung Elektrolyse (*λύειν*, lösen) zusammengefaßt.

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

Anode (*ἀν*, hin, also hinführender Weg) heißt die Elektrode, durch welche die pos. Elekt. eintritt, Kathode (*κατ*, weg, also wegführender Weg) die Elektrode, durch welche die neg. Elekt. eintritt, u. dementspr. heißen die an der Anode sich abscheidenden Ionen elektroneg. oder Anionen, die an der Kathode sich abscheidenden Ionen elektropos. oder Kationen (S. 59).

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

1. Gewinnung reiner Metalle aus ihren Erzen oder den hüttenmännisch gewonnenen Rohmetallen (Elektrol. Metallurgie).

2. Herstellung von ablösbaren Metallniederschlägen auf der Oberfläche von leitenden oder leitend gemachten Körpern (Galvanoplastik) oder Überziehen der Oberflächen unedler Metalle mit Edelmetallen (Galvanostegie).

3. Darstellung wertvoller Chemikalien aus minder wertvollen; z. B. Erzeugung von Soda, Chlor, Ätzalkalien, Chlorkalk, Chloraten, Bleiweiß, Jodoform, usw.

Ferner ist es gelungen so viele Stoffe herzustellen, welche auf rein chem. Wege nicht oder nur schwierig erhalten werden, wie z. B. Aluminium, die Perkarbonate, Persulfate usw.

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

Elektrolyse beruht nicht auf einer Zersetzung des Elektrolyten, sondern nur auf einer räumlichen Trennung der schon durch den Schmelz- oder Lösungsvorgang aus den Elektrolyten abgespaltenen Anionen u. Kationen u. Wanderung derselben nach den Elektroden (S. 101).

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

Man muß daher annehmen, daß die an der Kathode, also am neg. Pol sich abscheidenden Kationen mit pos. Elekt., die an der Anode, also am pos. Pol sich abscheidenden Anionen mit neg. Elekt. geladen sind; die Annahme der elekt. Ladung der Ionen ist auch zur Erklärung des abweichenden chem. Verhaltens der Ionen im Gegensatz zu den ihnen gleichartigen Atomen oder Atomgruppen notwendig (S. 60).

Bei jeder Elektrolyse einer Säure oder Base oder eines Salzes tritt der auf dem Wege der Salzbildung ersetzbare H der Säure oder das in der Base oder in dem Salz enthaltene Metall an der Kathode als Kation, der Rest des Mol. der Säure, Base oder des Salzes an der Anode als Anion auf; da die Ionen an den Elektroden ihre Elekt. abgeben, können sie hier nicht mehr als Ionen existieren u. werden daher nun wieder chem. Energie äußern.

Die chem. Vorgänge an den Elektroden beruhen darauf, daß die aus den elementaren Ionen entstehenden freien Atome sich sofort zu ihren Mol. vereinigen, bzw. in diese übergehen, z. B. $\text{Cu}^{++} + \text{Cl}^{-} + \text{Cl}^{-} = \text{Cu} + \text{Cl}_2$, oder daß die entladene Atome oder die Atomgruppen (welche auch nur als Ionen frei existieren konnten) sich mit noch vorhandenen, unzersetzten Mol. oder mit dem Metall der Elektroden oder mit dem Lösungsmittel (dem W.) chem. Umsetzungen eingehen.

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

Die sekundären Prozesse erzeugten z. B. den Irrtum, daß mit Schwefelsäure versetztes W. 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 Salze, Basen oder Säuren enthält; diese werden dann zersetzt u. ihre Ionen wirken weiterhin zersetzend auf W.; so zerfällt Schwefelsäure, H_2SO_4 , bei der Elektrolyse in $\text{H}_2 + \text{SO}_4$; das Anion SO_4 kann aber an

der Anode frei nicht bestehen, sondern bildet sofort wieder Schwefelsäure, indem es dem W. die hierzu nötige Menge H entzieht: $\text{SO}_4^{''} + 2\text{HOH} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$; im W. gelöstes Kaliumsulfat, K_2SO_4 , zerfällt bei der Elektrolyse in das Kation K_2 , welches an der Kathode als unelektrisches Mol. sofort W. zersetzt: $2\text{K}_2 + 2\text{HOH} = 2\text{KOH} + \text{H}_2$ u. in das Anion SO_4 , welches an der Anode ebenfalls W. zersetzt (Prozeß s. oben):

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

Geht gleichzeitig derselbe elekt. Strom durch mehrere Elektrolyte, so stehen auch hier die ausgeschiedenen Bestandteile in dem Verhältnis ihrer Äquivalentgew. (S. 41); z. B. werden aus AgNO_3 , CuCl_2 , FeCl_3 , SnBr_4 gleichzeitig $\text{Ag}/1 = 107,9$, $\text{Cu}/2 = 63,6/2$, $\text{Fe}/3 = 55,9/3$, $\text{Sn}/4 = 119/4$ Gewichtst. ausgeschieden.

Die Elektrizitätsmenge, welche durch die Elektroden dem Elektrolyten zugeführt werden muß, um ein Grammäquivalent eines Ions elekt. zu entladen, beträgt 96540 Coulombs u. dementspr. müssen zur Abscheidung eines jeden Ions als unelekt. Molekül demselben durch die entspr. Elektrode so vielmal obige Coulombmengen zugeführt werden, als das Ion Wertigkeiten (entspr. der Anzahl von Äquivalentgew. desselben) besitzt.

Z. B. läßt man einen elekt. Strom von der Stärke eines Ampère durch eine Lös. von Silbernitrat (AgNO_3) gehen, so werden an der Kathode in einer Sekunde 0,001118 Silber abgeschieden, so daß zur Abscheidung von einem Grammäquivalent Silber Ag^+ , (welches, da Silber einwertig ist, dessen Atomgewicht 107,94 entspricht) $107,94/0,001118 = 96540$ Coulombs nötig sind, u. die gleiche Elektrizitätsmenge ist notwendig, um an der Anode 1 Grammäquivalent NO_3^- aus dem Silbernitrat abzuscheiden.

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

Während in bezug auf den osmot. Druck jedes Ion den Wert von einem Mol. hat, sind die Ionen in bezug auf ihre elekt. Ladung verschiedenwertig; da die elektrochem. Wertigkeit der chem. Wertigkeit entspricht, liegt die Annahme von engen Beziehungen zwischen beiden nahe.

Da es ausschließlich die freien Ionen sind, welche die Leitung des elekt. Stromes bewirken, so muß mit der Zunahme der Ionen, also mit der durch Ver-

dünnung der Lös. zunehmenden Dissoz., die molekulare elekt. Leitfähigkeit (entspr. dem osmotischen Druck usw., s. S. 56) bis zur vollständig erfolgten Dissoz. zunehmen u. man kann daher die Zunahme der Dissoz. aus der Zunahme der elekt. Leitfähigkeit bestimmen.

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

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

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.

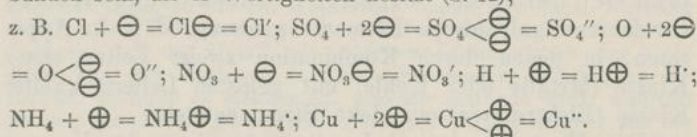
Z. B. scheidet Zink das Blei aus den Lös. seiner Salze ab, da die Bleiionen ihre elekt. Ladung an das Zink abgeben, das als Zinkion in Lös. geht: $Zn + Pb^{++} = Zn^{++} + Pb$; Blei scheidet Kupferionen als Kupfer aus den Lös. der Kupfersalze aus, Kupfer entläßt Quecksilberionen und scheidet daher Quecksilber aus den Lös. seiner Salze ab.

Daß einwertige Ionen stets eine Elektrizitätsmenge von 96540 Coulombs (s. oben) u. mehrwertige Ionen, je nach ihrer Wertigkeit, nur ein ganzes Vielfaches dieser Elektrizitätsmenge binden können, daß also für Verb. zwischen chem. Stoffen u. Elekt. das Gesetz der konstanten u. der multiplen Proportionen (S. 10 u. 12) genau so gilt, wie für Verb. chem. Stoffe untereinander, ferner daß die Verb. chem. Stoffe mit Elekt. neue Eigensch. zeigen, läßt sich am einfachsten deuten durch Annahme einer stofflichen u. atomistischen Natur der Elekt., auf welche auch andere Erscheinungen (s. Radiochemie, S. 112) hinweisen.

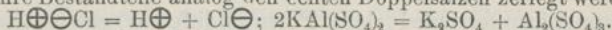
Man nimmt dementspr. außer den bekannten Elementen noch die Existenz zweier neuer Elemente an, deren einwertige Atome ein verschwindend kleines Atomgew. haben, das dem elekt. Elementarquantum von 96540 Coulombs entspricht,

Diese Elektronen genannten Elektrizitätsatome (S. 19) unterscheiden sich voneinander nur durch ihre elektropos. oder elektroneg. Ladung u. werden dementspr. mit dem Symbol $\oplus$ oder $\ominus$ bezeichnet.

Die Verb. der Elektronen mit Atomen oder Atomgruppen sind die Ionen u. zwar muß jedes Kation mit so viel pos. Elektronen u. jedes Anion mit so viel neg. Elektronen verbunden sein, als es Wertigkeiten besitzt (S. 42);



Vereinigen sich Anionen u. Kationen miteinander, so bleiben die Elektronen an das entstandene Mol. gebunden, wobei sich die $\oplus$ Elektronen der Kationen mit den $\ominus$ Elektronen der Anionen zu neutralen Elektronen oder Neutronen verbinden, z. B. $\text{H}\oplus + \text{Cl}\ominus = \text{H}\oplus\ominus\text{Cl}$; die Elektrolyte sind also gewissermaßen Doppelsalze der betr. Mol. mit Neutronen, welche durch Wasser in ihre Bestandteile analog den echten Doppelsalzen zerlegt werden:



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

Wie die versch. Elemente eine versch. große chem. Affinität zueinander haben, so auch die Elektronen zu den versch. Elementen; das $\oplus$ Elektron hat größere Affinität zu den Atomen der Metalle, das $\ominus$ Elektron zu den Atomen der Metalloide u. den elektroneg. Atomkomplexen (s. Elektroaffinität, S. 104).

Außerdem besitzen aber die Atome der versch. Elemente zueinander auch eine chem. Affinität, die nicht von den Elektronen bedingt ist, so z. B. die Vereinigung zweier gleichartiger Atome zu einem Mol., die Verb. versch. Metalloide untereinander u. die meisten Verb. des Kohlenstoffs mit anderen Elementen; während diese Verb. (namentlich die anorg.) in ihren Eigensch. denen ihrer Komponenten mehr oder minder ähnlich bleiben, sind die unter Mitwirkung von Elektronen gebildeten Verb. in ihren Eigensch. gegenüber ihren Komponenten sehr verschieden.

2. Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie.

Die bei der elektrol. Dissoz. erfolgende elekt. Ladung der entstehenden Ionen beruht ohne Zweifel

auf Umwandlung der in den Ionenbildenden Mol. vorhandenen chem. Energie, doch ist darüber wenig bekannt.

Die bei der Berührung versch. Metalle an denselben entstehende schwache elekt. Ladung rührt wohl auch von chem. Vorgängen an der Berührungsfläche her.

Um verwertbare Elektrizitätsmengen durch Umwandlung der chem. Energie zu erhalten, bedient man sich der chem. Vorgänge in galvanischen Ketten (irreführend galvanische Elemente genannt), d. h. in Apparaten, in denen durch Kombination zweier Leiter erster Klasse (Metalle oder Kohle) mit gelösten Leitern zweiter Klasse (Elektrolyten) ein elekt. Strom entsteht.

Die Ursache des elekt. Stromes in galv. Ketten ist darin zu suchen, daß die eine lösliche Metallelektrode an den gelösten Elektrolyten elektropos. geladene Metallionen abgibt u. dadurch elektroneg. geladen wird, während aus dem Elektrolyten elektropos. geladene Metallionen oder H-Ionen an die andere Metallelektrode gehen u. so ein Spannungsunterschied (elekt. Potentialdifferenz) entsteht; werden nun die beiden Metallelektroden leitend verbunden, so gleichen sich die entgegengesetzten elekt. Ladungen derselben aus (Strombild.) u. es können sich die Metallelektroden aufs neue laden.

Ebenso, wie sich ein Salz so lange in einer Flüss. löst, bis der osmot. Druck seiner Lös. sich ins Gleichgew. gesetzt hat mit dem dem Salze eigenen Lösungsdruck (S. 51), so hat auch jedes Metall eine nur von seiner chem. Natur abhängige Kraft, pos. elekt. geladene Ionen (Kationen) in Lös. zu bringen; diese Kraft heißt elektrolytischer Lösungsdruck (Lösungstension, Ionisierungsdruck) u. wird wirksam, wenn das Metall in die wäss. Lös. eines seiner Salze taucht, u. zwar um so wirksamer, je weniger von den Kationen des Metalles bereits in der Lös. enthalten sind, also je kleiner der osmot. Druck der in der Lös. bereits vorhandenen Kationen ist (NERNSTSCHE Theorie der galvanischen Ketten).

Voltaketten entstehen, wenn zwei Stäbe aus versch. Metall in verd. Schwefelsäure tauchen, z. B. ein Kupfer- u. ein Zinkstab; der chem. Vorgang beruht auf der Abscheidung von H aus der Säure durch das leichter lösliche Metall, z. B. $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$; die elektromotorische Kraft entsteht dadurch, daß das unedlere Metall mit dem größeren Lösungsdruck (das Zink) seine Atome als Kationen in die verd. Schwefelsäure schickt, wodurch es elektroneg., also zur Kathode, wird, während

sich an dem anderen Metall (dem Kupfer) die Kationen des H zu nichtelekt. Mol. entladen, wodurch dieses Metall elektropos., also zur Anode, wird.

Daniellketten entstehen, wenn zwei Stäbe aus versch. Metall in je eine Lös. ihrer Salze tauchen, welche das gleiche Anion enthalten müssen, u. beide Lös. in Berührung sind, was auch erfolgt, wenn man beide Lös. durch poröse Wände (Tonzellen usw.) trennt; z. B. erfolgt in einer Zinksulfatlös., in die ein Zinkstab taucht, in Berührung mit einer Kuprisulfatlös., in die ein Kupferstab taucht, der chem. Vorgang $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$, u. die elektromotorische Kraft entsteht dadurch, daß das Metall mit größerem Lösungsdruck (das Zink) seine Mol. als Kationen in den angrenzenden Elektrolyten befördert, wodurch es elektroneg., also zur Kathode wird, während an dem Metall mit geringerem Lösungsdruck (am Kupfer) aus der angrenzenden Kuprisulfatlös., deren Kationen unter Abgabe ihrer pos. Ladung als Mol. abgeschieden werden, wodurch dieses Metall elektropos., also zur Anode, wird.

Umkehrbare oder reversible Ketten heißen solche, in denen der ursprüngliche chem. Zustand wieder herstellbar ist, wenn man einen, dem entnommenen elekt. Strome gleichgroße Elektrizitätsmenge in umgekehrter Richtung durch sie hindurchgehen läßt, also an der Austrittsstelle der neg. Elekt. neg. Elekt. einströmen läßt u. an der Austrittsstelle der pos. Elekt. pos. Elekt. einströmen läßt. Die Daniellkette ist umkehrbar; dabei werden dann an der neg. Zinkelektrode die pos. Zinkionen der Lös. entladen u. als Zinkmetall abgeschieden, während von der pos. Kupferelektrode neg. Kupferionen in Lös. gehen, u. zwar in denselben äquivalenten Verhältnissen, wie dies umgekehrt bei der Stromentnahme der Fall war.

Praktisch wichtige umkehrbare Ketten sind die Akkumulatoren, welche gestatten, in ihnen eine möglichst große Menge elekt. Energie als chem. Energie aufzuspeichern u. diese im geeigneten Momente ihnen wieder als elekt. Energie zu entnehmen.

Die bis jetzt ausschließlich praktisch verwendeten Bleiakumulatoren oder Bleisammler bestehen aus in verd. Schwefelsäure stehenden Bleiplatten, welche abwechselnd mit Bleisuperoxyd (PbO_2) überzogen u. leitend verbunden sind. Die chem. Vorgänge erfolgen hier nach der Gleichung: Entladung $\rightarrow \text{Pb}$ (Kathode) + PbO_2 (Anode) + $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$ (Kathode) + PbSO_4 (Anode) + $2\text{H}_2\text{O}$ $\leftarrow$ Ladung; der Strom hört auf, wenn beide Platten mit Bleisulfat überzogen sind.

Die Strombildung wird so erklärt: In der verd. Schwefelsäure befinden sich die Ionen von Bleidisulfat, $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$; die vierwertigen Bleiionen geben zwei ihrer pos. Ladungen an die PbO_2 -Platte ab, wodurch diese elektropos. wird; anderseits gehen von der Bleiplatte pos. Bleiionen in Lös., wodurch diese Platten elektroneg. werden. Die Bleiionen Pb verbinden sich in der Lös. mit den Sulfationen SO_4 zu elekt. neutralem, unlösl. Bleisulfat PbSO_4 .

Das bei der Stromlieferung verbrauchte Bleidisulfat wird aus dem PbO_2 durch die verd. Schwefelsäure stets neugebildet: $\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Pb} + 2\text{SO}_4'' + 2\text{H}_2\text{O}$.

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

1. Umwandlung von chemischer Energie in strahlende Energie.

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

Ein von Lichtentwicklung ohne gleichzeitige erhebliche Wärmeentw. begleiteter chem. Vorgang heißt Chemilumineszenz; das Licht, welches selbstleuchtende Organismen (Käfer, Bakterien) hervorbringen, beruht auf Chemilumineszenz, ferner das Leuchten des Phosphors in verd. Sauerstoff, das bei manchen chem. Umlagerungen, Polymerisationen u. Kristallisationen (Kristallolumineszenz) auftretende Leuchten; auch das durch gegenseitige Reibung mancher Stoffe erfolgende Leuchten (Tribolumineszenz) scheint zuweilen auf chem. Umlagerungen zu beruhen.

Ein von Licht- u. gleichzeitiger Wärmeentwicklung begleiteter chem. Vorgang heißt Verbrennung; hierbei wird ein Teil der in den aufeinander wirkenden Stoffen vorhandenen chem. Energie als Wärme u. Licht frei; meistens geht aber Licht erst aus Wärme hervor, indem diese die Temp. der verbrennenden Stoffe so hoch steigert, daß von ihnen sichtbares Licht ausstrahlt.

Licht kann aber auch durch direkte Umsetzung der freiwerdenden chem. Energie entstehen, wie die Helligkeit von brennendem Magnesium beweist, dessen Temp. nur gegen 1350° beträgt, aber 5000° betragen müßte, wenn die enorme Lichtentwicklung nur auf der durch die Temp. hervorgebrachten Strahlung beruhte.

Theorie der Flammen. Manche Stoffe verbrennen mit Flamme, manche nur unter Erglühen; eine Flamme ist ein durch den Verbrennungsvorgang zum Glühen erhitztes Gas, daher verbrennen nur solche

Stoffe mit Flammen, welche brennbare Gase sind oder bei ihrer Verbrennung solche entwickeln.

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

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

Eine lichtschwache Flamme kann stark leuchtend werden, wenn man in dieselbe feste, nichtflüchtige Stoffe einführt; daher leuchten alle Flammen, welche neben gasförmigen auch feste Verbrennungsprodukte geben; Zink u. Magnesium verbrennen mit leuchtender Flamme, da ihre beim Verbrennen sich bildenden, fein verteilten Oxyde nicht vergasbar sind u. erglühen.

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

Viele Stoffe, die in der Luft mit nichtleuchtender Flamme brennen, tun dies z. B. in reinem Sauerstoff mit leuchtender Flamme, da dann die Flamme nicht durch den wärmebindenden Stickstoff der Luft abgekühlt wird u. weil die Verbrennungsprodukte in Gefäßen nicht so rasch unter Wärmebindung verdampfen.

Das Leuchten der Flammen von Leuchtmaterialien beruht darauf, daß in den Flammen fein verteilter Kohlenstoff oder Metalloxyde zur Weißglut erhitzt werden. Bringt man in Dochtflammen einen kalten Körper, so setzt sich auf diesem Kohlenstoff ab.

Beim Glühlicht wird ein aus 99 Proz. Thorium- u. 1 Proz. Zeriumoxyd bestehendes Gewebe in einer nichtleuchtenden Flamme erhitzt, wodurch dasselbe intensiv leuchtend wird.

Sumpfgas, Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas verbrennen mit nichtleuchtender Flamme, weil ihre Verbrennungsprodukte nur gasförmig sind; brennendes Azetylgas (C_2H_2) leuchtet dagegen hell, da es im Mol. zweimal soviel C als Sumpfgas (CH_4) enthält u. diese größere Menge C nicht sofort verbrennt, sondern erglüht.

Flammen bestehen aus einem Mantel von glühendem Gase, während im Innern (wegen Mangel des

Gases, welches die Flamme umgibt u. erhält) keine Verbrennung u. somit keine höhere Temp. eintritt.

Die Temp. der versch. Flammen ist sehr verschieden u. hängt nicht vom Leuchtvermögen ab, wie die kaum sichtbare, sehr heiße Knallgasflamme zeigt.

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

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

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

2. Umwandlung von strahlender Energie in chemische Energie.

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

Gewöhnlich ist die Aufnahme von Licht durch Stoffe mit einer Umsetzung der strahlenden Energie in thermische Energie verbunden u. wird als Lichtabsorption (S. 83) oder optische Absorption bezeichnet; häufig findet aber zugleich auch eine Umwandlung in chem. Energie statt, welche photochem. Absorption oder Extinktion heißt; dieselbe beruht fast in allen Fällen nur auf einer Be-

beschleunigung der Geschwindigkeit einer auch ohne Lichtzutritt möglichen chem. Reaktion.

Photochem. Vorgänge, die bis zu einem bestimmten Gleichgew. verlaufen u. also umkehrbar wären (S. 93), d. h. solche, wo die im Lichte entstehenden Verb. im Dunkeln wieder in die Ausgangsprodukte verwandelt werden, sind nur vereinzelt bekannt; z. B. geht Selen beim Belichten in eine die Elekt. besser leitende Modif. über, welche bei Lichtabnahme sich wieder in die schlechter leitende Modif. zurückverwandelt. Photochem. Vorgänge sind exothermisch oder endothermisch; bei ersteren scheint (da keine Energie verbraucht, sondern sogar Wärme frei wird) Licht die chem. Vorgänge als Katalysator nur einzuleiten u. zu beschleunigen.

Andererseits können versch. chem. Verb., z. B. Nitrite u. Sulfite als Katalysatoren (chem. Sensibilisatoren) photochem. Vorgänge beschleunigen; auch $H + Cl$ verbinden sich nur im Lichte, wenn Wasserdampf als Katalysator zugegen ist.

Dem Wesen nach sind die durch strahlende Energie bewirkten chem. Vorgänge sehr mannigfaltig; teils erfolgen isomere Umlagerungen (Maleinsäure wird Fumarsäure, Allozimsäure wird Zimsäure, gelber Phosphor geht in die rote Modif. über, gelbes Merkurijodid in die rote, monokliner Schwefel in die amorphe, gelbes Arsen oder Antimon in die schwarze Modif. usw.), teils finden chem. Vereinigungen statt (z. B. von $H + Cl$ zu HCl), oder es erfolgen chem. Zersetzungen, z. B. des Phosphorwasserstoffs unter Abscheidung von Phosphor, die Bildung von leichtreduzierbaren Verb. aus den Silberhaloiden (Anw. in der Photographie, s. unten, u. Aktinometrie); ferner können Oxydationen oder Reduktionen eintreten, z. B. das Ausbleichen vieler natürlicher u. künstlicher Farbstoffe, sowie das Dunklerfärben mancher Stoffe (z. B. der menschlichen Haut, des ligninhaltigen Papiers).

Die Photographie beruht darauf, daß man mit einer kolloiden Lös. von Bromsilber, $AgBr$, überzogene Glasplatten dem Lichte aussetzt, worauf an den belichteten Stellen Silbersub-bromid, Ag_2Br , entsteht, welches durch gewisse, meist org. Reduktionsmittel (die Entwickler) leichter zu Silber reduziert wird, wie unverändertes Bromsilber; infolgedessen entsteht auf der Platte durch den Entwickler das Bild. Nach dem Entwickeln wird das Bild haltbar gemacht (fixiert), indem man es in eine Lös. von Natriumthiosulfat taucht, welche den nicht zersetzten Teil des noch lichtempfindlichen Bromsilbers löst. Jodsilber kann zu fotogr. Platten nur feucht u. silbernitrat-haltig verwendet werden, Chlorsilber dient zu Kopierpapieren; beide sind weniger lichtempfindlich.

Ein wichtiger photochem. Vorgang ist die durch die strahlende Energie der Sonne bewirkte Assimilation in den

chlorophyllhaltigen Pflanzen, wobei diese Energie 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 Kohlehydrate (Stärke, Zucker, Zellulose usw.) bildet.

Andererseits hemmen Sonnenstrahlen die Lebensfunktion der chlorophyllfreien Pflanzen (der Pilze) oder zerstören dieselbe (z. B. viele krankheitsregende Bakterien).

Über die chem. Wirkung von Röntgenstrahlen s. S. 115.

Radiochemie oder Beziehungen zwischen chem. Energie u. von radioaktiven Stoffen ausgestrahlter Energie.

Eine Anzahl von Mineralien u. aus ihnen dargestellte chem. Verb. u. Elemente senden ohne jede äußere Beeinflussung fortwährend unsichtbare Strahlen aus, welche sich geradlinig fortpflanzen u. nicht gebrochen, reflektiert oder polarisiert werden; dieselben können auf photographische Platten einwirken u. auch andere chem. Vorgänge (S. 113) hervorrufen, Gase (z. B. Luft) für Elekt. leitend machen, Wärme entwickeln, viele Stoffe (z. B. Bariumplatinzyanür, Uranylsulfat, Edelsteine) stark fluoreszierend machen, undurchsichtige Stoffe (Holz, Metallplatten, Leder usw.) durchdringen, vom Magneten abgelenkt werden, in evakuierten Röhren eingeschlossene leichte Rädchen bewegen u. physiologische Wirkung zeigen.

Auch Quellen, Erdreich, Schlamm, alte Luft aus Kellern u. Höhlen zeigen oft einige dieser Eigensch., die sie jedenfalls durch Berührung mit den betr. im Erdinneren vorhandenen Mineralien erhalten haben (s. Emanation, S. 115).

Die Strahlungsenergie dieser sog. radioaktiven Stoffe (s. unten) kann also in alle anderen Energiearten übergehen, doch ist bis jetzt eine Umwandlung der bekannten Energiearten in diese strahlende Energie noch nicht gelungen u. ebensowenig eine Beschleunigung oder Hemmung derselben durch die anderen Energiearten.

Strahlen von solchen Eigensch. wurden zuerst (nach deren Entdecker) Becquerelstrahlen oder auch Radiumstrahlen (radiare, strahlen) genannt, das Vermögen, solche Strahlen auszusenden Radioaktivität u. die betr. Stoffe radioaktive Stoffe.

Die Radioaktivität der betr. Stoffe rührt, wie Curie u.

Frau
gerin
dene
enth
zwar
geste
I
Tellu
loni
geme
I
arte
unte
mer
welc
(in e
HIT
die
die
aus
Rönt
I
Elem
Zerse
absp
V
Anna
Valen
verbin
gesetz
Z
die E
R
fläche
mit
schleu
Elek
wegun
wohl
wärme
von i
Gesch
H-At
Eigen
Ar

Frau entdeckten, von in diesen Stoffen enthaltenen, äußerst geringen Mengen bis dahin unbekannter Elemente her, von denen das (neben Polonium, s. unten) in den Uranpecherzen enthaltene Element Radium bis jetzt das einzige ist, welches zwar nicht frei, aber als Radiumbromid; RaBr_2 , rein dargestellt werden konnte.

Die Radioaktivität der aus ihren Erzen hergestellten Elemente Tellur, Blei, Wismut soll dem ihnen beigemengten Elemente Polonium, die der Elemente Lanthan u. Thorium dem ihnen beigemengten Element Aktinium zukommen.

Becquerelstrahlen lassen sich in 4 Strahlenarten zerlegen, welche als α -, β -, γ - u. δ -Strahlen unterschieden werden; diese versch. Strahlen sind merkwürdigerweise gewissen Strahlenarten analog, welche durch elekt. Entladung in stark verd. Gasen (in einer stark evakuierten sog. CROOKESschen oder HITTORFSchen Glasröhre) entstehen, u. zwar entsprechen die α -Strahlen den Kanalstrahlen, welche Gasionen sind, die β - u. δ -Strahlen den beiden Kathodenstrahlen, welche aus Elektronen bestehen, die γ -Strahlen den nichtmateriellen Röntgenstrahlen (s. S. 114 u. 115).

Hieraus ergibt sich, daß die radioaktiven Stoffe labile Elemente sind, deren Atome sich in einem fortwährenden Zersetzungszustande befinden, wobei dieselben Elektronen abspalten u. aussenden.

Wie S. 104 ausgeführt, führt das FARADAYSche Gesetz zu der Annahme, daß die Elektrizitätsquanta, welche sich mit je einer Valenz eines Atoms oder einer Atomgruppe bei deren Ionenbildung verbinden, als die Elektronen genannten Atome zweier entgegengesetzt elekt. geladener Elemente zu betrachten sind.

Zur Annahme der Existenz der Elektronen führen also auch die Eigensch. der Kathoden- u. Kanalstrahlen.

Kathodenstrahlen, d. h. die Strahlen, welche die Vorderfläche der Kathode aussendet, bestehen aus neg. Elektrizität, die mit enormer Geschwindigkeit senkrecht zur Kathode fortgeschleudert wird; diese Elektrizitätsteilchen müssen neg. Elektronen, also materieller Art sein, da sie bei ihrer Bewegung eine lebendige Kraft haben, Glas nicht durchdringen, wohl aber nicht zu dicke Metallbleche, getroffene Flächen erwärmen u. vom Magneten abgelenkt werden; aus dieser Ablenkung von ihrer geraden Bahn hat man, unter Berücksichtigung ihrer Geschw., die Masse eines Elektrons auf etwa $1/2000$ von der eines H-Atoms berechnet. Die Kathodenstrahlen haben stets die gleichen Eigensch., gleichviel aus welchem Metall die Kathode besteht, so

daß sie also durch Zerfall eines jeden metallischen Elementes entstehen können (s. S. 88).

Es können also die neg. Elektronen auch ohne an Atome oder Atomgruppen gebunden zu sein, existieren u. man muß daraus schließen, daß auch die pos. Elektronen u. die Neutronen (S. 105) frei existieren können, jedoch ist deren Isolierung noch nicht mit Sicherheit gelungen.

Kathodenstrahlen bringen viele Stoffe zum Leuchten u. damit treten stets chem. Vorgänge auf u. zwar meistens Reduktionserscheinungen; Merkuri- u. Ferrichlorid geben Merkuro- u. Ferrochlorid, Kuprooxyd Kupfer, Silberhaloide geben Silbersubhaloide; die Alkalihaloide werden versch. gefärbt (sog. Nachfarben), ebenso Schwefel, einige org. Verb., versch. Säuren, Salze usw., jedoch verschwinden die Farben meistens am Tageslicht oder beim Erwärmen wieder.

Neben den gew. Kathodenstrahlen kennt man noch die weichen Kathodenstrahlen oder δ -Strahlen, welche von der Kathode abgeschleudert werden, wenn dieselbe mit gewissen Metalloxyden überzogen wird, da aus diesen die Elektronen leichter abgespalten werden, als aus Metallen; die δ -Strahlen besitzen geringere Geschwindigkeit wie die gew. Kathodenstrahlen; schon beim bloßen Erhitzen von Metalloxyden oder Metallen werden von diesen neg. Elektronen als weiche Kathodenstrahlen losgelöst u. ferner auch durch Bestrahlung von Metallflächen mit ultravioletem Licht (sog. lichtelett. Effekt).

Kanalstrahlen heißen die Strahlen, welche von der Kathode ausgehen, wenn dieselbe mit feinen Löchern (sog. Kanälen) versehen wird, indem dann aus diesen Löchern die Kanalstrahlen in entgegengesetzter Richtung wie die Kathodenstrahlen heraustreten; sie bestehen aus einer Verb. der Mol. oder Atome des in der Glasröhre enthaltenen Gases mit pos. Elektronen, was sich daraus ergibt, daß das Verhältnis ihrer elekt. Ladung zu ihrer Masse von der Art des in der Glasröhre enthaltenen Gases abhängt; sie besitzen daher ein geringeres Durchdringungsvermögen für Metalle wie die Kathodenstrahlen, werden vom Magneten weniger abgelenkt u. bewirken schwächere Fluoreszenz; hingegen bringen sie Zinksulfid zu starkem Leuchten, worauf eine Methode zum Nachweis von Radiumstrahlen beruht (Spinthariskop). Die Kanalstrahlen sind also frei u. unabhängig auftretende pos. Gasionen (S. 60); auch sie erzeugen chem. Vorgänge sowohl reduzierender als auch, bei Gegenwart von O, oxydierender Art.

Neben elektropos. Kathodenstrahlen (den Kanalstrahlen) kennt man auch elektropos. Anodenstrahlen, welche von der Anode ausgehen, wenn dieselbe aus einem leicht verdampfbaren Salz besteht, welches durch die hohe Temp. des Induktionsstromes zerlegt wird, wobei elektropos. Metallionen von der Anode als Anodenstrahlen abgestoßen werden; besteht die Anode einfach aus einem Metall, so entstehen keine Anodenstrahlen, da dann die elekt. Kraft nicht genügt, um Metallionen abzuspalten; das Verhältnis

ihrer elekt. Ladung zu ihrer Masse hängt von der Natur der betr. Metallionen ab (s. Kanalstrahlen).

Röntgenstrahlen, d. h. die Strahlen, welche beim Auftreffen der Kathodenstrahlen auf einen Widerstand (z. B. auf die Wand der Glasröhre oder irgend einen anderen, dort befindlichen Stoff) entstehen, sind durch den Anprall der Elektronen der Kathodenstrahlen erzeugte Ätherwellen, welche noch viel kleiner sind, als die des Lichtes u. in Gegensatz zu den Lichtwellen nicht periodisch, sondern unregelmäßig von den einzelnen Punkten ausgehen; im Gegensatz zu den Kathodenstrahlen u. Kanalstrahlen durchdringen sie Glas, werden vom Magneten nicht abgelenkt u. zeigen gegen Metall u. andere undurchsichtige Stoffe ein viel größeres Durchdringungsvermögen, während sie sich chem. diesen Strahlen sehr ähnlich verhalten.

Radioaktive Stoffe senden neben Becquerelstrahlen noch ein radioaktives Gas aus, Emanation genannt, welches zuerst elekt. neutral ist, dann neg. Elektronen aussendet u. dadurch elektropos. wird.

Die Emanation ist ein durch Zerfall der Radiumatome in Elektronen aus diesen sich aufbauendes, unbeständiges Element, dem nach seiner Diffusionsgeschwindigkeit ein Atomgew. von 160—200 zukommt u. das nach seiner chem. Indifferenz u. seiner Einatomigkeit als „Emanium“ zu den Elementen der Argongruppe gehört.

Die materielle Natur der Emanation ergibt sich daraus, daß beim Erwärmen der betr. Stoffe die Emanation zunimmt u. daß beim Abkühlen von Emanation enthaltender Luft auf -153° die entweichende Luft keine Emanation mehr enthält, da diese gefriert, wobei man allerdings ihre geringe Menge nicht sehen kann; wie andere Gase kann die Emanation nur poröse Stoffe durchdringen u. in Gase diffundieren; ihre elementare Natur ergibt sich daraus, daß sie von hohen Temp. nicht verändert wird, auch nicht beim Leiten über glühende Metalle u. Metalloxyde, oder durch sonstige chem. oder physikal. Angriffe.

Läßt man über Stoffe, welche die Emanation aussenden, Gase strömen, so wird sie von diesen fortgeführt, ferner geht sie auf alle Gegenstände über, welche mit ihr in Berührung kommen (induzierte Radioaktivität), jedoch verschwindet sie bald wieder u. ebenso aus einer evakuierten Glasröhre, so daß sie sich selbst zu zerstören scheint, was ein Widerspruch gegen das Gesetz der Erhaltung des Stoffes (S. 9) wäre; untersucht man aber nach längerer Zeit den Inhalt der Röhre spektralanalytisch, so findet man das vorher nicht vorhandene Spektrum des Elements Helium,

welches also aus der Emanation u. daher indirekt aus dem die Emanation liefernden Radium entstanden ist.

Hierdurch wird auch die Wärmestrahlung radioaktiver Stoffe als Folge der Bild. eines Elements mit geringerer, bzw. ohne chem. Energie erklärt; daß eine Verminderung des Gew. der radioaktiven Stoffe infolge der Bild. von Emanium, bzw. Helium, noch nicht nachgewiesen werden konnte, beruht jedenfalls darauf, daß deren Mengen so geringe sind, daß erst nach Jahren eine Gewichtsverminderung wahrnehmbar wird.

Manche Elemente mit hohen Atomgew. scheinen im Laufe der Zeit von selbst zu neuen Elementen zu zerfallen, wobei versch. Zwischenprodukte entstehen; z. B. scheint aus Radium nicht nur Emanium u. dann Helium zu entstehen, sondern auch Neon u. Polonium u. aus letzterem sogar Blei oder Wismut.

Durch diese Umwandlungen der Elemente ineinander wird ein neuer Beweis des Aufbaues der Elemente aus einem u. demselben Urstoff, aus den Elektronen, geliefert (S. 18).

Die Umwandlungen der Elemente erfolgen aber in so geringen Mengen, daß sie nur durch die Spektralanalyse nachgewiesen werden können; manche Zwischenprodukte der Umwandlung bestehen nur eine ganz bestimmte, oft nur minutenlange Zeit, so daß deren Existenz nur durch Messung der Abnahme der Intensität der Strahlung innerhalb einer best. Zeit, welche infolge der Umwandlung erfolgt, nachgewiesen werden kann. Es ist daher sehr fraglich, ob es jemals gelingen wird, Umwandlungen der Elemente willkürlich u. in größerer Menge hervorzurufen.