

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000297133

40 Pfennig

WYDZIA

Universal-Bibliothek

(5571, 5572)

L. in Bücher der Naturwissenschaft

herausgegeben von Prof. Hermann Lintner.

Druk. U. J.

17. Band.

30

Die chemische Verwandtschaft

und ihre Beziehungen zu
den übrigen Energieformen

von

Dr. Max Speter.

Mit 4 Porträttafeln und 6 Abbildungen im Text.

Leipzig

Berlag von Philipp Reclam jun.

In eleg. Ganzleinenband 80 Pfennig.
Zus. geb. mit Bd. 8 in Leder oder Pergament 2 M.



**Naturwissenschaftliche Werke aus Reclams
..... Universal-Bibliothek**

- Darwin, Charles, Die Abstammung des Menschen u. die Zuchtwahl in geschlechtlicher Beziehung.** Deutsch von David Haek. Mit 78 Illustrationen. 2 Bde. Nr. 3216-20 und 3221-25. In Leinen je M. 1,50.
- , **Die Entstehung der Arten durch natürliche Zuchtwahl oder die Erhaltung der bevorzugten Rassen im Kampfe ums Dasein.** Nr. 3071-76. In Leinen M. 1,75
- Descartes, Abhandlung über die Methode des richtigen Vernunftgebrauchs und der wissenschaftlichen Wahrheitsforschung.** Nr. 3767. In Leinen 60 Pf.
- Euler, Leonhard, Vollständige Anleitung zur Algebra.** Neue Ausgabe. Nr. 1802-5. In Leinen M. 1,20.
- Flammario, Camille, Komet und Erde.** Eine astronomische Erzählung. Nr. 5183.
- Haeckel, Ernst, Natur und Mensch.** Sechs Abschnitte aus seinen Werken. Herausgegeben und mit einer Einleitung versehen von Carl W. Neumann. Mit Bild Haeckels und zahlreichen Abbildungen im Text. Nr. 5404/5. In Leinen 80 Pf., in Leder- oder Halbpergamentband M. 1,50.
- Hufeland, Chr. Wilh., Makrobiotik oder Die Kunst, das menschliche Leben zu verlängern.** Mit Einleitung und Anmerkungen neu herausgegeben von Dr. med. Paul Dittmar. Nr. 481-84. In Leinen M. 1,20.
- von Humboldt, Alexander, Ansichten der Natur mit wissenschaftlichen Erläuterungen.** Mit Bildnis des Verfassers. Nr. 2948-50. In Leinen M. 1,—.
- Kant, Immanuel, Allgemeine Naturgeschichte und Theorie des Himmels nebst 2 Supplementen.** Herausgegeben von Karl Rehrbach. Nr. 1954/55. In Leinen 80 Pf.
- Lange, Fr. Alb., Geschichte des Materialismus und Kritik seiner Bedeutung in der Gegenwart.** 2 Bände. Herausgegeben von Dr. D. A. Ellisfen. Mit Bild Panaes. Nr. 4825-26 und 4827-28. In Leinen je M. 1,75.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000297133

an in ihren Be-
zur Geschichte.
n Leinen M. 1,20.

Bücher
der Naturwissenschaft

herausgegeben von

Professor Dr. Siegmund Günther.

17. Band.

Die chemische Verwandtschaft

und ihre Beziehungen zu
den übrigen Energieformen

von

Dr. Max Speter.

Mit 4 Porträttafeln und 6 Abbildungen im Text.

Leipzig

Druck und Verlag von Philipp Reclam jun.

D/35



I 25045

Copyright 1913 by Philipp Reclam jun., Leipzig.

Dr. inż. Kiełkowski
1385
Ak. Nr. 37/38
B.

Akc. Nr. 2876 51

Die chemische Verwandtschaft.

Inhalt.

	Seite
Vorwort	5—6
I. Die chemischen Vorgänge und ihr Verlauf.	7—49
Direkte Synthese und Addition; Zersetzung oder Dissoziation; einfache und doppelte Umsetzung (Metathese); isomere Umlagerung (Metamerie und Polymerie); Kondensation und Polymerisation; vollständige und umkehrbare Reaktionen; Massenwirkungsgesetz; dynamisches Gleichgewicht; Reaktionsgeschwindigkeit; Wilhelms Messungen der Rohrzuckerinversion; Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit; Katalysatoren und katalytische Wirkungen.	
II. Die Beziehungen zwischen chemischer und thermischer Energie (Thermochemie)	49—66
Exothermische und endothermische Stoffe; Messung der Wärmetönung; thermochemische Gleichungen; Hess' Gesetz der konstanten Wärmesummen; Zersetzungswärmen der Moleküle; Berthelots Prinzip der maximalen Arbeit; Le Chateliers Regel; van t'Hoffs Prinzip des beweglichen Gleichgewichtes; exotherme und endotherme Vorgänge; passive Widerstände.	
III. Die Beziehungen zwischen chemischer und elektrischer Energie (Elektrochemie)	66—104
Faradays Gesetze und Bezeichnungen; Grothuß' Anschauung; Arrhenius' Dissoziationstheorie; Folgerungen aus der Dissoziationstheorie; Osmotischer Druck;	

Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung von Lösungen; Leitfähigkeit; Ionengleichgewicht; Definition von Säuren, Basen und Salzen; Ionenreaktionen; Wanderung der Ionen; Theorie der Indikatoren; Hydrolytische Dissoziation; Sittorfs Überführungszahlen; Nernstsche Theorie der galvanischen Ketten; reversible und irreversible Ketten; Bleiakumulatoren; elektrochemische Messung der Affinität.

IV. Die Beziehungen zwischen chemischer und strahlender Energie (Photochemie)	104—123
Leuchtreaktionen, Chemilumineszenz, Temperaturstrahlung, Verbrennung, Flamme, Leuchten und Entleuchten; Lichtreaktionen, Aktinometer, photochemische Induktion und Extinktion, photochemische Gesetzmäßigkeiten, katalytische und Arbeitsreaktionen, photochemische Wirkungen, Photographie, Pflanzenassimilierung; neuere Strahlengattungen.	
Register	125—134

Vorwort.

Im Anschluß an die Darlegungen über „Die chemischen Grundstoffe“ (Büch. d. Naturw. Bd. 8) soll hier der Versuch gemacht werden, jene Ursache einer Betrachtung zu unterziehen, welche die Vereinigung einer begrenzten Anzahl von Elementen zu den außerordentlich zahlreichen und mannigfaltigen chemischen Individuen, deren zeitliche Existenz und immerwährende gegenseitige stoffliche Beeinflussung bedingt. Wir wissen nicht, was die Stoffe zur Vereinigung treibt und sie derart innig zusammenzuhalten vermag, daß wir sie als solche in den neuen Produkten gar nicht mehr zu erkennen vermögen. Was einen freigelassenen Körper zum Fallen zwingt, wissen wir ebensowenig. Als Ursache des Niederfallens geben wir wohl die „Kraft“ der Schwere, die Gravitation an, doch haben wir damit nur einer beobachteten Wirkung eine Ursache supponiert, über deren Wesen wir nichts auszusagen in der Lage sind. Analog nehmen wir eine chemische Verwandtschaft oder Affinität als Ursache für die unmittelbar beobachtete chemische Verbindung, Trennung usw. verschiedener Stoffe an. Auch hier geben wir einem Etwas eine Bezeichnung, von dem wir nichts als die geäußerte Wirkung wissen.

Versuchen wir uns zu vergegenwärtigen, was eintreten müßte, wenn diese als „chemische Affinität“ bezeichnete Kraft oder Energie plötzlich zu wirken aufhören sollte. Alle Stoffe würden in ihre Elemente zerfallen. An Stelle der ungeheuren stofflichen Mannigfaltigkeit hätten wir rund achtzig unterschiedliche Elementarstoffe. Berge würden sich in ihre Atome differenzieren, alles Wasser müßte sich in seine gasförmigen Komponenten zersetzen. Keine Pflanze, kein Lebewesen könnte bestehen bleiben. An ihrer Stelle hätten wir die unsichtbaren Elementargase und Kohlenstoff, die konstituierenden Elemente.

Solange man die chemischen Atome als die letzten materiellen Teilchen auffaßt, solange wird auch die chemische Affinität als eine Energieform zu betrachten sein, wie sie die gravitierende, strahlende, elektrische oder magnetische ist. Sollte sich die Anschauung von der Zusammensetzung jener Atome aus Elektronen in allen Konsequenzen bewahrheiten, so würde sich die chemische Energieform als Resultierende von Energien der einzelnen Elektronen auffassen lassen. Bis zur Zeit ist jedoch die Frage nach dem Wesen der chemischen Verwandtschaft eine absolut offene. Jahrhunderte werden vergehen müssen, bis eine erkenntnisreichere Wissenschaft Licht in dieses Dunkel bringen wird. Dann werden uns auch andere, bisher unbegreifliche Energiephänomene, wie die Schwerkraft u. a., ihrem Wesen nach begreiflich erscheinen.

Müssen wir uns darauf beschränken, nur die Wirkungen jener Naturkräfte in ihren Gesetzmäßigkeiten zu studieren, so haben wir wohl für die Gravitation ein unumstößliches Gesetz: das Newtonsche Gravitationsgesetz. Nicht so für die chemische Affinität. Ein derartiges Gesetz, wie es die Astronomie besitzt, ist für die Chemie noch nicht gefunden worden. Ein Newton ist der Chemie noch nicht erstanden. Wir haben jedoch eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten, die uns bei der Verfolgung der durch die Affinität bedingten chemischen Vorgänge gute Führerdienste leisten. Die wissenschaftliche Forschung hat in mühseliger Arbeit eine Fülle von Gesetzen kennen gelehrt, nach denen sich die mannigfaltigen chemischen Vorgänge regeln. Genaue zahlenmäßige Beziehungen geben uns ferner Aufschluß über die Umwandlungen der chemischen Energie in die übrigen Energieformen in ihren verschiedenen Richtungsmöglichkeiten.

Im Nachfolgenden soll über diese positiven Ergebnisse der Verwandtschaftslehre in großen Zügen ein Überblick gegeben werden.

Friedenau bei Berlin, Juli 1913.

Dr. Max Speter.

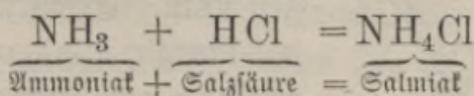
I. Die chemischen Vorgänge und ihr Verlauf.

Πάντα ῥεῖ, alles fließt! Alles ist fortwährenden Umwandlungen unterworfen, nichts bleibt sich gleich. Neben anderen Faktoren machen wir in letzter Linie für diese immerwährenden und mannigfachen stofflichen Veränderungen eine Ursache verantwortlich, die wir als chemische Verwandtschaft oder Affinität bezeichnen, über deren Wesen wir jedoch in völliger Unkenntnis sind. Nur die Wirkungen dieser Energieform können wir beobachten und nur die Gesetzmäßigkeiten, nach denen sich diese äußern, vermögen wir zusammenfassend zu überblicken. Die Bezeichnung „chemische Affinität oder Verwandtschaft“ ist nicht glücklich gewählt. Man müßte darnach glauben, daß ihren Eigenschaften nach verwandte oder so doch ähnliche Stoffe Neigung zur Verbindung miteinander zeigen. Tatsächlich tritt die Tendenz zur chemischen Vereinigung jedoch gerade bei den Stoffen am meisten zutage, die sich voneinander in ihrem ganzen Verhalten mehr oder weniger weitgehend unterscheiden. Wenn sich die Wortbildung trotzdem bis heute erhalten hat, so ist dies in der anthropomorphen Anschauungsweise der alten griechischen Philosophen begründet, die Liebe und Haß

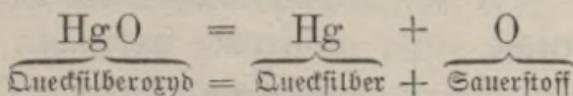
der Atome als die Ursachen der stofflichen Veränderungen ansahen, eine Vorstellung, an der wir in gewisser Hinsicht auch heute noch festhalten.

Auf Grund unserer Vorstellung von der Zusammengehörigkeit aller materiellen Dinge aus einer bestimmten Anzahl von Grundstoffen oder Elementen, vermögen wir die große Fülle der stofflichen Umwandlungen in drei Klassen einzuordnen. Erhalten wir aus irgendeinem Stoffe durch einen in der Natur oder im Experimente verlaufenden Vorgang einfachere oder sogar die integrierenden Grundstoffe, so nennen wir diesen Prozeß direkte Zersetzung oder Dissoziation (im weitesten Sinne). Den umgekehrten Vorgang, bei dem aus den Grundstoffen direkt eine Verbindung oder aus einfacheren Stoffen kompliziertere entstehen, bezeichnet man als direkte Synthese bzw. Addition. In eine dritte Klasse von stofflichen Umwandlungen fassen wir die einfachen oder doppelten Umsetzungen, die Metathesen zusammen, bei denen sich Substanzen gegenseitig derart stofflich verändern oder umsetzen, daß aus einem derselben ein Grundstoff durch einen zweiten verdrängt, ersetzt oder substituiert wird, bzw. bei denen die Elemente der Verbindungen die Plätze untereinander tauschen. Als Beispiel für die direkte Vereinigung oder Synthese sei die Bildung von Wasser aus seinen Elementen, Wasserstoff und Sauerstoff, angeführt: $H_2 + O = H_2O$ oder molekular (vgl. Bücher der Naturw. Bd. 8, S. 86) geschrieben $2H_2 + O_2 = 2H_2O$. Ein Ad=ditionsvorgang ist die Vereinigung von Ammoniak mit Salzsäure zu Salmiak (Ammoniumchlorid),

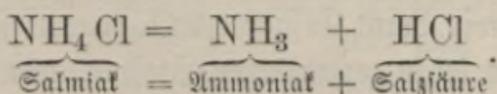
die sich so leicht vollzieht, daß man die beiden Gase nur zu mischen braucht. Ein mit Salzsäurelösung befeuchteter Glasstab „raucht“ bei Gegenwart von Ammoniakgas. Es wird eben sehr fein sich ausscheidendes Ammoniumchlorid gebildet. Um Salzsäure oder Ammoniak z. B. in der Luft nachzuweisen, braucht man bloß mit einem mit der entsprechenden Flüssigkeit befeuchteten Glasstabe die Probe anzustellen. Der Vorgang der Addition vollzieht sich nach der Gleichung:



Als eine direkte Zersetzung kann der Effekt beim Erhitzen des roten Quecksilberoxydes bezeichnet werden. Diese Verbindung spaltet sich bekanntlich (vergl. Büch. d. Naturw. Bd. 8, S. 43) in der Hitze in Quecksilber und Sauerstoff:



oder molekular geschrieben: $2\text{HgO} = 2\text{Hg} + \text{O}_2$. Als Dissoziation wird der Vorgang beim Erhitzen des Salmiaks anzusprechen sein. Wir erhielten diese Verbindung durch direkte Addition seiner Komponenten. Beim Erhitzen dissoziiert sie, d. h. sie spaltet sich in ihre Bestandteile Ammoniak und Salzsäure.



In dem Versuche (siehe Fig. 1) können wir dies direkt verfolgen, wenn wir auf den Boden eines Probier- (Reagens)glases ein wenig pulverisierten Salmiak

bringen und das Röhrchen mit einem Stopfen verschließen, welcher letzterer einen Glasstab in seiner Bohrung durchgesteckt enthält und mit einer kleinen Seitenlängsrinne versehen ist. Um den Glasstab ist oben, dicht unter dem Stopfen ein rotes, unten ein blaues Lackmuspapier herumgewickelt. Die Rinne am Stopfen ist erforderlich, damit der durch das Erhitzen entstehende innere Über-

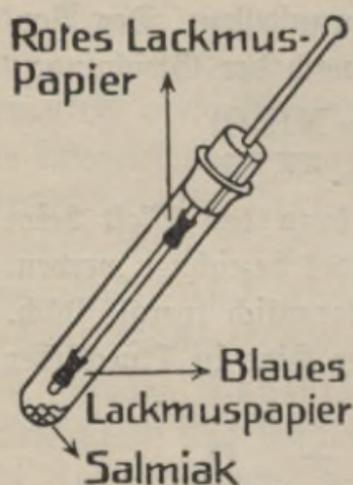


Fig. 1.

druck das schwachwandige Probierglas nicht zum Platzen bringen kann. Erwärmen wir nun das Reagenzglas, von oben anfangend nach unten zu, so sublimiert kein Salmiak als solcher vom Boden nach oben, vielmehr dissoziiert er in nach oben steigendes Ammoniakgas und in Salzsäuregas, das wegen seiner größeren spezifischen Schwere am Boden bleibt. Das obere, ursprünglich rote Lackmuspapier wird vom Ammoniak gebläut, das untere von der Salzsäure gerötet. Treffen die beiden Dissoziationsprodukte oder Zerfallsbestandteile in der Kälte wieder zusammen, so addieren sie sich wieder unter Bildung der Ausgangsverbindung. Praktisch gesprochen erreichen wir beim Erhitzen und darauf folgendem Abkühlen von leicht zerfallbaren Stoffen, wie Salmiak, eine Sublimation.

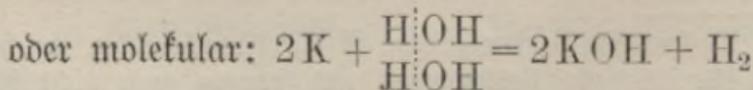
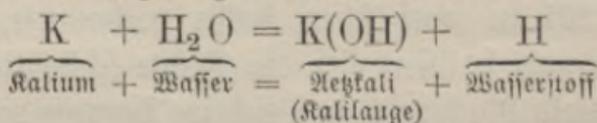
Die Dissoziation von chemischen Verbindungen beim Übergang in den gasförmigen Zustand

— allgemein gesprochen, bei Temperaturerhöhungen — ist zuweilen die Ursache für anormale Molekulargewichtswerte bei Dampfdichtebestimmungen (vergl. Büch. d. Naturw. Bd. 8, S. 80 ff.). Die Verbindungen der Ammoniumgruppe NH_4^*) u. a. (z. B. NH_4Cl , NH_4Br), zeigen in typischer Weise solche „abnorme“ Gasdichten. Bestimmt man beispielsweise die Dampfdichte des Chlorammoniums (Salmiak), so ergibt sich ein Wert (1,01), der nur etwa die Hälfte des aus der Formel NH_4Cl berechneten Wertes (1,84) ausmacht. Unter Zugrundelegung der Dichte 1,01 ergäbe sich nicht das Molekulargewicht 53,5, sondern nur ein etwa halb so großes. Um diese scheinbar im Widerspruch zu der Molekulargruppe stehende Tatsache zu erklären, muß man annehmen, daß der Dampf des Chlorammoniums bei den immerhin hohen Temperaturen der Gasdichtemessung schon zum Teil in seine Komponenten NH_3 und HCl zerfallen ist. Man mißt nach dieser Annahme nicht mehr die Dichte der unzerlegten Verbindung NH_4Cl , sondern die eines Gemenges von Ammoniak- und Chlorwasserstoffgas. Bei dem angenommenen Zerfall geht ein Molekül in zwei über, daher verdoppelt sich das Volumen und halbiert sich die Dichte schließlich. Der experimentelle Nachweis, daß sich im Dampfe des Chlor-

*) Die Ammoniumgruppe ist ein Atomkomplex, welcher an und für sich nicht beständig ist und darum auch nicht isoliert werden kann. Die Elementargruppe NH_4 verhält sich gleichsam Elementen ähnlich, d. h., sie bildet den unverändert bleibenden Bestandteil einer Reihe von Verbindungen und läßt sich meistens unverändert als ganzer Komplex von einer Verbindung in eine andere überführen.

ammoniums tatsächlich die beiden Komponenten nebeneinander befinden, gelang Pabal. Die schwierige Trennung der beiden in einem homogenen Dampfraum befindlichen Gase bewerkstelligte er durch Benützung der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit von Gasen durch eine poröse Wand. Er zeigte, daß beim Diffundieren durch eine poröse Asbestwand das leichtere Ammoniakgas aus dem Dampfraume hinausediffundiert, während das schwerere Salzfäuregas zurückbleibt. Noch einwandfreier bewies Thau diese Zerlegung durch Anwendung einer Chlorammoniumwandung als Diaphragma. Damit war dem Einwande begegnet, daß möglicherweise die Asbestwand mit dem Dampfe des Salmiaks chemisch reagiere und die beobachtete Zerlegung bewirke. Der oben angeführte Versuch (Fig. 1) ist prinzipiell dem Pabal-Thauschen Experiment nachbildbar, wenn man in die Mitte des Reagensglases eine Asbest- oder Salmiakscheibe entsprechend einsetzt und so eine Diffusionswandung (Diaphragma) schafft.

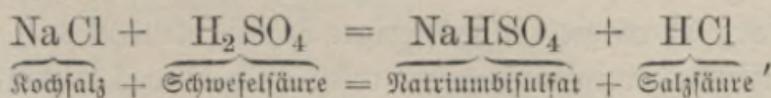
Als Beispiele für Metathesen endlich sei für die einfache Umsetzung die Reaktion:



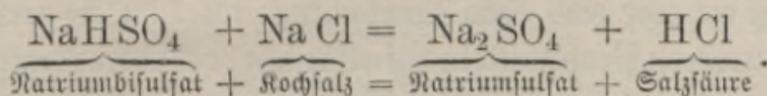
angeführt. Daß Kaliummetall zeigt eine stärkere „Verwandtschaft“ zu der „Hydroxylgruppe“ OH*) des

*) Die Hydroxylgruppe ist auch ein Atomkomplex, wie die Ammoniumgruppe. Solche den Elementen in gewisser Hinsicht

Wassers und „verdrängt“ den Wasserstoff hieraus, um an dessen Stelle einzutreten. Das Kalium substituirt den Wasserstoff. Eine doppelte Umsetzung findet statt, wenn z. B. Kochsalz mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt wird:



was beim stärkeren Erhitzen ergibt:

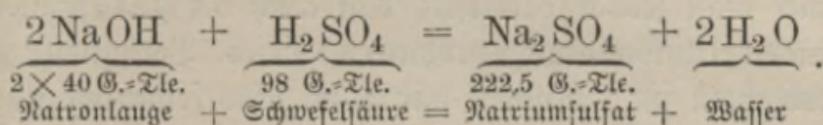


Diese beiden Vorgänge kann man in einer Reaktionsgleichung darstellen: $2 \text{Na Cl} + \text{H}_2 \text{SO}_4 = \text{Na}_2 \text{SO}_4 + 2 \text{H Cl}$. Bei dieser doppelten Umsetzung tritt wieder die Neigung des Alkalimetalles Natrium zutage, den Wasserstoff aus seiner Verbindung mit dem Schwefelsäure-„Reste“ SO_4 zu verdrängen. Der H findet dann seinerseits Gelegenheit, sich mit dem Partner des Natriums zu Salzsäure zu verbinden. Bei der Ausführung des Versuches, bei dem wir auf das feste Kochsalz Schwefelsäure gießen und das Ganze erhitzen, bemerken wir das Entweichen von stechenden Salzsäure-„Dämpfen“ und nach genügend langem, nicht zu hohem Erhitzen — sonst würde auch die Schwefelsäure verdampfen und die in Wasser aufzufangende Salzsäure „verunreinigen“ — hinterbleibt eine weiße Masse, die beim Lösen in wenig Wasser Kristalle von „S Glaubersalz“ (Natriumsulfat) ergibt. Ein

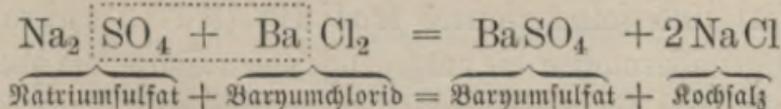
ähnlich sich verhaltende Gruppen schließt man in der Formelsprache zuweilen in Klammern ein z. B. $\text{K}(\text{OH})$, $\text{Na}(\text{OH})$, $(\text{NH}_4)\text{Br}$ usw.

klassisches Beispiel für die doppelte Umsetzung bietet die von J. B. Richter (1762—1807) entdeckte Tatsache, daß neutrale Verbindungen bei gegenseitiger Umsetzung in Lösung, die neutrale Reaktion der Flüssigkeit unverändert lassen. Natriumsulfat z. B. reagiert in wässriger Lösung neutral, d. h. die Flüssigkeit beeinflusst weder rotes noch blaues Lackmuspapier, sie färbt eine alkoholische Phenolphthaleinlösung nicht rot, wie dies etwa Natronlauge tut, kurz, sie verhält sich unseren Probemitteln auf alkalische oder saure Reaktion gegenüber neutral. Um dies besser zu verstehen, denken wir an die Darstellungsmöglichkeit der Verbindung aus Natronlauge und Schwefelsäure. Wir lösen uns z. B. 100 g Äkznatron in Wasser und geben hierzu einige Tropfen blauer Lackmustinktur zu. Die Lösung färbt sich blau. Lassen wir nun hierzu Schwefelsäure hinzufließen — wir nehmen eine verdünnte Schwefelsäurelösung, von bestimmtem Gehalt, da konzentrierte allzu heftig wirken würde — so wird sich die Färbung der Flüssigkeit an den Einfallstellen der Schwefelsäure rot färben. Allgemein wirken Säuren auf Lackmüslösung rotfärbend, auf Basen, wie es z. B. die Alkalien sind, blaufärbend. Solange das Alkali im vorliegenden Falle im „Überschuß“ ist, wird die durch zufließende Schwefelsäurelösung stellenweise eintretende Rotfärbung beim Umrühren immer wieder verschwinden, bis bei weiterem Zusatz ein Punkt kommt, wo die Farbe der Flüssigkeit „zwiebelrot“ und, auf 1—2 Tropfen erneuten Zusatz, rot wird. Die Reaktion der Lösung war im Stadium der zwiebelroten Färbung neutral,

d. h. weder sauer noch basisch, um dann plötzlich in rot „umzuschlagen“. Wenn man 100 g NaOH neutralisieren will, muß man 122,5 g Schwefelsäure in verdünnter Lösung zusetzen, ein Verhältniß, das sich aus der Gleichung berechnet:

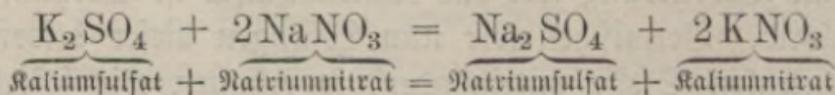


Wir haben dann in wässriger Lösung 222,5 g Natriumsulfat, das wir nach Eindampfen und Erhitzen als weiße Substanz rein gewinnen können. Beim Auflösen derselben in Wasser und Versetzen mit Lackmuspflanz ist die Reaktion neutral. Eine ebensolche neutrale Verbindung wie das Natriumsulfat ist Baryumchlorid. Vermischen wir nun Lösungen dieser beiden neutralen Stoffe miteinander, so erhalten wir sofort einen dichten weißen Niederschlag. Die Reaktion der überstehenden Flüssigkeit ist dabei auch neutral geblieben, wie wir durch die Lackmuspflanzprobe leicht sehen können. Wir erhalten nämlich nach der Gleichung:

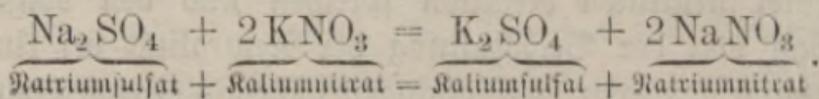


durch doppelte Umsetzung Baryumsulfat (künstlichen Schwefspat) und Kochsalz, Stoffe, die beide neutral reagieren. Baryumsulfat ist in Wasser außerordentlich schwer löslich, darum kann man eigentlich nicht von seiner neutralen Reaktion sprechen und den obigen Satz von der Beibehaltung der Neutralität bei Umsetzung neutraler Verbindungen nicht als erwiesen hin-

stellen. Man hätte nämlich dem Einwande zu begegnen, daß diese Behauptung nur für solche neutrale Verbindungen oder Salze Geltung habe, welche sich miteinander unter Bildung eines festen unlöslichen Niederschlages umsetzen. Wenn auch etwas indirekt, kann man jedoch beweisen, daß auch bei gelöst bleibenden Umwandlungsprodukten dieses Verhalten zu beobachten ist. Mischen wir z. B. schwefelsaures Kali (Kaliumsulfat) mit salpetersaurem Natrium (Natriumnitrat), beide neutrale Verbindungen in wässriger Lösung, so ändert sich weder an der Löslichkeit noch an der Neutralität etwas. Das Flüssigkeitsgemisch bleibt klar und reagiert ebenso wie die einzelnen Komponenten neutral. Man könnte nun glauben, daß die denkbare Reaktion:

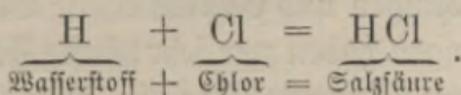


sich gar nicht vollzieht und daß darum an der Neutralität nichts geändert wird. Nehmen wir aber die als Produkte der angedeuteten Reaktion denkbaren Neutralsalze: schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat) und salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat), also gewissermaßen die entgegengesetzten Salze wie oben, und mischen die wässrigen Lösungen derselben, so werden wir alle Eigenschaften und Daten des Lösungsgemisches mit denen des obigen Gemisches völlig übereinstimmend finden. Es enthält dieselben Salze wie das erstere in genau demselben Verhältnis. Es vollzog sich die Reaktion:



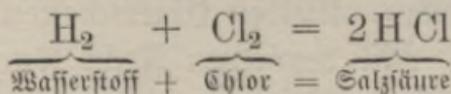
In diesem Falle haben wir also sicherlich eine gegenseitige Umsetzung zu verzeichnen, da wir eine Lösung haben, die genau dieselben Eigenschaften hat, wie die ersterwähnte. Mit demselben Recht können wir aber auch sagen, daß die Mischung Kaliumsulfat—Natriumnitrat sich nach der Richtung des zweiten Gemisches teilweise oder ganz umgesetzt hat. Wir müssen also schließen, daß sich mindestens in der einen, wahrscheinlich aber in beiden Lösungen tatsächlich eine Umsetzung, wenn auch nicht sichtbar, vollzogen hat. Ferner ergibt sich dann hieraus als Konsequenz, daß die bei der doppelten Umsetzung freigewordenen Säuren und Basen in einem derart genauen Verhältnis untereinander stehen, daß sie sich restlos absättigen. Darum also bleibt die Lösung neutral. Nebenbei bemerkt, ist Jeremias Benjamin Richter von dieser Beobachtung des Neutralitätsphänomens ausgegangen, als er seine grundlegenden Gesetze der Stöchiometrie zu Ende des 18. Jahrhunderts in vorwiegend mathematischer Form entwickelte.

Wenn wir die Molekulartheorie in Betracht ziehen, so können wir Reaktionen vom Typ der direkten Vereinigung oder Zersetzung als doppelte Umsetzungen auffassen. Die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff ist augenscheinlich eine direkte Synthese, denn:

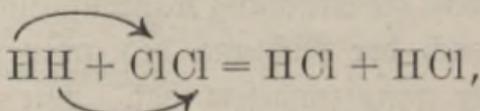


Nun müssen wir aber annehmen, daß die Elementargase, ebenso wie alle übrigen gasförmigen Verbindungen, keine freien Atome sondern Atomaggregate oder

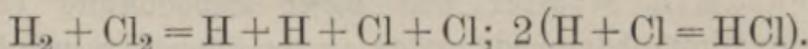
Molekeln haben. Chlor hat in seiner Molekel mindestens 2 Atome, ebenso Wasserstoff. Schreiben wir also:



oder:



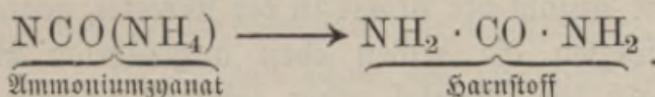
so sind wir nach dieser Auffassung berechtigt, von einer doppelten Umsetzung zwischen den beiden Molekeln H_2 und Cl_2 zu sprechen, da in jeder Molekel ein Atom durch ein solches aus der andern substituiert erscheint. Andererseits hätte man zunächst die Spaltung jedes Moleküls in die beiden Elementaratome zu berücksichtigen, worauf dann die direkte Synthese der letzteren anzunehmen wäre:



In letzter Linie würde es sich also doch um eine direkte Synthese handeln. Analog würden sich auch die Metathesen als Folge von Zersetzung und Vereinigung darbieten.

In gewissem Sinne chemische Vorgänge sind die nach unseren Molekularanschauungen im und am Molekül erfolgenden Um- bzw. Anlagerungen bei chemischen Verbindungen und Grundstoffen. Bei den Kohlenstoffverbindungen haben wir sehr häufig Fälle, bei denen ein Stoff durch bestimmte Einflüsse, ohne Eintritt neuer Elemente, ganz andere Eigenschaften erhält. Ein klassisches Beispiel hierfür ist das Ammoniumcyanat, das Ammoniumsalz der Cyansäure NCOH , das man

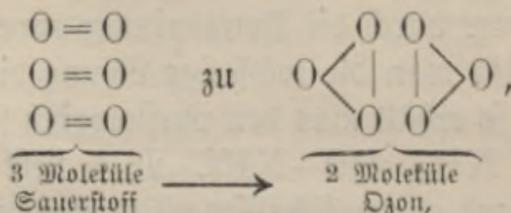
durch Einwirkung von Zyansäuredämpfen auf trockenes Ammoniakgas als weißes kristallinisches Pulver erhält. Es hat die Formel $\text{NCO}(\text{NH}_4)$, da der Wasserstoff der Zyansäure durch die Ammoniumgruppe (NH_4) ersetzt ist. Läßt man die wässerige Lösung dieses Salzes verdunsten, so erhält man den physiologisch so wichtigen Harnstoff $\text{NH}_2\text{—CO—NH}_2$. Man sieht sofort, daß die Anzahl und prozentische Quantität der konstituierenden Elemente sowie die „Molekulargröße“ keineswegs geändert sind. Diesen Vorgang nennt man isomere Umlagerung im engeren Sinne oder Metamerie:



Friedrich Wöhler beobachtete im Jahre 1828 zuerst diese Umlagerung. Er erbrachte damit den Beweis, daß zwischen den Stoffen der unorganischen und organischen Natur kein prinzipieller Unterschied besteht, daß die Annahme einer „vis vitalis“ hinfällig ist. Das Ammoniumcyanat bzw. Zyansäure und Ammoniak kann man durch stufenweise Synthese darstellen, so daß der Harnstoff in letzter Linie aus den Grundstoffen Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff „aufgebaut“ ist. Lediglich die „Verkettung“ der Atome jener Grundstoffe in verschiedener Anordnung bedingt die Existenz der beiden „Isomeren“ Ammoniumcyanat und Harnstoff.

Findet die Änderung der Verkettung von Atomen bei chemischen Grundstoffen innerhalb eines Moleküles statt, so heißt dies eine allotrope Umlagerung. Aus Sauerstoff kann man durch dunkle elek-

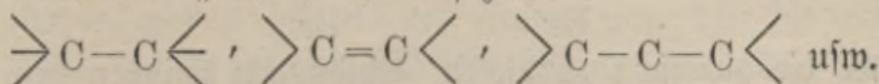
trische Entladungen (s. Büch. d. Naturw. Bd. 8. S. 88 f.) Ozon erzeugen. Wir stellen uns vor, daß sich etwa 3 Moleküle Sauerstoff



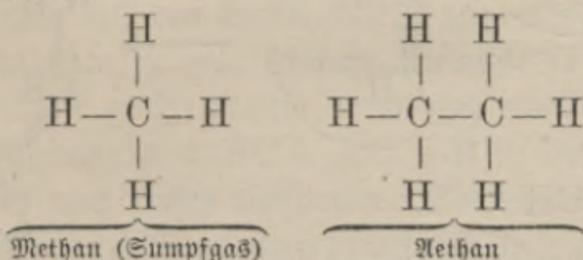
zwei Molekeln Ozon, umlagern. Hier haben wir ein Beispiel für die Isomerie im weiteren Sinne oder für die Polymerie, da die „Molekulargröße“, d. h. die Anzahl der Atome in der Molekel, geändert ist.

Erfolgten die beiden eben angeführten Beispiele innerhalb der Molekel, ohne Eintritt anderer Atomkomplexe, so haben wir in der organischen Chemie Gelegenheit zu beobachten, daß ebenso, ohne Zutritt fremder Molekeln, neue Molekelkomplexe teils unter, teils ohne Austritt von Atomgruppen sich anlagern. Wenn wir z. B. Acetylen, das bekannte Leuchtgas, durch glühende Röhren leiten, so erhalten wir Benzol. Man bezeichnet diesen Vorgang als Kondensation. Aus der Gleichung können wir ersehen, daß sich weder die Anzahl noch das relative Verhältnis der Grundstoffe zu einander geändert haben. Lediglich die Molekulargröße hat eine Steigerung erfahren. Acetylen ist eine sog. ungesättigte Verbindung, d. h. sie addiert leicht noch Chlor oder Brom usw. Wir verstehen das, wenn wir berücksichtigen, daß Kohlenstoff ein „vierwertiges“ Element ist (abgesehen von der „Zweiwertigkeit“ im Kohlenoxyd), d. h. 12 Gewichtsteile Kohlen-

stoff (Atomgewicht) vermögen 4 Gewichtsteile Wasserstoff zu binden. Das Element Kohlenstoff ist ferner dadurch ausgezeichnet, daß seine Atome sich untereinander „binden“ können, z. B.

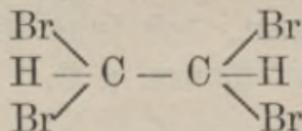


und zwar mit einer oder mehreren „Bindungen“ untereinander. Sind die Kohlenstoffatombindungen untereinander mehrfach, so können natürlich nicht alle Bindungen oder „Valenzen“ zur Aufnahme anderer Atome von Elementen in Aktion treten. Die Verbindung CH_4 , das Sumpfgas, ist in diesem Sinne gesättigt, ebenso C_2H_6 oder $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$ Methan usw., die wir uns so darstellen können:



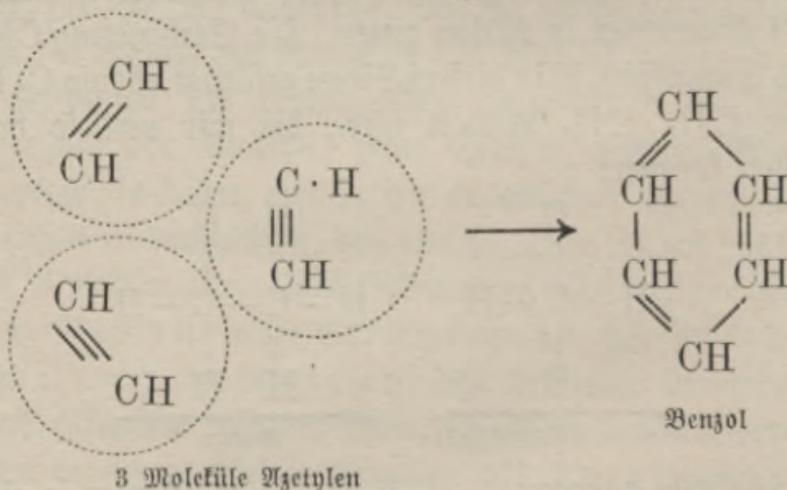
Haben wir dagegen: $-\text{C}\equiv\text{C}-$, so ist nur je eine Valenz der beiden Kohlenstoffatome nach außen hin befähigt ohne weiteres z. B. ein Atom H zu binden, da drei von den vier zur gegenseitigen Bindung der beiden Kohlenstoffatome verbraucht sind. Durch gewisse Mittel, z. B. Bromeinwirkung, vermögen wir aber auch die drei „inneren“ Valenzen für die Außenbindung zu befähigen, d. h. das Brom wird einfach addiert. Das Schema $-\text{C}\equiv\text{C}-$ gibt die Formel des Acetylen sehr anschaulich, wenn wir die freien Bindungen mit

Wasserstoff absättigen $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$; lassen wir in bestimmter Weise hierauf Brom einwirken, so erhalten wir:



wo die gleichsam „nutzlosen“ Bindungen zwischen den beiden Kohlenstoffatomen wieder „verwertet“ sind.

Das Acetylen gibt nun, wie erwähnt, beim Durchleiten durch glühende Röhren Benzol. Es „kondensieren“ sich 3 Moleküle in folgender Weise:



Wir erhalten damit eine sog. zyklische Verbindung, d. h. die Bindung der Kohlenstoffatome ist „ringsförmig“, im Gegensatz zu der „kettenförmigen“, welche die Kette nicht in sich geschlossen, sondern beiderseits offen hat.

Der „Kondensation“ sehr nahe steht die „Polymerisation“ der organischen Verbindungen. Sie beruht auf dem Zusammentreten mehrerer gleichartiger Moleküle einer Kohlenstoffverbindung zu einem komplizierteren Molekül, wobei im Gegensatz zu den „kon-

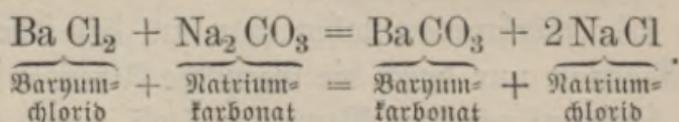
denfierten“ Molekülen hier das ursprüngliche Molekül leicht wieder abgespalten werden kann.*)

Nachdem wir im Vorhergehenden einen Überblick über die Arten der chemischen Vorgänge gewonnen haben, wollen wir uns den Fragen zuwenden, die uns über den Verlauf und die Geschwindigkeit der stofflichen Umwandlungen Auskunft geben sollen. Von welchen Faktoren hängt der Eintritt einer chemischen Umsetzung ab; vollzieht sich dieselbe vollständig und kann man die Geschwindigkeit ihres Verlaufes willkürlich erhöhen oder verringern?

Im 18. Jahrhundert nahm man an, daß jede chemische Reaktion nur durch die spezifische Affinität jedes Stoffes bestimmt würde. Wenn ein Stoff A aus einer Verbindung BC den Bestandteil B zu verdrängen vermöge, so habe A eine größere Affinität zu C als B. Die Reaktion müßte darum notwendigerweise sich nach der Gleichung: $A + BC = AC + B$ in der Richtung von links nach rechts vollziehen. Der schwedische Chemiker Torbern Bergman erweiterte diese Vorstellung durch Berücksichtigung der Temperaturverhältnisse. Die chemischen Vorgänge würden außer durch die stoffliche Natur auch durch die mitspielenden Wärmehalte beeinflusst. Bergman mußte ferner von seinen „chemischen Kräften“ annehmen, daß sie so lange wirken, als

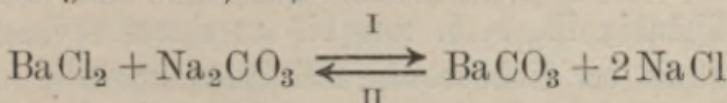
*) Bei den Kohlenstoffverbindungen haben wir eine Reihe von Atomgruppen, die als ganze Komplexe, ähnlich wie Elementatome in andere Verbindungen überführbar sind usw. Solche C-haltige Atomgruppen wie (CH_3) , (CN) usw. nennt man Radikale.

noch etwas von den umwandlungsfähigen Stoffen vorhanden ist, mit anderen Worten, daß die chemischen Vorgänge alle vollständig nach der einen oder anderen Richtung erfolgen. Nach dieser Auffassung erschienen umkehrbare, sog. reversible Reaktionen ausgeschlossen, bei denen die nach einer Richtung der Gleichung vollständig verlaufenen Umwandlungen in umgekehrter Folge vollzogen werden können. Versetzen wir z. B. Baryumchlorid mit Soda-(Natriumcarbonat-)lösung, so „fällt“ das schwerlösliche kohlensaure Baryum (Baryumcarbonat) aus:



Den weißen „Niederschlag“ von kohlensaurem Baryum können wir durch noch so lang anhaltendes Kochen mit reinem Wasser, Soda- oder Kochsalzlösung nicht in Lösung bringen. Das Baryumcarbonat bleibt unverändert. Erhitzen wir jedoch das Salz mit konzentrierter Kochsalzlösung, „dekantieren“ die dem Niederschlage überstehende Flüssigkeit ab und gießen wieder konzentrierte NaCl-Lösung auf, so werden wir bei genügend oft wiederholter Behandlung des Niederschlages auf solche Weise schließlich eine Lösung desselben erzielen können. Wir haben durch die Operation nichts anderes erreicht, als daß der obige Vorgang einfach nach rückwärts gegangen ist: $\text{Ba CO}_3 + 2 \text{Na Cl} = \text{Ba Cl}_2 + \text{Na}_2 \text{CO}_3$ und zwar durch Anwendung zweier „Kniffe“. Um nämlich die außerordentlich leicht verlaufende Reaktion in der ersteren Richtung hintanzuhalten, haben wir 1) einen

starken Überschuß der Komponente NaCl angewandt und 2) das „Fällungsmittel“ Na_2CO_3 durch Abgießen immer wieder entfernt. Da nun BaCl_2 und Na_2CO_3 im Wasser leicht lösliche Stoffe sind, so ging der schwerlösliche Bariumkarbonat-Niederschlag allmählich wieder in Lösung. Durch diesen Versuch wird nun als erwiesen gelten können, daß je nach den Versuchsbedingungen die Reaktion $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{BaCO}_3 + 2\text{NaCl}$ sowohl von links nach rechts als in umgekehrter Richtung durchführbar ist. Nur verläuft sie in der Richtung links \rightarrow rechts ohne nennenswerten Überschuß der Komponente Na_2CO_3 momentan und vollständig, während die umgekehrte Reihenfolge erst durch Anwendung eines sehr großen Überschusses von NaCl in verhältnismäßig sehr langer Zeit zu erreichen ist. Angenommen, daß die Reaktion:



in der Richtung II, bei Anwendung molekular berechneter Mengen, gegenüber der Hauptreaktion I nur in einem Betrage von $\frac{1}{1000}$ stattfindet, so würde die Möglichkeit für sein Vorwalten 1000mal größer sein, wenn wir bei Beibehaltung des Flüssigkeitsvolumens die 1000fache Menge von NaCl zur Einwirkung auf BaCO_3 bringen würden. Die Anwendung solch großer Mengen oder Konzentrationen ist natürlich äußerst unbequem. Man wendet darum zur Unterstützung dieses Vorganges überall dort, wo es möglich ist, den zweiten erwähnten Kunstgriff an, indem durch Wegschaffen (Defantation) des einen Umwandlungsproduktes (Na_2CO_3)

dem anderen (BaCl_2) die Möglichkeit genommen wird, wieder rückwärts (in BaCO_3) umgewandelt zu werden.

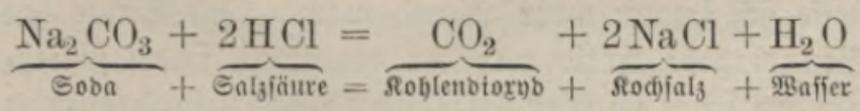
Die Fällung des BaCl_2 mittels Na_2CO_3 ist eine vollständige, d. h. wir können in der Flüssigkeit nichts davon nachweisen, wenn wir nur genügend Sodaauflösung hinzugefügt haben. Es muß nach den obigen Darlegungen einleuchtend sein, daß der Reaktionsverlauf nur darum ein vollständiger ist, weil durch die Ausfällung und die Schwerlöslichkeit des Niederschlages ein umgekehrter Vorgang d. h. Rückbildung der Ausgangsstoffe unmöglich ist. Es ist eine allgemein zu beobachtende Tatsache, daß die vollständig verlaufenden Vorgänge die Entfernung des Umwandlungsproduktes aus dem Reaktionsbereich in irgendeiner Weise (durch Fällung, Entweichen als Gas usw.) zur Bedingung haben, und daß im anderen Falle jeder chemische Prozeß unvollständig ist, d. h. nur bis zu einem bestimmten Verhältnis der Endprodukte und Ausgangsstoffe führt.

Als man zu Beginn des 19. Jahrhunderts fand, daß die unvollständig verlaufenden Vorgänge viel häufiger sind, als man angenommen, mußte die Bergmannsche Lehre in dieser Hinsicht erweitert werden. Der große französische Naturforscher und Chemiker G. L. Berthollet entwickelte eine Theorie, die in dem Grundgedanken gipfelte, daß auf den Verlauf eines chemischen Vorganges nicht nur die Beschaffenheit der Stoffe und die Temperatur einen Einfluß ausübe, sondern daß auch die bei der Reaktion vorhandenen relativen Mengen der beteiligten Stoffe von wesentlicher Bedeutung wären. Ein chemischer Vorgang könne daher

in einer Richtung nur bis zu einem gewissen Punkte vor sich gehen, bei dem eben die Masse der Umwandlungsprodukte sich derart anhäufe, daß die Neigung zur Rückbildung der ursprünglichen Stoffe ebenso groß geworden sei, wie zur Fortsetzung des Prozesses in der bereits genommenen Richtung. Es träte, mit anderen Worten ausgedrückt, ein „Gleichgewichtszustand“ ein.

Daß trotzdem viele Reaktionen innerhalb der Meßbarkeit vollständig verliefen, lasse sich darauf zurückführen, daß die Anhäufung der Produkte irgendwie verhindert werde. Wenn z. B. Lösungen von Natriumsulfat und Baryumchlorid gemischt werden, so träte ein Gleichgewichtszustand ein (nach unserer heutigen Schreibweise: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 + 2\text{NaCl}$).

Da aber das ausgeschiedene BaSO_4 unter den vorhandenen Umständen praktisch unlöslich sei, so werde es in dem Maße seiner Bildung nach und nach ausgeschieden, so daß der Prozeß schließlich in der Richtung von links nach rechts vollständig verlaufe. Mische man ferner Lösungen von Natriumcarbonat und Salzsäure, so stelle der Verlauf (nach unserer heutigen Schreibweise):



eigentlich einen Gleichgewichtszustand dar, der durch Entweichen der gebildeten Kohlensäure wieder gestört werde, so daß auch hier der Prozeß in der einen Richtung vollständig verlaufe.

Die angedeuteten Grundsätze Berthollets konnten jedoch keinen Aufschluß darüber geben, wie sich die Verhältnisse gestalten würden, wenn weder ein unlösliches noch ein flüchtiges Reaktionsprodukt gebildet wird, wie dies z. B. bei der Mischung verdünnter Lösungen von Natriumsulfat und Kaliumnitrat der Fall ist. Diese Frage wurde erst diskutabel, als Berthollets Ideen durch Guldberg und Waage im Jahre 1867 eine prinzipielle Erweiterung erfuhren, wonach die chemische Wirkung nicht von der absoluten Masse der reagierenden Stoffe, vielmehr von der Konzentration oder der sog. „aktiven Masse“, d. i. von der Stoffmenge in der Volumeinheit abhängig ist.

Nach diesem sog. „Massenwirkungsgesetz“ wächst die Tendenz der stofflichen Umwandlung proportional mit der Konzentration. Dieses Bestreben wird darum bei einem chemischen Vorgange mit der Reaktionsdauer immer geringer werden, da die Ausgangsstoffe und ihre Konzentrationen naturgemäß sich immer mehr vermindern. Zum Schlusse wird das Umwandlungsbestreben völlig außer Kraft treten, da die Umwandlungsprodukte nun ihrerseits eine derartige Konzentration aufweisen, daß das Bestreben zur Rückverwandlung in die Ausgangsstoffe sich immer mehr geltend macht. Im Sinne des Grundsatzes: *Actio par est reactioni*, findet schließlich ein scheinbarer Stillstand des ursprünglich in einer Richtung verlaufenden chemischen Vorganges statt, ehe sein vollständiger Verlauf sich vollziehen konnte, mit anderen Worten, es stellt sich ein Gleichgewicht ein. Theoretisch genommen, können die chemischen Vor-

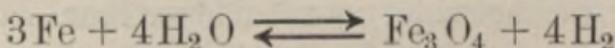
gänge alle nur unvollkommen, d. h. nur bis zu einem bestimmten Gleichgewichte verlaufen. Sowie die Umwandlungsprodukte mit den Ausgangsstoffen chemisch reagieren können (wenn also z. B. alles gelöst bleibt), ist dieser Gleichgewichtszustand nachweisbar. Man kann sich vorstellen, daß dieses statische Gleichgewicht sich als Folge von zwei einander entgegengesetzten dynamischen Vorgängen darbietet, indem die stoffliche Umwandlung in der einen Richtung mit derselben Geschwindigkeit stattfindet wie in der anderen. Ein Gleichgewichtszustand ist also als der Reaktionspunkt zu bezeichnen, an dem die Umwandlungs- oder Reaktionsgeschwindigkeit nach der einen Richtung ebenso groß ist wie nach der anderen oder, anders ausgedrückt, an dem diese auf beiden Seiten des chemischen Systems, Gebildes (d. h. der an der Reaktion beteiligten Anzahl von Stoffen) gleich groß geworden ist.

Als Konsequenz dieser Anschauung muß sich auch ergeben, daß bei allen chemischen Vorgängen, die zu einem Gleichgewichtszustande führen, solcher auch völlig unabhängig davon erreicht wird, gleichgültig ob die Reaktion bei den Anfangsstoffen oder aber bei den Endprodukten ihren Anfang nimmt. Wenn man z. B. feinverteiltes Eisenpulver und Wasserdampf in geschlossenen Gefäßen aufeinander zur Einwirkung bringt, so vollzieht sich wohl die Reaktion:



der Hauptsache nach in der Wärme, daneben hinter-

bleiben aber stets noch Eisen und Wasser, in einem durch die Temperatur bestimmten Verhältnis zum Umwandlungsprodukt. Es stellt sich der Vorgang als Gleichgewicht dar, zwischen:



das ebenso erhalten werden kann, wenn man umgekehrt, bei denselben Temperaturverhältnissen auf Eisenoryduloryd Wasserstoffgas zur Einwirkung gelangen läßt.

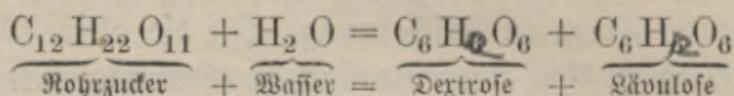
Diese Vorgänge sind es, welche wir umkehrbare oder reversible Reaktionen nennen, da sie zu demselben Gleichgewichtszustande führen, gleichviel ob wir von den Ausgangsstoffen oder aber von den Umwandlungsprodukten ausgehen. Nicht umkehrbar sind einzig und allein bloß die vollständig verlaufenden Reaktionen, d. h. die Vorgänge, bei denen die Umwandlungsprodukte aus der Wirkungssphäre der in Reaktion befindlichen Stoffe ausgeschieden werden. Läßt man z. B. den in geschlossenen Gefäßen reversibel verlaufenden Vorgang: Eisen + Wasserdampf derart vor sich gehen, daß der als Reaktionsprodukt entstehende Wasserstoff entweichen kann, so wird das sonst eintretende Gleichgewicht gestört. Zur Wiederherstellung desselben muß sich Wasserstoff nachentwickeln. Dieses Spiel wiederholt sich, bis das Eisen völlig in Eisenoryduloryd umgewandelt ist, bis sich also metallisches Eisen nicht mehr vorfindet. Läßt man umgekehrt auf Eisenoryduloryd in der Hitze Wasserstoff einwirken, d. h. reduziert man jenes Oryd des Eisens, so entfernt sich das Reaktionsprodukt Wasserdampf fortwährend aus dem Reaktionsbereich, dasselbe wird fort-

während nachgebildet, um das Gleichgewicht zu wahren, so daß schließlich auf solche Weise metallisches Eisen resultiert.

Das Massenwirkungsgesetz tritt bei jedem umkehrbaren Prozeß von der durch $A + B = A_1 + B_1$ darstellbaren Form in Erscheinung. Ist die aktive Masse von A, d. h. ihre Konzentration in Grammmolekülen in 1 Liter ausgedrückt, a, die von B aber b, und bezeichnet man mit k eine von der Natur der reagierenden Stoffe, von der Temperatur usw. abhängige Konstante, so wird die Geschwindigkeit der Umsetzung in der Richtung von links nach rechts durch die Gleichung: $k \cdot a \cdot b$, und die in der umgekehrten Reihenfolge durch den Ausdruck: $k_1 \cdot a_1 \cdot b_1$ dargestellt. Bei Vorhandensein von Gleichgewicht wird der Prozeß in beiden Richtungen gleich schnell und entgegengesetzt verlaufen, wodurch sich die Gleichung ergibt: $k \cdot a \cdot b = k_1 \cdot a_1 \cdot b_1$ oder $k_1/k = ab/a_1 b_1$. Bezeichnen wir den Quotienten $\frac{k_1}{k}$ mit K, so haben wir $K = ab/a_1 b_1$, womit ausgedrückt wird, daß beim Gleichbleiben der Temperatur während des Reaktionsverlaufes der Quotient aus dem Produkt der Ausgangsstoffe und dem der Reaktionsstoffe einen konstanten Wert besitzt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit oder die „chemische Geschwindigkeit“ ist das Verhältnis der umgewandelten Stoffmenge zu der dazu gehörigen Zeit. Nach dem Massenwirkungsgesetz kann die Geschwindigkeit der Umsetzung nicht konstant sein. Sie muß vielmehr beständig abnehmen, in demselben Maße näm-

lich, als sich die Umwandlungsprodukte anhäufen. Haben wir einen einzigen Stoff, der sich in zwei verschiedene Stoffe spaltet, z. B. Rohrzucker, der durch Einfluß freier Mineralsäuren in Dextrose und Lävinlose zerfällt:



so können wir folgende Überlegungen anstellen. Nehmen wir an, daß in der Zeiteinheit sich immer ein Zehntel des jeweilig noch vorhandenen ursprünglichen Stoffes umwandelt. Es werden dann nach Verlauf der Zeiten 1, 2, 3 usw. die Umwandlungen sich darstellen:

Zeit	Noch vorhandene Menge des ursprüngl. Stoffes	Umgewandelte Mengen
0—1	1,000	0,100
1—2	0,900	0,090
2—3	0,810	0,081
3—4	0,729	0,073
4—5	0,656	0,066 usw.

Man erkennt ohne weiteres aus dieser tabellarischen Übersicht, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht konstant sein kann. Aus der mathematischen Formulierung des Massenwirkungsgesetzes ergibt sich eine Gleichung für den Zusammenhang der Anfangs- und jeweiligen Konzentrationen des ursprünglichen Stoffes C_0 und C , der Zeit t und der Geschwindigkeitskonstante k (d. i. der Bruchteil der ursprünglichen Menge des Stoffes, welcher in der Zeiteinheit umgewandelt werden würde, wenn die ursprüngliche Reaktionsgeschwindigkeit wäh-

rend des als Einheit gewählten Zeitintervalls konstant bliebe): $\ln C_0 - \ln C = k \mathcal{J}$. Setzt man statt „ln“, d. i. statt des natürlichen Logarithmus den dekadischen,^{*)} so stellt sich die Gleichung dar:

$$\log C_0 - \log C = 0,4343 k \mathcal{J}.$$

Die Richtigkeit der Formel läßt sich an einem chemischen Vorgange zeigen, den schon Wilhelmy 1850 messend verfolgt hatte. Bei der oben angedeuteten Gleichung der Umsetzung von Rohrzucker in Dextrose und Lävulose haben wir die Möglichkeit, die tatsächlich erfolgende Umwandlung experimentell zu beobachten. Eine Lösung von Rohrzucker in Wasser hat die Eigenschaft, die Schwingungsrichtung des durch Quarzplatten in bestimmter Weise hindurchtretenden, polarisierten Lichtes zu „drehen“, d. h. zirkular zu polarisieren. (Vergl. Geigel, Licht und Farbe. Büch. d. Naturw. Bd. 5, den Abschnitt über Polarisation des Lichtes S. 140—168). Die Drehungsrich-

*) Bekanntlich ist der Logarithmus einer Zahl a diejenige Zahl x , die mit der Basis b potenziert, die Zahl a als Potenz ergibt: $b^x = a$; $x = \log a(b)$. Wenn als Basis b die Zahl 10 gesetzt wird, so erhalten wir dekadische oder Briggs'sche Logarithmen. Hat die Basis b den irrationalen Wert 2,7182818, der mit e bezeichnet wird, so spricht man von natürlichen Logarithmen. Die Logarithmen jedes Basissystems sind den natürlichen proportional, also in diese umrechenbar. Eine Umrechnung im entgegengesetzten Sinne ist ebenso ausführbar. Der Proportionalitätsfaktor heißt der Modul M des betreffenden Systems. Für Umrechnung der natürlichen in dekadische Logarithmen ist $M = 0,4342945$, umgekehrt zur Umwandlung dekadischer in natürliche $\frac{1}{M} = 2,3025851$.

tung erfolgt nach rechts. Die Größe der Drehung ist dem Zuckergehalt proportional. Durch Zusatz von freier Mineralsäure spaltet sich der Rohrzucker — wie erwähnt — in seine Komponenten Dextrose (Traubenzucker, Glukose) und Lävulose (Fruchtzucker, Fruktose). Das Gemenge dieser beiden Zuckerarten heißt Invertzucker. Dextrose ist rechtsdrehend, Lävulose linksdrehend. Ein Gemenge gleicher Teile dieser Zuckerarten ist jedoch linksdrehend, da die Lävulose stärker nach links als die Dextrose nach rechts dreht. Entsteht nun aus dem Rohrzucker Invertzucker, so wird das ursprüngliche, nach rechts gerichtete Drehungsvermögen nach links umgekehrt, invertiert, woher die Bezeichnung Invertzucker herrührt. Bei dem Vorgange der Inversion erleidet die freie Mineralsäure keine Änderung ihrer Natur oder Menge nach, sie bleibt völlig intakt. Sie bewirkt bloß, daß die Elemente des Wassers von dem Rohrzuckermolekül aufgenommen werden können, um gleiche Zerfallmolekeln von Dextrose und Lävulose zu geben. Der ganze Vorgang spielt sich in einem großen Quantum wässriger Flüssigkeit ab, so daß die zur Inversion erforderliche Wassermenge im Verhältnis zu jener Menge kaum in Rechnung zu ziehen ist. Sowohl die freie Säure als auch die Wassermenge sind bei dem Inversionsvorgange als konstant zu betrachten, so daß die Vorbedingungen für die experimentelle Prüfung der obigen Gleichung gegeben sind.

Wilhelmy machte bei seinen Untersuchungen von dieser Methode der Drehung der Polarisationsebene Gebrauch, die ja in jedem Augenblicke gestattet, die

Menge der ursprünglichen und der umgewandelten Stoffe ohne weitere chemische Analyse sofort zu bestimmen. Seine Messungen ergaben z. B. folgende Resultate:

n (Mi- nuten)	Abgelesener Winkel am Polarisations- apparate	Kon- zentration	$\log C_0 - \log C$	0,4343 k
0	+ 46,75 ⁰	65,45	—	—
15	(rechts) 43,75	62,45	0,0204	0,00136
30	41,00	59,70	0,0399	0,00133
45	38,25	56,95	0,0605	0,00134
60	35,75	54,45	0,0799	0,00133
75	33,25	51,95	0,1003	0,00134
90	30,75	49,45	0,1217	0,00135
105	28,25	46,95	0,1441	0,00137
120	26,00	44,70	0,1655	0,00137
∞	(links) - 18,70	—	—	—

Im Mittel ist hier der Wert für

$$0,4343 k = 0,00135 \text{ und für } k = 0,00310.$$

Man sieht, daß die ursprüngliche Rohrzuckerlösung eine Drehung von 46,75⁰ (° des Polarisationsapparates) im Sinne von + oder rechts zeigte. Nach vollständiger Inversion in Dextrose und Lävulose war die Drehung - oder links 18,70⁰. Die Drehung ist der Zuckermenge proportional. Um die wirkliche ursprüngliche Konzentration zu bekommen, müssen wir also die beiden Drehungswinkel 46,75 und 18,70 einfach addieren, wodurch wir den Wert für C_0 mit 65,45 erhalten. Nach 15 Minuten beträgt die Drehung nunmehr nur + 43,75, die Konzentration ist darum in diesem Augenblicke $C = 43,75 + 18,70 = 62,45$. Logarithmiert man

die beiden Zahlen für C_0 und C und bildet man die Differenz, so erhält man den Wert 0,0204. Dividieren wir die obige (S. 33) Gleichung:

$$\frac{\log C_0 - \log C}{\mathcal{I}} = 0,4343 k$$

mit \mathcal{I} , hier 15 Minuten, so erhalten wir den Wert 0,000136 für den Ausdruck $0,4343 k$. Man sieht, daß dieser Wert fast konstant ist. Die vorhandenen Abweichungen sind nur auf die unvermeidlichen Versuchsfehler zurückzuführen.

Die aus der Formel berechneten Werte stimmen mit den durch Wilhelmy gefundenen Zahlen sehr annähernd überein, ein Beweis für die Richtigkeit der Gleichung. Man kann aus derselben einige interessante theoretische Schlußfolgerungen ziehen. Eine Reaktion kann eigentlich nie zu Ende kommen. Für jeden noch so großen Wert von \mathcal{I} , d. h. wenn die Reaktion auch noch so lange Zeit dauert, hat der Ausdruck $\log C_0 - \log C$ doch immer noch einen endlichen Wert, was nichts anderes bedeutet, als daß noch ursprünglicher, nicht umgewandelter Stoff vorhanden ist. Erst wenn $\mathcal{I} = \infty$, d. h. bei unendlich langer Zeitdauer, wird auch $\log C_0 - \log C = \infty$ oder $C = 0$, d. h. die Reaktion ist vollständig verlaufen. Versucht man diese theoretischen Konsequenzen aus der Formel experimentell zu prüfen, so wird man ohne weiteres finden, daß dies durch die Unzulänglichkeit unserer experimentellen Hilfsmittel a priori ausgeschlossen ist. Wenn die Konzentration C unter eine bestimmte Grenze gefallen ist, kann man sie experimentell

auch nicht weiter messen. Sie unterscheidet sich dann auch nicht mehr von der Null, d. h. praktisch gesprochen, die Reaktion ist für unsere Messungen vollständig verlaufen. Man muß bedenken, daß man im allgemeinen nicht mehr als ein Tausendstel der ursprünglichen Menge des Stoffes experimentell feststellen kann. Was darunter ist, läßt sich auf diesem Wege nicht mehr nachweisen.

Die obige Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt nur für den Fall, daß nur ein Stoff umgewandelt wird, d. h. wenn nur ein solcher seine Konzentration ändert. Wenn zwei Stoffe gleichzeitig ihre Konzentration ändern, so herrscht eine andere Beziehung. Bei der Annahme, daß die Wirkung der Stoffe der Konzentration eines jeden derselben einzeln proportional ist, so ist dieselbe dem Produkte der beiden Konzentrationen gleichzusetzen. Wie für diese sog. Vorgänge zweiter Ordnung, gelten auch ähnliche Beziehungen für die Fälle, wo mehr als zwei Stoffe aufeinander wirken, also für die Vorgänge dritter und vierter Ordnung. Die letzteren sind jedoch äußerst selten.

Die entwickelten Gleichungen und Anschauungen über die Reaktionsgeschwindigkeit sind alle mit einem prinzipiellen Fehler behaftet. Es ist hierbei stillschweigend vorausgesetzt worden, daß diese Vorgänge, deren Ablauf in der Zeit jene Gleichungen darstellen, vollständig nach einer Richtung zu Ende gehen, ohne daß die Umwandlungsprodukte ihrerseits nach rückwärts die Ausgangsstoffe zu bilden bestrebt wären.

Wir haben bei dem Massenwirkungsgesetze die prinzipielle Möglichkeit in allen Fällen finden müssen, daß jeder Vorgang reversibel sein kann. Auch bei dem von Wilhelmy geprüften Vorgange der Inversion von Rohrzucker in Trauben- und Fruchtzucker, unter dem Einflusse freier Säure, haben wir die Möglichkeit ins Auge zu fassen, daß der entgegengesetzte Vorgang sich abspielen könnte. Es ist darnach nicht ausgeschlossen, daß eine Lösung von Dextrose und Lävulose nach Zusatz von etwas freier Säure eine, wenn auch geringe Menge von Rohrzucker zurückbildet. Wenn wir diese möglicherweise gebildete Rohrzuckermenge nun tatsächlich nicht nachzuweisen vermögen, so liegt dies wiederum daran, daß wir mit unseren Meßhilfsmitteln diese Quantität des Rohrzuckers nicht mehr bestimmen können. Die Quantitäten, um deren Messung es sich hier handeln würde oder besser tatsächlich handelt, sind derart gering, daß ihr Nachweis als unter der experimentellen Fehlergrenze überhaupt liegend a priori unmöglich ist. Aus diesem Grunde sind die hierher gehörigen Gleichungen auch unter Fortfall der Annahme umkehrbarer Reaktionen mit der Erfahrung übereinstimmend zu nennen. Treten jedoch Vorgänge auf, bei denen die umgekehrte Reaktion erhebliche und meßbare Beträge annimmt, so dürfen sie nun nicht mehr vernachlässigt werden, da bedeutende Fehler entstehen können. In solchen Fällen geht man von dem Principe der Koexistenz aus, d. h. man nimmt an, daß die beiden im entgegengesetzten Sinne verlaufenden Reaktionen nebeneinander im Sinne des Massenwirkungsgesetzes verlaufen,

derart, als fände jede allein statt, ohne daß eine andere gegenseitige Beeinflussung sich bemerkbar machen könnte als die durch die Veränderung der Konzentration. Die wirklich stattfindende Konzentrationsänderung ergibt sich dann nach dieser Annahme als der Unterschied der beiden einzelnen Änderungen, da durch den einen Vorgang der Stoff gebildet, durch den anderen aber wieder zerstört wird. Die mathematische Formulierung dieser Zusammenhänge für den einfachen Fall, wie für zwei entgegengesetzt verlaufende Vorgänge zweiter Ordnung, soll hier nicht gegeben werden. Es genüge zu wissen, daß die auf Grund des Koexistenzprinzipes aufgestellten verwickelten Gleichungen bei der Prüfung, mit der Erfahrung Übereinstimmung zeigen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit, die wir von der stofflichen Natur der betreffenden Substanzen und von der Konzentration derselben abhängig gefunden haben, unterliegt noch anderen wesentlichen Einflüssen. Zunächst hat die Temperatur einen sehr großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, und zwar in dem Sinne, daß die Geschwindigkeit mit steigender Temperatur sehr schnell zunimmt. Es herrscht hierbei die größte Veränderlichkeit, indem sich der Wert bei einer Temperaturerhöhung von zirka 10° rundweg verdoppelt. Bedenkt man, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit etwa nach Art einer Exponentialfunktion weiter bei 20° vervierfacht, bei 30° verachtfacht, so kann man ungefähr ermessen, welche Steigerung die Reaktionsgeschwindigkeit erfahren muß, wenn man das System der reagierenden Stoffe auf eine Temperatur von 100° bringt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit steigert sich hierbei um etwa das tausendfache! Erniedrigt man umgekehrt die Temperatur, so bleiben z. B. die am heftigsten verlaufenden chemischen Reaktionen ganz einfach aus. Dies zeigten schon 1845 zwei Genfer Forscher F. M. Donny und J. B. Mareska. Im Jahre 1893 bewies dann der Genfer Forscher Raoul Pictet durch eingehende Untersuchungen, daß in der Regel kein chemischer Prozeß unter -125° erfolgt. Die sonst so leichte und vollständige Ausfällung der Silbersalze durch Salzsäure — es bildet sich das käsige Silberchlorid AgCl — erfolgt bei -90° nicht mehr. Bei -110° wird blaues Lackmuspapier von Säuren nicht mehr gerötet, was bei gewöhnlicher Temperatur sonst in empfindlichster Weise erfolgt. Ferner zeigte Pictet, daß Natriummetall, das bei gewöhnlicher Temperatur auf Alkohol ziemlich heftig einwirkt, bei -80° ruhig darauf schwimmt, ohne daß irgendwelche Reaktion zu beobachten wäre. Ja sogar konzentrierte Salzsäure und Natriummetall reagieren fast gar nicht miteinander oder so doch nur sehr langsam, wenn das Reaktionsgemisch sehr stark abgekühlt wird.

Ist der Einfluß des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit fast zu vernachlässigen, so spielt die Änderung des Lösungsmittels eine wesentlichere Rolle. Zunächst ist daran zu erinnern, daß mit wenigen Ausnahmen der Grundsatz: „Corpora non agunt nisi soluta“ zu Recht besteht. Reaktionen vollziehen sich in Lösung wohl am besten. Die mechanische Berührung ist auf diese Weise am leichtesten erzielt und

am innigsten bewerkstelligt. Unter gleichen Temperatur- und Konzentrationsbedingungen spielt nun die Natur des Lösungsmittels, innerhalb dessen gegebene Substanzen, in gegenseitiger Beeinflussung, Umwandlungen erleiden, eine große Rolle. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann je nach dem Medium, in dem sich die Reaktion abspielt, innerhalb weiter Grenzen variieren. Dieselben Stoffe, die in einem Lösungsmittel stürmisch aufeinander einwirken, können in einem anderen sich praktisch indifferent verhalten, d. h. die Reaktion kann außerordentlich lange Zeit in Anspruch nehmen, bevor sie augenscheinlich wird.

Außer diesen angeführten Faktoren haben wir in den sog. Katalysatoren wesentliche Beeinflussung einer chemischen Reaktion zu erblicken. Wie in dem oben angeführten Beispiel der Inversion von Rohrzucker, in Dextrose und Lävulose, unter dem Einfluß von sehr wenig freier Mineralsäure, die letztere qualitativ und quantitativ nach Ablauf der Reaktion in dem Systeme unverändert verblieb, so haben wir allgemein zahlreiche Stoffe, deren Zusatz bereits in sehr geringen Quantitäten die Geschwindigkeit einer sonst außerordentlich langsam verlaufenden Reaktion wesentlich ändert. Wenn wir diese Stoffe in der Mehrzahl der beobachteten Fälle nach Ablauf eines Vorganges in praktisch unveränderter Menge in dem Reaktionsgebiete wiederfinden, so ist es nicht ausgeschlossen, daß die Beteiligung dieser Katalysatoren an der Reaktion wenn auch nur eine vorübergehende, so doch eine wahrscheinliche ist. Es wäre denkbar, daß sich zwischen den

reagierenden Stoffen und den Katalysatoren intermediäre Zwischenprodukte bilden, die bei weiterem Reaktionsverlauf einen Zerfall erlitten, so daß der Katalysator schließlich unverändert wieder vorhanden ist.

In welchem Sinne wir auch die Ursache der Wirkung der Katalysatoren auffassen, die Wirkung selbst ist eine äußerst merkwürdige und mannigfaltige. Ebenso wie die Temperaturerhöhung Reaktionen beschleunigt, die sonst erst in außerordentlich langer Zeit sich meßbar abspielen würden, sind auch die Katalysatoren befähigt, solche sonst endlos langdauernde Umwandlungen in praktisch meßbarer Zeit zu Ende zu führen. Zuweilen sind die kleinsten katalytischen Stoffmengen von sehr erheblicher Wirkung. Was Julius Robert Mayer, der Entdecker des Gesetzes von der Erhaltung der Energie, von der „katalytischen Kraft (Energie)“ sagte: „Katalytisch“ heißt eine Kraft, soferne sie mit der gedachten Wirkung in keinerlei Größenbeziehung steht. Eine Lawine stürzt in das Tal; der Windstoß oder der Flügelschlag eines Vogels ist die „katalytische Kraft“, welche zum Sturze das Signal gibt und die ausgebreitete Zerstörung bewirkt“, dies gilt — mutatis mutandis — auch von den hier betrachteten stofflichen Katalysatoren. Außerst geringe Mengen von Stoffen können darum durch ihre katalytische Wirkung am empfindlichsten nachgewiesen werden. In Fällen, bei denen alle anderen Hilfsmittel zum Nachweise bestimmter Stoffe längst versagt haben, ermöglicht die katalytische Wirkung auf die stoffliche Anwesenheit jenes Katalysators einen Rückschluß zu ziehen.

Meistens wirken die Katalysatoren in ihrer Wirkung auf einen chemischen Vorgang beschleunigend, d. h. sie erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit. Wenn häufig meßbar rasch verlaufende Reaktionen durch Anwesenheit geringer Mengen fremder Stoffe eine Verzögerung erleiden, so könnte man ebensowohl von verzögernden Katalysatoren sprechen als von vergifteten beschleunigenden Katalysatoren, d. h. die beschleunigenden Katalysatoren bei dieser Umwandlung sind sekundär außer Kraft gesetzt, lahmgelagt oder vergiftet. Welche Anschauung mehr Berechtigung hat, läßt sich so nicht entscheiden. Tatsache ist es, daß die verzögernden Katalysatoren verhältnismäßig seltener sind, als die beschleunigenden. Von den letzteren sind sehr viele Fälle bekannt, die in Wissenschaft und Technik eine große Rolle spielen. Wenn wir uns die Frage vorlegen, ob ein Katalysator einen Gleichgewichtszustand zwischen sich umsetzenden Stoffen zu beeinflussen vermag, so müssen wir dies verneinen. Das Gleichgewicht stellt sich uns nach den oben angestellten Überlegungen dar als das Verhältnis der entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten. Beeinflusst nun ein Katalysator die Reaktionsgeschwindigkeit, so muß dieser, um das tatsächlich vorhandene Gleichgewicht verständlich zu machen, dies sowohl in der einen, wie auch in der entgegengesetzten Richtung tun. Das Gleichgewicht wird nicht verschoben werden können, wenn das Verhältnis der beiden entgegengesetzt gerichteten Reaktionsgeschwindigkeiten konstant bleibt. Hieraus muß dann geschlossen werden, daß ein Katalysator, der einen direk-

ten Vorgang beschleunigt, auch den umgekehrten Verlauf in gleichem Maße beschleunigen muß. Denn sonst würde in jedem Falle das Gleichgewicht störend beeinflusst werden. Und tatsächlich kann man durch geeignete Maßnahmen diese theoretische Schlußfolgerung praktisch bestätigen.

Um die auf den ersten Anblick verblüffenden Wirkungen der Katalysatoren zu veranschaulichen, mögen folgende klassischen Beispiele angeführt werden. Jedermann weiß, daß zur Entzündung von Wasserstoffgas eine gewisse Temperaturerhöhung desselben nötig ist, d. h. die Verbindung des H mit dem Sauerstoffe (der Luft) vollzieht sich nur bei einer bestimmten Temperatur, eben der Entzündungstemperatur. Wir können ein Gemisch von Wasserstoff- und Sauerstoffgas jahrelang aufbewahren, ohne daß sich die Verbindung derselben irgendwie meßbar vollzieht. Die Temperatur, auf welche Knallgas gebracht werden muß, damit es explodiert, seine Entzündungstemperatur, ist bei etwa 700° gefunden worden. Die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff findet jedoch schon bei niedrigerer Temperatur statt. Der Vorgang verläuft um so langsamer, je niedriger die Temperatur liegt. Nur auf die außerordentlich langsame Reaktionsgeschwindigkeit ist es zurückzuführen, daß Knallgas bei gewöhnlicher Temperatur keine meßbare Vereinigung zeigt. Eine Rechnung wird dies von vorneherein klarmachen. Der verstorbene Berliner Physikochemiker Bodenstein fand, daß ein während 50 Minuten auf 509° erhitztes Knallgas zu 0,15 seines

Volumens in Wasser umgewandelt wurde. Nach der allgemeinen Regel, daß bei einer Temperaturerniedrigung um 10° die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Hälfte ihres früheren Wertes sinkt, mußte es also bei 499° etwa 100 Minuten dauern, bis dieselbe Menge (0,15) des Knallgases in Wasser umgewandelt ist. Bei der gewöhnlichen Temperatur z. B. von 9° C würde dies aber $50 \times 2^{509-9/10} = 50 \times 2^{50}$ Minuten oder etwa 106×10^{11} Jahre erfordern. Ein schönes Zeitintervall! Was wir hier von der Knallgasumwandlung gefunden haben, gilt übrigens auch für viele andere chemische Vorgänge. Die bei höherer Temperatur rasch verlaufenden Verbrennungsvorgänge von Kohle, Holz, Schwefel usw. scheinen bei gewöhnlicher Temperatur nicht merkbar vor sich zu gehen. Tatsächlich ist dies jedoch der Fall, nur, daß wir die Vorgänge wegen ihres langsamen Verlaufes nicht meßbar finden. Wie Moissan direkt nachwies, oxydiert sich Holzkohle bei 100° , Schwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur, im Sauerstoffstrome merklich. Wir können in diesem Sinne die etwas paradoxe Behauptung aufstellen, daß die Kohle in unserem Keller schon verbrennt. — Bringen wir nun in unser Knallgas bei gewöhnlicher Temperatur Platinschwamm, d. h. pulverförmiges Platinmetall, so vollzieht sich die Vereinigung unter starker Explosion. Dieser etwas gefährliche Versuch läßt sich leichter demonstrieren, wenn wir Wasserstoffgas auf Platinschwamm ausströmen lassen. Das Gas wird sich mit einer kleinen Verpuffung entzünden. Bekannt ist das kleine Instrument, mit dem früher in den meisten Haushaltungen die

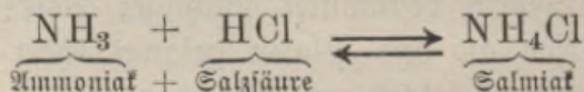
Entzündung des Leuchtgases bewerkstelligt wurde. Es enthält nichts anderes als Platinschwamm. Dieser Katalysator bewirkt eben in einfacher Weise, daß die sonst nur durch Temperatursteigerung hervorgerufene Vereinigung ebenso rasch auf kaltem Wege vor sich geht.

Welche Bedeutung die Katalysatoren für die chemische Großindustrie von jeher und in neuerer Zeit besitzen, mag aus dem Beispiele der Schwefelsäureherstellung (vergl. Bugge, Chemie und Technik. Büch. d. Naturw. Bd. 11, S. 78 ff.) hervorgehen. Schwefelsäure besitzt die Zusammensetzung H_2SO_4 oder $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Ihr wesentlicher Bestandteil ist also SO_3 , Schwefeltrioxyd, auch Schwefelsäureanhydrid genannt (weil die Elemente des Wassers in Abzug gebracht sind). Will man SO_3 erhalten, so wäre bloß Schwefel an der Luft zu verbrennen. Man erhält jedoch bei noch so großem Luftüberschusse im wesentlichen nur Schwefeldioxyd SO_2 , das Anhydrid der schwefligen Säure H_2SO_3 ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Verwendet man gewisse Oxide des Stickstoffs als katalytische Substanzen, in Mengen, die relativ äußerst geringfügig sind, so vollzieht sich die Vereinigung des Schwefeldioxydes mit dem überschüssigen Luftsauerstoffe sehr leicht, so daß SO_3 und (mit H_2O) schließlich H_2SO_4 resultiert. Theoretisch kann man mit einer kleinen Menge dieser Stickoxyde unbegrenzte Mengen Schwefel bzw. Schwefeldioxyd in Schwefeltrioxyd bzw. Schwefelsäure umwandeln. Dies Verhalten der Stickoxyde wird in dem Bleikammerverfahren zur Darstellung der Schwefelsäure schon seit lange benutzt. Vor wenigen Jahren fand man im Platin, das in fein verteilter

Form auf Asbest niedergeschlagen als Platinasbest zur Anwendung gelangt, einen anderen Katalysator, der die Vereinigung der SO_2 zu SO_3 wesentlich und in regulierbarer Weise beschleunigt. Dies Verfahren, das in größtem Maßstabe neuerdings zur Verwendung gelangt, liefert die sog. Kontaktsäure, eine hochkonzentrierte Schwefelsäure, wenn man das gebildete SO_3 in verdünnter Schwefelsäure auffängt. Daß ein Katalysator „vergiftet“ werden kann, wurde bei diesem Verfahren in besonders überzeugender Weise klar. In der zu oxydierenden schwefligen Säure SO_2 befindet sich im technischen Betriebe mehr oder weniger Arsen, in Form bestimmter flüchtiger Verbindungen. Sowie Arsen an das Platin gelangt, hört die katalytische Wirkung sofort auf. Nachdem diese nachteilige Wirkung des Arsens erkannt worden war, sorgte man dafür, daß die SO_2 peinlichst von den flüchtigen Arsenverbindungen gereinigt wurde. Nach Eliminierung dieses „vergiftenden“ Einflusses konnte dann die katalytische Wirkung des Platins (Platinasbest) unter Einhaltung der erforderlichen Temperaturverhältnisse voll und ganz sich geltend machen.

Man hat gefunden, daß Spuren von Wasser für viele Reaktionen von ungeheurer Bedeutung sind. Spuren von Wasserdampf sind es, die einen bestimmenden Einfluß auf die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge bei Gasen äußern. Erinnern wir uns an das Beispiel über anormale Dampfdichtewerte (S. 11). Der Dampf des Salmiaks zerfällt bei höherer Temperatur in seine Komponenten Ammoniak und Salz-

säure. Bei der Abkühlung dieses homogenen Gasgemisches bildet sich wieder festes Ammoniumchlorid. Verwenden wir nun absolut wasserfreien Salmiak zu der Dampfdichtebestimmung, und sorgen wir dafür, daß auch die Apparate völlig frei von Wasserdampfspuren sind, so zerfällt der Salmiakdampf so langsam, daß seine Dichte bequem zu seinem normalen Werte bestimmt werden kann. Die fast normale Dampfdichte zeigt weiter, daß keine oder wenigstens nur unwesentliche Dissoziation eingetreten ist. Andererseits verbindet sich das trockene Ammoniak-Salzsäuregemisch fast unmerklich langsam zu Salmiak. Die reversible Reaktion:



hängt also offensichtlich ab von der Gegenwart von Wasserdampfspuren. Zersetzung bzw. Vereinigung werden in gleichem Sinne durch den Katalysator Wasserdampf beeinflusst.

Die katalytischen Vorgänge sind keineswegs etwa nur auf anorganische Prozesse beschränkt. Es machen sich auch bei organischen Stoffumwandlungen solche Faktoren bemerkbar, die für deren Verlauf von einschneidender Bedeutung sind. Enzyme, Fermente (Lab, Pepsin, Lipasen) usw. spielen in der Physiologie usw. eine äußerst wichtige Rolle, die ihrer Wirkung nach eine große Ähnlichkeit mit den anorganischen Katalysatoren zeigen.

Wenn wir hier im vorliegenden Kapitel die Arten der chemischen Vorgänge und die ihren Verlauf be-

II. Die Beziehungen zwischen chemischer und thermischer Energie. 49

dingenden und beeinflussenden Vorgänge einer Betrachtung in großen Zügen unterzogen haben, so haben wir uns in den nachfolgenden Abschnitten mit den Energieänderungen und Energieumwandlungen zu beschäftigen, die alle chemischen Reaktionen bedingen, begleiten, beeinflussen oder mit ihnen einen näheren Zusammenhang haben. Es sind dies die thermochemischen, elektrochemischen und photochemischen Beziehungen.

II. Die Beziehungen zwischen chemischer und thermischer Energie (Thermochemie).*)

Jede stoffliche Umwandlung ist — mit ganz geringen Ausnahmen — von einer Wärmeerscheinung begleitet, in dem Sinne, daß entweder eine Wärmeentwicklung oder eine Wärmeabsorption in die Erscheinung tritt. Man bezeichnet diese Erfahrungstatsache mit dem Ausdrucke „Wärmetönung“, ein Begriff, der im Jahre 1852 von dem dänischen Forscher Julius Thomsen eingeführt wurde und sich in dem wissenschaftlichen Sprachgebrauch allgemein eingebürgert hat. Für gewöhnlich wird im Verlaufe eines chemischen Vorganges Wärme abgegeben, die Reaktion ist exotherm. Wenn ein chemischer Prozeß Wärme verbraucht, so heißt er endotherm. Bei Reaktionen mit großer Geschwindigkeit ist die Wärmeentwicklung und Intensität beträchtlich. Es sei an das Gold-

*) Vergl. auch Geigel, Die Wärme. Blich. d. Naturw. Bd. 10.

Schmidtsche Thermitverfahren erinnert, bei dem die Vereinigung des Aluminiummetallpulvers mit dem Sauerstoffe des Eisenoxydes derart heftig verläuft, daß die Reaktionswärme sich auf über 1500°C steigert. Bei nicht heftig verlaufenden Reaktionen ist die Wärmeäußerung geringfügiger, so daß ihre Beobachtung schwieriger wird. Zuweilen ändert sich, wie bei gewissen Umlagerungen optisch isomerer Stoffe, die Wärme des Systems überhaupt nicht. Diese Fälle sind jedoch seltener.

Exothermische Stoffe oder Verbindungen mit positiver Wärmetönung enthalten weniger Energie als ihre Komponenten, sie sind also bei gewöhnlicher Temperatur beständiger als diese. Zu ihrer Bildung ist, wenn diese einmal eingeleitet ist, keine weitere Zufuhr von Wärme- (oder anderer) Energie nötig. Sie verläuft je nach der entwickelten Wärmemenge mit größerer oder geringerer Geschwindigkeit, die sich zuweilen bis zur Explosion steigern kann. Wenn wir z. B. Wasserstoff und Sauerstoff, d. i. Knallgas, an einem Punkte auf die erforderliche Reaktionstemperatur gebracht haben, so pflanzt sich die Vereinigung unter Explosion auf das gesamte übrige Gas fort. Wollen wir eine exothermische Verbindung in ihre Bestandteile zerlegen, so müssen wir fortwährend Wärme (oder andere Energie) zu diesem Zwecke hinzufügen. Die Zerlegung verläuft nur langsam. Eine Explosion kann darum nicht erfolgen. Da die Komponenten mehr Energie besitzen als die Verbindung selbst, so ist die Zerlegung der Verbindung durch das entgegengesetzte Vereinigungsbestreben der Komponenten begrenzt. Die

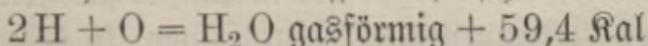
Zerlegung selbst, als wärmeverbrauchend, ist endothermisch.

Endothermische Stoffe oder Verbindungen mit negativer Wärmetönung besitzen mehr Energieinhalt als ihre konstituierenden Komponenten. Während ihre Bildung nur unter Wärmezufuhr oder unter Verbrauch anderer Energiearten vor sich geht, vollzieht sich ihr Zerfall mehr oder weniger leicht, zuweilen explosionsartig. Auch hier ist die Bildung durch das entgegengesetzt gerichtete Zerfallsbestreben begrenzt. Der Zerfall dieser endothermischen Verbindungen erfolgt ohne äußere Wärme- oder Energiezufuhr. Es bedarf nur gewisser äußerer Anregungen, wie Schlag, Stoß usw., damit dieser Zerfall dann von selbst und mit Schnelligkeit völlig von statten geht. Hierbei wird die zur Bildung verbrauchte Wärmemenge wieder abgegeben. Die Zerfallsreaktion ist also im Gegensatz zur Bildungsreaktion exothermisch. Die Zerfallsprodukte können sich bei Erniedrigung der Temperatur nicht wieder verbinden. Denn es fehlt die zur endothermischen Verbindung erforderliche Wärmeenergie. Aus dem Umstande, daß diese exothermisch verlaufenden Zerfallsreaktionen energieärmere Produkte geben als die ursprüngliche Verbindung, folgt, daß die exothermischen Vorgänge zu den vollständig verlaufenden Reaktionen gehören und darum nicht umkehrbar, nicht reversibel sind.

Um die Wärmetönung einer Reaktion messen zu können, müssen wir eine Wärmeeinheit und vom chemischen Gesichtspunkte aus vergleichbare Mengen der aufeinander einwirkenden Stoffe angeben. Als Ein-

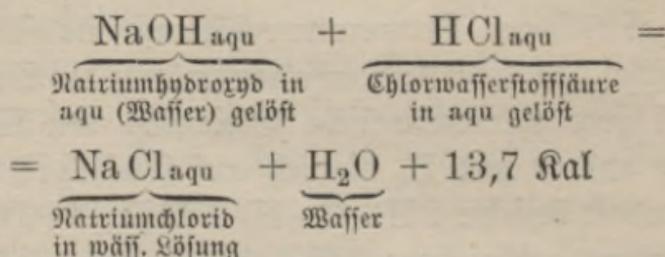
heit der Wärmemenge haben wir diejenige Wärmemenge festzusetzen, durch welche ein Gramm Wasser um einen Grad erwärmt wird. Diese Einheit ist etwas mit der Temperatur veränderlich. Man ist darum übereingekommen, diese Definition auf die Zimmertemperatur von 18° zu beziehen. Die kleine Kalorie, abgekürzt kal, ist also das Wärmequantum, das ein Gramm Wasser von 18° auf 19° erwärmt. Eine große Kalorie, abgekürzt Kal, ist das 1000fache der kleinen Kalorie. Thermochemisch vergleichbare Mengen der Stoffe sind die Mole, d. h. Gewichtsmengen, die durch das Molekulargewicht ausgedrückt werden. Wenn man angibt, daß die Wärmetönung oder der kalorische Effekt bei der Bildung des Wassers aus seinen Elementen 69 Kalorien beträgt, so heißt das, daß bei der Verbrennung von 2 g Wasserstoff mit 16 g Sauerstoff 690 Wärmeeinheiten entwickelt werden. Man bringt dies in der Gleichung zum Ausdruck: $2\text{H} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + 69,0 \text{ Kal}$. Diese Angaben über den kalorischen Effekt sind jedoch noch nicht genügend. Man muß noch den Aggregatzustand oder die Formart der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte in Betracht ziehen, da die latenten Schmelz- und Verdampfungswärmen einen wesentlichen Einfluß auf die Messungen haben. Erinnern wir uns z. B. daran, daß 1 g Wasserdampf von Atmosphärendruck, also von 100° , beim Einleiten in eine bestimmte Wassermenge diese um sehr viel mehr erwärmt als 1 g flüssiges Wasser von gleicher Temperatur. Der Unterschied beträgt rund 536 kal, eine

Zahl, welche die Verflüssigungswärme von 1 g Wasserdampf von 100° oder umgekehrt die Verdampfungswärme von 1 g flüssigen Wassers von 100° , in Dampf von derselben Temperatur, darstellt. Man findet diesen Wert, wenn man das in Grammen ausgedrückte Gewicht des zu erwärmenden Wasserquantums mit der durch den verflüssigten Wasserdampf bewirkten und direkt ablesbaren Temperaturerhöhung multipliziert. Berücksichtigt man die Kondensationswärme des Wassers, so muß jene thermochemische Gleichung der Wasserbildung aus O und H, die sich auf flüssiges Reaktionsprodukt bezieht: $2\text{H} + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$ flüssig + 69,0 Kal, oder anders geschrieben: $2\text{H} + \text{O} - \text{H}_2\text{O} = 69,0$ Kal umgerechnet werden. Wenn die Kondensationswärme des Wassers für 1 g Gewicht 536 kal oder 0,536 Kal beträgt, so ist sie für 18 g Wasser = 9,6 Kal. Diese Anzahl Kal müssen von den 69,0 Kal abgezogen werden, da sie die Kondensationswärme der gebildeten 18 g Wasserdampf darstellen, und da wir nur den reinen kalorischen Effekt bei der Vereinigung von O und H_2 zu H_2O wissen wollen, das als Wasser gasförmig zu bleiben hätte. Wir müssen also schreiben:



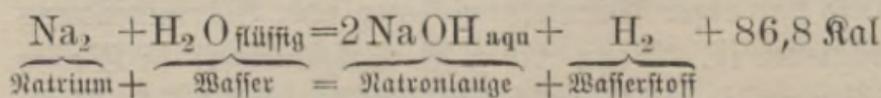
Nicht minder wichtig als die latenten Wärmen sind auch die Lösungswärmen der Stoffe, da das Lösen stets von einer Wärmeentwicklung oder Wärmebindung begleitet ist. Wenn wir z. B. Salzsäuregas in Wasser einleiten, so erwärmt sich letzteres sehr beträchtlich. Salzsäure hat eine Lösungswärme von etwa 17,4 Kal. Es ist darum nicht gleichgültig, ob wir den kalorischen

Effekt der Bildung von Kochsalz (NaCl) aus Natriumhydroxyd (Natronlauge, NaOH) und Salzsäure (HCl), durch Mischen der verdünnten Lösungen messend verfolgen, oder ob wir auf den einen gelösten Stoff den anderen fest bzw. gasförmig einwirken lassen. Bei der Mischung der erwähnten verdünnten Lösungen erzielen wir:

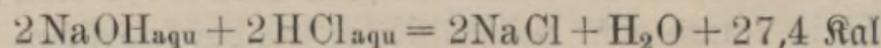


Leitet man jedoch in die wässerige Lösung des Natriumhydroxydes, in die verdünnte Natronlauge also, gasförmige Salzsäure ein, so haben wir: $\text{NaOH}_{\text{aqu}} + \text{HCl}_{\text{gasförmig}} = \text{NaCl}_{\text{aqu}} + \text{H}_2\text{O} + 31,1 \text{ Kal}$. Die Differenz $31,1 - 13,7 = 17,4 \text{ Kal}$ bedeutet die Lösungswärme des Salzsäuregases in Wasser.

Würden wir die Bildung des Natriumchlorids aus Natriummetall und Salzsäuregas vornehmen, etwa in der Weise, daß wir zu der in Wasser gelösten Salzsäure das Natriummetall hinzusetzten, so hätten wir einen ungleich höheren kalorischen Effekt, den wir aus der Gleichung:



berechnen könnten, additiv:



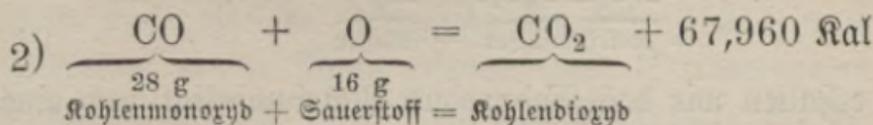
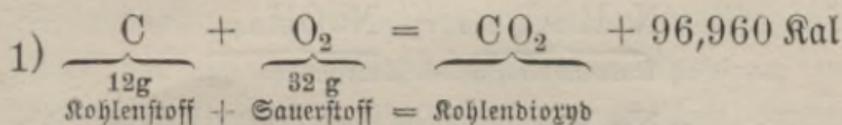
II. Die Beziehungen zwischen chemischer und thermischer Energie. 55
mit $86,8 + 27,4 = 114,2$ Kal oder, vergleichbar mit dem obigen Werte (31,1), die Hälfte 57,1 Kal.

Um die Wärmetönungen chemischer Reaktionen im Experiment zu messen, bedient man sich im wesentlichen derselben Apparate, wie sie in der Physik zur Messung von Wärmemengen benutzt werden; insbesondere des Wasserkalorimeters. Man läßt die chemische Reaktion in einem Gefäße vor sich gehen, das in einer bekannten Menge Wasser von bestimmter Temperatur eintaucht und stellt die durch jene Reaktion bewirkte Temperaturänderung fest. Der „Wasserwert“ des ganzen Apparates, d. h. die Wärmemenge, die dieser selbst verschluckt, mit anderen Worten seine Wärmekapazität kann dadurch bestimmt werden, daß man ihm eine genau bekannte Wärmemenge zuführt und die in dem Kalorimeterwasser beobachtete Temperaturänderung feststellt. Dieser Wasserwert muß zu dem beim Experiment gefundenen Wärmequantum addiert werden, um den gesamten kalorischen Effekt erkennen zu können. Für gewöhnlich richtet man das Kalorimeter so ein, daß es ein halbes Liter Wasser faßt. Dadurch wird die Wärmekapazität der Apparatur im Verhältnis zur Wassermenge klein. Die Temperaturdifferenzen müssen bis auf ein Tausendstel Grad noch fast genau schätzbar sein. Am besten meßbar sind die Wärmetönungen bei schnell und vollständig verlaufenden Reaktionen. Während das Kalorimeter in der einfachsten Form für die Bestimmung der Neutralisationswärmen von Basen und Säuren, der Lösungs- oder Verdünnungswärme völlig aus-

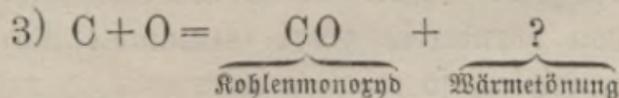
reichend ist, muß man sich zur Bestimmung der Verbrennungswärme (hauptsächlich der organischen Verbindungen) der von Berthelot konstruirten kalorimetrischen Bombe bedienen.

Für die Wärmetönungen ist ein Erhaltungsgesetz in Geltung, das kurz vor Aufstellung des allgemeinen Erhaltungsgesetzes der Energie durch Robert Mayer, im Jahre 1840 von G. H. Hess ausgesprochen wurde. Es bringt die wichtige Tatsache zum Ausdruck, daß die gesammte Wärmemenge eines chemischen Vorganges von Zwischenstufen der Reaktion unabhängig, und nur vom Anfang und Ende dieses Vorganges abhängig ist. Es ist dies mit anderen Worten das Gesetz von der Erhaltung der Wärme oder das Gesetz der konstanten Wärmesummen. Hess, ein Schweizer von Geburt und damals Professor der Chemie an der Universität zu St. Petersburg, zog seine Schlußfolgerung aus einer Reihe von Experimenten mit vollem Verständnis für ihre Tragweite. Nach dem Hessischen Gesetz ist es erst möglich, die Wärmemengen solcher Vorgänge zu berechnen, welche direkt nicht oder nur schwer meßbar sind. Man stellt sie als Glieder einer Summe dar, deren andere Glieder und deren Gesamtwert bekannt sind. So kann man z. B. die technisch so wichtige Wärmemenge, welche bei der Verbrennung von Kohle zu Kohlenmonoxyd entbunden wird, nur äußerst schwer und ungenau messen. Nach der Beziehung im Sinne des Hessischen Gesetzes wird aber die Bildung von Kohlendioxyd eine Wärmetönung haben müssen, die gleich ist der Wärmemenge bei der Bildung von

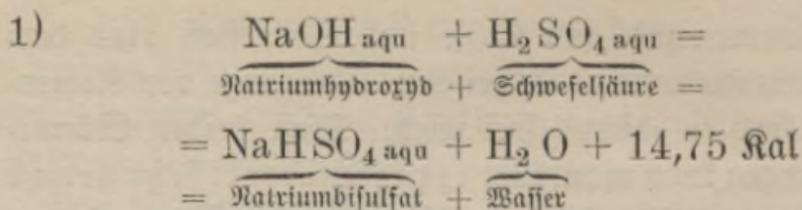
Kohlenmonoxyd aus Kohle und Sauerstoff plus dem Wärmequantum, das bei dem Übergange von Kohlenmonoxyd in -dioxid frei wird. Diese beiden Wärmetönungen kann man aber experimentell sehr genau bestimmen. Ihre Differenz gibt dann die Wärmetönung für die Bildung des Kohlenmonoxydes an. Wir haben die Gleichungen:



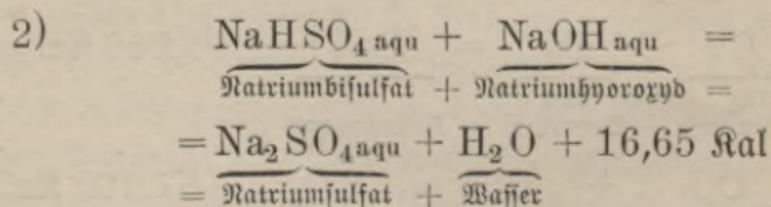
Wollen wir nun wissen, welche Wärmetönung der Vorgang:



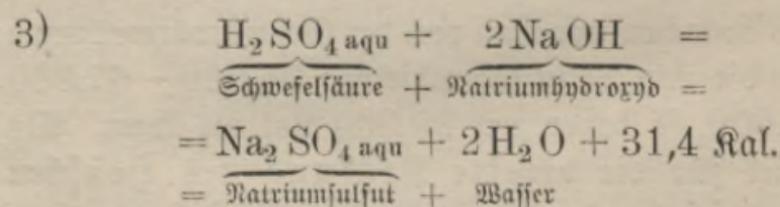
hat, so brauchen wir bloß von der Gesamtwärmetönung bei 1) die von 2) zu subtrahieren: $96,960 - 67,960 = 29,000$, so haben wir 29,000 Kal als Wert. Als Beispiel für die direkte Prüfung des Hess'schen Gesetzes sei der bereits im ersten Kapitel erwähnte Neutralisationsvorgang von Natriumhydroxyd und Schwefelsäure in wässriger Lösung angeführt. Lassen wir auf 1 Grammoll (das in Gramm ausgedrückte Molekulargewicht) Schwefelsäure 1 Grammoll Natriumhydroxyd einwirken, so vollzieht sich die Gleichung:



Bei Einwirkung eines zweiten Grammoles NaOH auf das entstandene Natriumbisulfat:



erhalten wir das Endprodukt Natriumsulfat und eine neuerliche Wärmetönung. In den beiden getrennten Reaktionen wurden $14,75 + 16,65$ Kal frei, zusammen also $31,4$ Kal. Lassen wir auf ein Grammole Schwefelsäure von vornherein zwei Grammoles Natriumhydroxyd einwirken, so erhalten wir:



Wir sehen somit die völlige Übereinstimmung der beiden Werte.

Die bei einem chemischen Vorgange entwickelte Wärmemenge muß völlig gleich sein der Zersetzungswärme. Die Vorzeichen sind entgegengesetzt, ihre algebraische Summe beträgt Null. Der Beweis ergibt sich ohne weiteres aus dem allgemeinen Erhaltungss-

gesetz der Energie. Diese gesetzmäßige Beziehung ist von Wichtigkeit bei den miteinander eng verknüpften Bildungs- und Zersetzungswärmen der Moleküle elementarer Gase. Wir haben oben die Wärmetönung bei der Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff aus einer nicht molekular geschriebenen Gleichung ersehen. Wir dürfen nicht vergessen, daß die für die Wärmetönung experimentell erhaltenen Zahlen nicht allein die bei der Verbindung von Atomen zum Molekül auftretenden Wärmemengen angeben, sondern stets auch die zur Zerlegung der Moleküle jener Elemente in die Atome erforderlichen Wärmequanten d. h. die Zersetzungswärmen der Moleküle der betreffenden Elemente mit einbegreifen. Was man tatsächlich mißt, ist also eine Differenz zwischen der Zersetzungswärme der einzelnen Moleküle jener Elemente und der Bildungswärme der Produkte hieraus.

Die Tatsache, daß die Stärke einer chemischen Reaktion Hand in Hand mit der Wärmeentwicklung geht, gab Veranlassung zu der Ansicht, daß die bei einer bestimmten Reaktion entwickelte Wärme die Messung der chemischen Affinität erlauben müßte. Berthelot, der vor einigen Jahren verstorbene französische Chemiker (Porträt s. Taf. III) wurde dadurch veranlaßt, sein berühmtes „Principe du travail maximum“, das „Prinzip der maximalen Arbeit“ aufzustellen: Jede chemische Änderung, die sich ohne Beteiligung fremder Energiearten vollzieht, strebt nach der Bildung desjenigen Stoffes oder desjenigen Systems von Stoffen, welches die

meiste Wärme entwickelt. Dieses Berthelotsche Prinzip vermag wohl in zahllosen Fällen den Verlauf einer Reaktion anzugeben, als allgemeingültig hat es sich jedoch nicht erwiesen. Wäre die Wärmeentwicklung als ein genaues Maß der chemischen Affinität anzusehen, so ist es nicht erklärlich, daß viele Reaktionen unter Wärmeabsorption, also endotherm verlaufen, wo vom chemischen Standpunkte aus dann kein Grund vorläge, warum die Reaktion überhaupt stattfinden sollte. Das Prinzip Berthelots läßt außerdem das Bestehen eines chemischen Gleichgewichtes nicht zu. Bei diesem haben wir, wie wir wissen, mit einem Verhältnis von zwei entgegengesetzt gerichteten Reaktionen von gleicher Geschwindigkeit zu tun. Entwickelt die eine Reaktion Wärme, so muß die andere notwendigerweise Wärme absorbieren. Die Wärmeentwicklung müßte darum, wenn kein Gleichgewichtszustand sich einstellte, sondern die Reaktion in einer Richtung vollständig verlief, jedenfalls größer sein. Diese Unstimmigkeiten veranlaßten Berthelot und seine Mitarbeiter im Sinne seines Prinzipes „fremde“ Energieformen einzuführen, was zwar die Möglichkeit bot, die Ausnahmen hinwegzudeuten, jedoch zu äußerst gezwungenen Erklärungen führte.

Berthelot hat mit der Aufstellung seines vielumstrittenen Prinzipes von der maximalen Arbeit, einen sehr bedeutsamen Schritt zur mechanischen Erklärung der chemischen Vorgänge getan. Seine Ansichten sind jedoch — wie schon erwähnt — nicht notwendig haltbar. Thermodynamische Betrachtungen führen zudem

dazu, daß mit dem Fallen dieses Prinzipes auch die Vorstellung aufzugeben ist, daß der kalorische Effekt das Maß der Affinität sei. Nach den Worten eines unserer bedeutendsten Physikochemiker, Walter Nernst (Porträt s. Taf. IV) in Berlin, muß die Gültigkeit dieses Berthelotschen Prinzipes beschränkt bleiben: „Dem ‚Prinzip der maximalen Arbeit‘ liegt ein Naturgesetz versteckt zugrunde, dessen Klarstellung höchste Wichtigkeit besitzt. In seiner bisherigen Form angewandt, liefert es unzweifelhaft bisweilen geradezu falsche Resultate, häufiger aber verlaufen die chemischen Prozesse, besonders die sog. nicht umkehrbaren Reaktionen seinen Forderungen gemäß. Keineswegs darf aber gegen die vorsichtige Anwendung des Berthelotschen Satzes als einer erfahrungsgemäß häufig stimmenden Regel Einspruch erhoben werden, deren man sich etwa mit dem gleichen Zuvertrauen bedienen mag, wie man aus dem Steigen des Barometers auf gutes Wetter schließt.“

Wegen seines näheren Zusammenhanges mit thermodynamischen Betrachtungen soll das als spezieller Fall des Massenwirkungsgesetzes im ersten Kapitel übergangene Theorem von Le Chatelier (1888) hier erörtert werden, das besagt: Wird das Gleichgewicht in einem System durch einen äußeren Einfluß gestört, so entstehen Wirkungen, welche diesem Einfluß entgegenwirken. Diese Regel, welche Le Chatelier das Prinzip von dem Widerstand der Rückwirkung gegen die Wirkung genannt hat, erlaubt die Richtung einer Reaktion im voraus zu bestimmen.

Haben wir einen umkehrbaren Prozeß im Gleichgewichtszustande, so lassen sich u. a. folgende Schlußfolgerungen ziehen:

Rührt die Störung des Gleichgewichtszustandes von dem Zusätze eines der Bestandteile her, so vollzieht sich die Reaktion in der Richtung, in welcher eben dieser Bestandteil verbraucht wird.

Wenn die Gleichgewichtsstörung infolge Entfernung eines der Bestandteile eintritt, so geht die Wirkung in der Richtung, in welcher dieser Bestandteil nachgebildet wird.

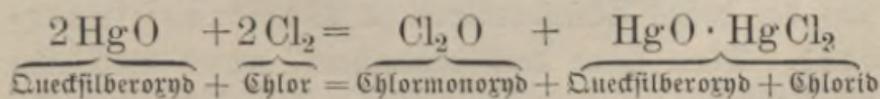
Beranlaßt eine Druckverminderung eine Störung des Gleichgewichtszustandes, so wird bewirkt, daß sich Gas bildet. Im Falle der Druckvermehrung vermindert sich die Menge des vorhandenen Gases.

Wenn eine Erwärmung den Gleichgewichtszustand stört, so geht die Reaktion in dem Sinne, in welchem wärmeabsorbierende, also endotherme Verbindungen sich bilden.

Im Falle der Abkühlung äußert sich die Wirkung in der Richtung, in der wärmeentwickelnde, also exothermische Verbindungen entstehen.

Als einen Spezialfall der Le Chatelierschen Regel kann man das unabhängig hiervon aus der Thermodynamik von van t'Hoff abgeleitete Prinzip des beweglichen Gleichgewichtes betrachten, das heißt: Das Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Zuständen der Materie verschiebt sich, bei konstant bleibendem Druck, durch Temperaturerhöhung oder Temperaturerniedrigung nach demjenigen der zwei Systeme,

durch dessen Bildung Wärme absorbiert bzw. entwickelt wird. Aus diesem Prinzip lassen sich sehr wichtige Schlußfolgerungen ziehen. Wenn sich das Gleichgewicht bei Temperaturerhöhung nach der Richtung desjenigen Systemgebildes verschiebt, welches unter Wärmeabsorption entsteht, welches also endotherm ist, so müssen bei hohen Temperaturen die endothermen Reaktionen vorherrschen. In weiterer Konsequenz ergibt sich, daß die exothermen Reaktionen ihrerseits wiederum bei niedrigen Temperaturen stattfinden werden. Auf Grund mathematischer Überlegungen ergibt sich, daß beim absoluten Nullpunkt (273° C unter dem Eisnullpunkt) alle Reaktionen exotherm sein müßten. Tatsächlich beobachten wir auch für beide Schlußfolgerungen bestätigende Fälle. Bei unserer gewöhnlichen Temperatur, die mit rund 300° verhältnismäßig nicht zu weit vom absoluten Nullpunkt entfernt ist, beobachten wir meist exotherm verlaufende Reaktionen, wenn auch bereits endotherme Vorgänge sich abspielen können. Als ein solches Beispiel für endotherme Reaktion bei niedriger Temperatur ist die Bildung von Chlormonoxyd (Unterchlorigsäureanhydrid) Cl_2O , wenn man einen Strom von trockenem Chlorgas über Quecksilberoxyd leitet. Es vollzieht sich dann bei niedriger Temperatur die Reaktion unter Wärmeabsorption:



Bei hoher Temperatur dagegen, etwa bei der des Lichtbogens ($2000\text{--}2500^{\circ}$) werden die exothermen Ver-

bindungen meist zum Zerfall gebracht. Bei diesen Temperaturbereichen können jedoch endotherme Verbindungen erhalten werden. Wird Sauerstoff einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt, so wandelt er sich teilweise in die allotrope Modifikation des Ozons um. Da die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons sehr groß ist, so muß das „ozonierte“ Gas plötzlich stark abgekühlt werden. Bei einer Messung fand man so die Konzentration des im Sauerstoffgase gebildeten Ozons bei 1000° innerhalb 0,0007 Sekunden von 1% auf 0,001% fallend. Man erreicht die erforderliche rasche Abkühlung z. B., wenn man eine brennende Gasflamme auf flüssige Luft (-180°) richtet. Der aus der flüssigen Luft verdampfende und hoch erhitzte Sauerstoff ozonisiert sich und kühlt sich gleichzeitig sofort ab. Die Ozonbildung bei hohen Temperaturen hat mit dem Verbrennungsvorgange nichts zu tun. Man kann dies experimentell nachweisen, wenn man einen elektrisch-weißglühenden Platindraht in die flüssige Luft taucht. Auch hier, wo kein Verbrennungsprozeß stattfindet, bildet sich Ozon. Man kann auch denselben Effekt erreichen, wenn man einen raschen Luft- oder Sauerstoffstrom auf den glühenden Stift einer Nernstlampe aufblasen läßt. Ebenso wie die Ozonbildung vollzieht sich auch die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bei hohen Temperaturen zu Wasserstoffsuperoxyd. Man kann dies beobachten, wenn man eine Knallgasflamme auf Eis richtet. Im Schmelzwasser sind dann mit Hilfe bestimmter Reagentien die entstandenen Spuren von Wasserstoffsuperoxyd einwand-

frei nachweisbar. Auch hier dient das Eis nur zur raschen Abkühlung des Reaktionsgemisches, um den Zerfall zu verhüten. Analog wie bei der Bildung des Ozons läßt sich auch hier beweisen, daß der Verbrennungsvorgang mit der Bildung der Verbindung nichts zu tun hat, indem man einen dünnen Wasserstrahl auf einen weißglühenden Kernstift aufspritzt. In dem hiervon abfließenden Wasser ist dann Wasserstoffsuperoxyd nachweisbar. Man kann diese, durch hohe Erhitzung und rasch darauf folgende Abkühlung bewirkte Bildung von Wasserstoffsuperoxyd auch noch in der Weise zeigen, daß man ein Wasserdampf-Sauerstoffgemisch durch eine von außen erhitzte Kapillare aus Magnesia rasch durchleitet oder daß man in eine Wasserstoffflamme Wasserdampf einbläst.

Die Thermodynamik erlaubt uns, teils aus mathematischen Erwägungen heraus, allgemein zu bestimmen, ob eine Reaktion möglich ist oder nicht. Eine Schlußfolgerung ist jedoch aus der Möglichkeit der Reaktion nicht zu ziehen, ob diese nun auch wirklich erfolgen wird. Wenn nun solche vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus mögliche Reaktionen tatsächlich nicht stattfinden, so muß man dies Ausbleiben der Reaktion unbekanntem Umständen zuschreiben, die man mit einem Kollektivnamen als „passive Widerstände“ bezeichnet. Wenn diese ihrem Wesen nach auch zurzeit noch unbekannt sind, so müssen sie in der Natur eine außerordentlich wichtige Rolle spielen. Wenn sie nicht vorhanden wären, würden Oxydations- und Verbrennungsprozesse mit Hestigkeit verlaufen, so daß infolge der

nun hemmungslos eintretenden Reaktionen das organische Leben unmöglich wäre. Die hemmende oder „verzögernd katalytische Wirkung“ dieser passiven Widerstände ist darum sehr nützlich.

III. Die Beziehungen zwischen chemischer und elektrischer Energie (Elektrochemie).*)

In dem letzten Jahre des 18. Jahrhunderts hatte man in der Voltaschen Säule ein neues Mittel zur Zerlegung chemischer Verbindungen entdeckt. Schon 1800 gelang es Nicholson und Carlisle auf solche Weise, das Wasser in seine Bestandteile zu zerlegen. Drei Jahre später fanden Berzelius und Hisinger, daß bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf Salzlösungen von den Salzbestandteilen der Wasserstoff oder die Alkalien stets zum negativen, der Sauerstoff und die Säurereste dagegen stets zum positiven Pole wanderten. Hieraus glaubte Berzelius die Schlußfolgerung ziehen zu müssen, daß die Atome der chemischen Grundstoffe elektrisch geladen seien und sich infolgedessen anziehen oder abstoßen, was nach seiner Ansicht die chemische Affinität erklärbar machte. Im Jahre 1807 ließ Humphry Davy (Porträt s. Taf. I) auf festes Alkali (KOH), das er schwach angefeuchtet hatte (da es trocken den elektrischen Strom

*) Vergl. auch Adami, Elektrizität. II. Teil. Büch. d. Naturw. Bd. 14.

nicht leitet), den Strom einer starken galvanischen Batterie einwirken und fand „zu seinem Erstaunen, daß sich dabei eine metallische Substanz bildete. Diese entzündete sich augenblicklich und brannte, sobald sie mit Wasser in Berührung kam. Sie schwamm auf dessen Oberfläche, und es bildete sich wieder Kali. — Natron wurde in gleicher Weise zerlegt.“ Davy's Entdeckung erregte seiner Zeit in der ganzen Kulturwelt ungeheures Aufsehen. Sein Name gelangte zur Weltberühmtheit. Waren diese eben erwähnten Beobachtungen von hervorragender Bedeutung, so ließen sie bei ihrer lediglich qualitativen Natur keine quantitativen Beziehungen zwischen dem Betrag der Zersetzung und den übrigen Eigenschaften der Elektrizität erkennen. Erst dem genialen Michael Faraday (Porträt s. Taf. II) gelang es, durch scharfsinnige Untersuchungen, die zwischen elektrischer Ursache und chemischer Wirkung obwaltenden Naturgesetze aufzudecken.*)

Bekanntlich sind die Leiter des elektrischen Stromes zweierlei Art. Man unterscheidet Leiter erster und zweiter Klasse. Zu den ersteren gehören sämtliche Metalle, Kohle, Selen u. a. Zu den Leitern zweiter Klasse werden alle Flüssigkeiten zusammengesetzter Natur gerechnet, sofern sie den Strom überhaupt zu leiten vermögen. Zwischen diesen beiden Klassen herrscht ein wesentlicher Unterschied. In den Leitern erster Klasse erzeugt ein durchgehender elektrischer Strom nur Wärme

*) Hierfür und für das Folgende vergl. auch Bugge, Strahlungsercheinungen, Zonen, Elektronen usw. *Bl. d. Naturw.* Bd. 4.

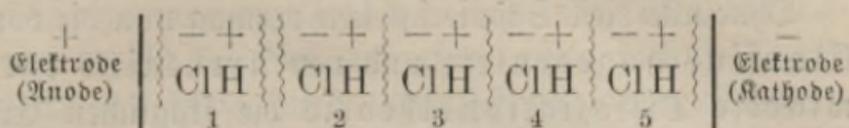
(und indirekt Licht). Der Leiter selbst bleibt unverändert, insofern die Temperaturerhöhung keine sekundäre chemische Wirkung hat wie z. B. Oxydation an der Luft usw. In den zur zweiten Klasse gehörenden Flüssigkeiten tritt im Gegensatz hierzu stets eine chemische Zersetzung ein. Für diese Zersetzung fand Faraday (1833) zunächst, daß die zersetzten Mengen jedesmal den Mengen der durchgegangenen Elektrizität proportional sind. Als er dann verschiedene Stoffe der zweiten Klasse in denselben elektrischen Stromkreis hintereinander einschaltete, so daß durch alle die gleiche Elektrizitätsmenge hindurchgehen mußte, stellte er dann weiter fest, daß die in den verschiedenen Leitern der zweiten Klasse gleichzeitig zersetzten Mengen ihren chemischen Äquivalenten proportional sind. Faraday nannte die Leiter zweiter Klasse Elektrolyte (vom griechischen λύειν d. h. lösen, zersetzen), weil sie von dem elektrischen Strom zersetzt werden, den Vorgang der Zersetzung selbst Elektrolyse. Die Eintrittsstellen des elektrischen Stromes in den Elektrolyten (Drähte oder Platten) heißen nach ihm Elektroden (von ὁδός = Weg, Bahn); die Anode ist diejenige Elektrode, die mit dem positiven Pol der elektrischen Quelle, Kathode, die mit dem negativen Pol verbunden ist (Anode von ἀνά = aufwärts; Kathode von κατά = abwärts). Nach Faradays Vorschlag nennt man die an den Elektroden sich ausscheidenden oder nach diesen hin wandernden Zersetzungsprodukte Zonen (von ἰόν = das Wandernde) und zwar Anionen, die

nach der Anode wandernden und Kationen, die an der Kathode sich ausscheidenden Ionen.

Jede elektrolytische Zersetzung verläuft in der Weise, daß ein Bestandteil des Elektrolyten zur negativen Elektrode, der andere zur positiven Elektrode „wandert“. Die Ionen des Elektrolyten werden anscheinend von der einen Elektrode abgestoßen und von der anderen angezogen. Immer haben wir zwei Elektrolytbestandteile, die dies entgegengesetzte Verhalten zeigen. Da nun die an den Elektroden sich ausscheidenden Ionen im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte, d. h. im Verhältnis des durch die Wertigkeit (Valenz, vergl. Büch. d. Naturw. Bd. 8, S. 115) und das Atomgewicht des betreffenden Elementes ausgedrückten Gewichtes stehen, und da ihre Ausscheidung nur dadurch erfolgen kann, daß von den Elektroden genau so viel Elektrizität von entgegengesetztem Vorzeichen auf die Ionen übergeht wie sie selbst besitzen, so folgt daraus, daß die Ionen eine ganz bestimmte elektrische Ladung haben müssen. In diesem Sinne kann man das Faradaysche Gesetz auch in der Form aussprechen, daß ein und dieselbe Elektrizitätsmenge erforderlich ist, um ein Grammäquivalent d. h. ein im Grammen ausgedrücktes Äquivalentgewicht der Ionen zur Abscheidung aus einem Elektrolyten zu bringen. Wenn wir experimentell feststellen, welche Menge des elektrischen Stromes nötig ist, um ein Grammäquivalent abzuschneiden, so haben wir dadurch gleichzeitig erfahren, welche elektrische Ladung ein Ion besitzt. Um 1 g Wasserstoffion oder

16:2 = 8 g Sauerstoff (O ist zweiwertig, darum muß man sein Atomgewicht durch 2 teilen) oder 63:2 = 31,5 g Kupferionen (Cu ist zweiwertig, in manchen Verbindungen einwertig) oder 108 g Silberionen, oder 35,5 g Chlorionen usw. zur Ausscheidung zu bringen, sind 96 540 Elektrizitätseinheiten oder Coulomb nötig. Jedes Grammäquivalent eines Ions besitzt also eine Ladung von 96 540 Coulomb. Ein Coulomb ist darum die elektrische Ladung von 0,01036 mg-Äquivalent eines jeden Ions.

Bei jeder elektrolytischen Zersetzung findet die Abscheidung der Ionen nur an den Elektroden statt. Wenn man die beiden Elektroden auch noch so weit voneinander entfernt, immer erfolgt die Elektrolyse nur an der Ein- und Austrittsstelle des zersetzenden Stromes. Eine Erklärung dieser auffälligen und merkwürdigen Tatsache ist nur auf Grund der von Svante Arrhenius aufgestellten Dissoziationstheorie möglich. Ein Versuch zur Deutung dieser Erscheinung wurde wohl schon von Grothuß vor 100 Jahren gemacht, der annahm, daß der in einen Elektrolyten eintretende Strom die neutralen Molekeln an den Elektroden zersetze; wenn wir z. B. eine Salzsäuremolekel betrachten, HCl, die aus elektropositivem Cl und elektropositivem H besteht, mit genau entgegengesetzten und gleichen Elektrizitätsquanten, so daß sie nach außen hin elektrisch neutral erscheint — so würde nach Grothuß' Auffassung etwa das negative Chlor des einen Moleküls der Salzsäure von der einen Elektrode angezogen, das ihr am nächsten ist:



Ebenso würde das positiv geladene H-Atom des der Kathode am nächsten befindlichen Salzsäuremoleküls von dieser angezogen werden. In dem Schema sind die beiden Salzsäuremoleküle mit 1 bzw. 5 bezeichnet. Nachdem sich das Cl-Atom vom Molekül 1 an der Anode, und das H-Atom von Molekül 5 an der Kathode entladen, blieben ein H-Atom von 1 und ein Cl-Atom von 5 übrig. Wegen der räumlichen Entfernung können sie sich jedoch nicht miteinander vereinigen, um ihre ungleichnamigen Elektrizitäten auszugleichen. Es treten vielmehr Wechselzerlegungen mit den benachbarten Molekülen ein. Das H-Atom von 1 wird das Cl-Atom von 2 an sich reißen usw. Dasselbe Spiel würde sich an der Kathode vollziehen. Der Endeffekt wäre, daß sich nur an den Elektroden die Zerlegung bemerkbar machen könnte, während die nach dem Schema der „grande chaine“ der Polonaise innerhalb der Elektrolyten sich vollziehenden Zerlegungen und Wiedervereinigungen nach außenhin keine Äußerung ausübten. Der Haupteinwand, der diese Grothhussche Theorie hinfällig macht, schöpft sich aus der Tatsache, daß schon der geringste elektrische Strom eine Zerlegung des Elektrolyten bewirkt; es stände aber nach der Grothhusschen Auffassung zu erwarten, daß bei dererspaltung der Moleküle immerhin eine gewisse elektrische Energie „latent“ werden müßte.

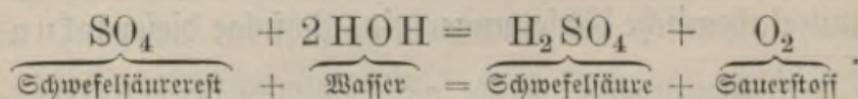
Ohne alle diese Schwierigkeiten vermag nun die von Clausius angedeutete und von Arrhenius entwickelte Dissoziationstheorie die fraglichen Erscheinungen zu deuten. Nach dieser Theorie besteht jedes Molekül aus zwei von vornherein entgegengesetzt elektrisch geladenen Bestandteilen, dem positiven Metall und dem negativen Rest. Es sind dies die Zonen des Moleküls. Als Ganzes ist das Molekül natürlich unelektrisch. Die Moleküle der gelösten oder geschmolzenen Elektrolyte sind nun zum größten Teile infolge des Lösungs- oder des Schmelzungs Vorganges in ihre Zonen zerfallen; sie sind dissoziiert. Bringen wir in diese mit Zonen erfüllten Flüssigkeiten, die außerdem noch unzersetzte oder nicht dissoziierte Moleküle der Elektrolyte enthalten, Elektroden hinein, so werden sich unter dem Einflusse des elektrischen Stromes die positiv geladenen Metallionen an die Kathode, die Anionen an die Anode begeben und dort unter Abscheidung entladen. Es findet also im Inneren der Flüssigkeit oder der Schmelze eine fortschreitende Bewegung aller Kationen nach der einen, aller Anionen nach der entgegengesetzten Richtung statt. Da jedoch eine genau gleiche Anzahl von entgegengesetzt geladenen Zonen im Inneren der Flüssigkeit (Schmelze) vorhanden ist, so bleibt die zwischen den Elektroden befindliche Flüssigkeit (Schmelze) scheinbar unverändert.

Nach dieser Theorie ist es also nicht der Strom, welcher die Zersetzung des Elektrolyten bewirkt. Die Moleküle des letzteren sind vielmehr schon durch den

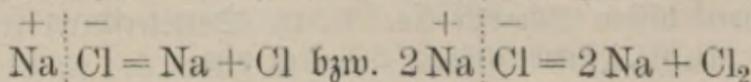
Lösungsvorgang selbst dissoziiert. Die Elektrolyse beruht lediglich auf einer räumlichen Trennung der schon durch den Lösungs- oder Schmelzvorgang aus den Elektrolyten abgespaltenen Anionen und Kationen und auf der Wanderung derselben nach den Elektroden hin. Die Leitung des elektrischen Stromes in den Elektrolyten kommt ferner im Sinne der Theorie nur dadurch zustande, daß die im Elektrolyten schon vorher durch Dissoziation abgespaltenen Ionen von den elektrisch entgegengesetzt geladenen Elektroden angezogen werden, zu diesen hinwandern und an sie ihre Elektrizität abgeben, worauf sie als unelektrische Atome oder Atomgruppen (Radikale oder Reste)*) sich abscheiden oder sekundär chemisch in Aktion treten. Die aus den elementaren Ionen entstehenden freien Elementaratome vereinigen sich sofort zu Molekülen, die entladenen Radikale (Säureanionen usw.) gehen mit noch vorhandenen unzeretzten Molekülen oder mit den der Elektrodenmaterialien oder mit dem Lösungsmittel chemische Umsetzungen ein. Infolge dieser sekun-

*) Atomgruppen, welche aus Molekülen sauerstoffhaltiger Säuren durch Austritt aller vorhandenen Hydroxylgruppen (OH) entstehen und die meistens als ganze Komplexe in andere Verbindungen übergehen, heißen Säureradikale. Die Schwefelsäure $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{---} \\ \text{OH} \end{matrix}$ ergibt SO_2 als Säureradikal, die Salpetersäure $\text{NO}_2(\text{OH})$ ebenso NO_2 usw. Treten aus den Molekülen solcher Säuren 1, 2, mehrere oder alle H-Atome aus, so resultieren Atomgruppen, die als solche unbeständig, aber als ganze Komplexe in Verbindungen eintreten können. Diese Gruppen heißen Säurereste. HNO_3 (Salpetersäure) ergibt NO_3 , H_2SO_4 (Schwefelsäure) SO_4 -Rest usw.

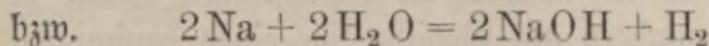
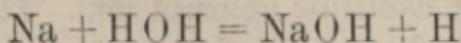
dären chemischen Vorgänge der entladenen Zonen erhält man häufig an Stelle derselben neue Verbindungen. Als ein typisches Beispiel eines sekundären Prozesses mag die Entwicklung von Sauerstoff und Wasserstoff aus Wasser, das mit Schwefelsäure versetzt ist, angeführt werden. Reines Wasser leitet den elektrischen Strom praktisch überhaupt nicht. Erst wenn geringe Mengen von Elektrolyten (Säuren, Basen, Salze) darin aufgelöst sind, wird es leitend. Ist in dem Wasser Schwefelsäure, H_2SO_4 , aufgelöst, die darin nach dem Schema $\overset{+}{\text{H}_2} \overset{-}{\text{SO}_4}$ dissoziiert, so wandert unter dem Einflusse des elektrischen Stromes der Wasserstoff an die Kathode und der Schwefelsäurerest, das Sulfation (SO_4), an die Anode. Der Wasserstoff entweicht, das Sulfation kann als Rest nicht bestehen, sondern bildet sofort wieder Schwefelsäure, indem es dem Wasser die erforderliche Menge an Wasserstoff entzieht:



Durch den Entzug des Wasserstoffes aus dem Wassermolekül wird nunmehr Sauerstoff an der Anode frei. Im Endeffekte haben wir hier die Zerlegungsprodukte des Wassers, als Folge eines sekundären chemischen Prozesses. Aus einer Lösung von Kochsalz können wir das Natriummetall durch Elektrolyse nur darum nicht gewinnen, weil die primäre Ausscheidung des Metalls:



III. Die Beziehungen zwischen chemischer und elektrischer Energie. 75
einen sekundären chemischen Prozeß mit dem Wasser zeitigt:



wodurch teilweise Natronlauge erhalten würde (in Wirklichkeit Eau de Javelle usw.).

Um die Ionen nicht mit den Atomen zu verwechseln, versteht man sie mit den Zeichen + und -, die über den betreffenden Symbolen angebracht werden. Die Wertigkeit bringt man durch die entsprechende Anzahl dieser Zeichen zum Ausdruck: $\overset{++}{\text{Ca}}$ ist zweiwertiges Kalziumion; $\overset{--}{\text{SO}_4}$ zweiwertiges Sulfation usw. Man ersetzt häufig diese Zeichen durch Punkte bzw. Striche, also Na^{\cdot} , $\text{Ca}^{\cdot\cdot}$, NO_3^{\cdot} , $\text{SO}_4^{\cdot\cdot}$ usw.

Als Arrhenius im Jahre 1887 die Lehre von der elektrolytischen Dissoziation aufstellte, stieß sie bei ihrer unwälzenden Bedeutung auf vielfachen und lebhaften Widerspruch. Man konnte sich nicht vorstellen, daß Verbindungen, wie Kalilauge, Salzsäure u. a., die mit zu den „stärksten“ bekannten Verbindungen gehören, schon beim Lösen in Wasser in ihre Komponenten zerfallen sollten. Man hielt es für unmöglich, daß in diesen Lösungen dann freie Bestandteile der Elektrolyte vorhanden sein könnten, z. B. Kalium, das doch in Berührung mit Wasser sofort reagiere usw. Die Folge hat diese und viele andere Einwände gegen die Ionentheorie widerlegt. Zunächst sind gerade die Lösungen derartiger Elektrolyte am reaktionsfähigsten, was auf eine durch den Lösungsvorgang be-

wirkte Lockerung des atomistischen Zusammenhanges innerhalb der Moleküle schließen läßt. Die Zonen sind eben nicht als Atome usw. im gewöhnlichen Sinne zu betrachten, sondern als Gebilde, die einen bestimmten Energieinhalt besitzen. Ein Atom usw. plus Energie (elektrische Ladung) macht erst das aus, was wir Zon nennen. Die elektrisch geladenen Zonen besitzen einen ganz anderen Energieinhalt als die unelektrischen Atome. Lediglich der Energieinhalt bedingt die verschiedene Äußerung desselben Stoffes. Bei den Zonen und Atomen unterscheidet sich dieser, wodurch sie verschiedene Eigenschaften aufweisen müssen.

Die elektrolytische Dissoziation von Elektrolyten findet also nur in verdünnteren (hauptsächlich) wässrigen Lösungen statt. Wir müssen uns nunmehr in eingehender Weise mit den Eigenschaften und Gesetzmäßigkeiten verdünnter wässriger Lösungen bekannt machen, um zwischen diesen und den Regeln und Tatsachen der elektrolytischen Dissoziation Zusammenhänge finden zu können.

Der Vorgang, bei dem ein fester Stoff durch Vermischen mit einem flüssigen in den flüssigen Zustand übergeht, heißt Lösung. Eine gewisse Menge eines Lösungsmittels kann bei einer bestimmten Temperatur eine ganz bestimmte Menge eines festen Stoffes lösen. Eine Lösung heißt gesättigt, wenn sie bei einer bestimmten Temperatur das Maximum des festen Stoffes gelöst enthält. Es gehen bei diesem Punkte in der Zeiteinheit so viele Moleküle des in Berührung mit seinem Lösungsmittel befindlichen festen Stoffes in Lösung, als sich aus dieser wiederum ausscheiden. Ist weniger vom

festen Stoff gelöst, als sich bei der bestimmten Temperatur in dem bestimmten Volumen überhaupt lösen läßt, so hat man eine ungesättigte Lösung. Manche Stoffe lösen sich in heißem Wasser mehr als in kaltem, einige (wie das Kochsalz) sind nahezu gleichlöslich in kaltem wie in heißem Wasser, die meisten Stoffe aber zeigen in heißem Wasser eine größere Löslichkeit als in kaltem. Je weiter eine Lösung vom Sättigungspunkt entfernt ist, je verdünnter also die Lösung ist, um so weiter sind die Moleküle des gelösten Stoffes voneinander entfernt. Verdünnte Lösungen haben nun Eigenschaften, die in mancher Hinsicht nicht von der Art oder dem Gewicht der gelösten Stoffmoleküle abhängen, sondern nur von deren Anzahl.

Lösen wir gewöhnlichen Zucker in Wasser und schichten wir über diese Lösung vorsichtig reines Wasser, so zeigen sich an der Trennungsschicht allmählich Schlieren, bis schließlich im Laufe der Zeit der Zucker aus der konzentrierteren unteren Lösungsschicht (siehe Fig. 2) in die obere Wasserschicht hinein diffundiert und das Gesamtvolumen der Lösung eine gleiche Verteilung des Zuckers aufweist. Der Zucker diffundiert -- vorausgesetzt daß die Temperatur unverändert bleibt und kein mechanisches Vermischen der beiden Schichten erfolgt -- entgegen der Schwerkraft, ohne jede äußerlich sichtbare Ursache in das reine Wasser hinein. Bringen wir nun auf die Zuckerlösung Z (s. Fig. 3) eine Scheidewand (Diaphragma) SS, die für Wassermoleküle durchlässig, aber für Zuckermoleküle undurch-

dringlich ist, und schichten auf dieses Diaphragma reines Wasser, so haben wir bei dieser Anordnung kein mechanisches Vermischen der beiden Flüssigkeitsschichten zu befürchten. Die Zuckermoleküle werden aber nach wie

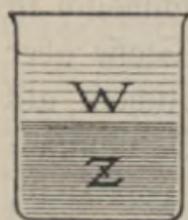


Fig. 2.

vor das Bestreben haben, in die reine Wasserschicht hinein zu diffundieren, sind jedoch daran durch die sog. halbdurchlässige (semipermeable) Wand SS gehindert. Die Moleküle des Zuckers werden in ihrem erfolglosen Bestreben, in das Lösungsmittel hinein zu diffundieren, auf die semiper-

meable Scheidewand einen Druck ausüben und diese, falls sie (wie in der Figur angedeutet) als dicht-

schließender Stempel ausgebildet ist, heben. Nach dem Prinzip Actio par est reactioni bildet sich auf der anderen Seite des Stempels ein Gegendruck aus, der Wasser in die Zuckerlösung hineintreibt, bis er dem Drucke der Zuckermoleküle die Wage hält. Verhindert man den Stempel SS am Aufsteigen durch Auflegen eines Gewichtes Q, so entspricht dieses Gewicht dem Drucke der Zuckermoleküle.

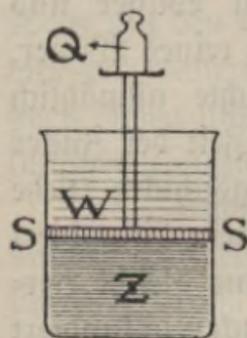


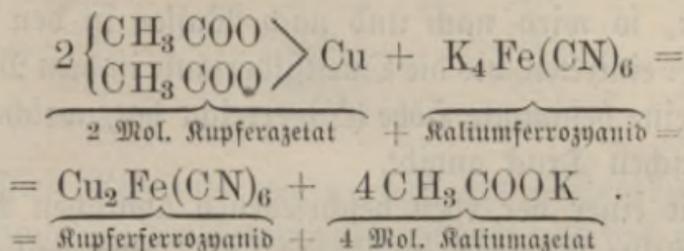
Fig. 3.

Dieser Druck heißt osmotischer Druck (vom griech. ὠσμός, Stoß), der

Stoffaustausch durch die semipermeable Wand Osmose.

Membrane, die vollkommen durchlässig für Wasser und undurchlässig für einige in Wasser gelöste Stoffe sind, stellte zuerst Moritz Traube her, indem er unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln eine Lösung von essig-

saurem Kupfer zu einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz hinzufügte. Es bildete sich an der Trennungsschicht der beiden Flüssigkeiten ein dünnes Häutchen von Ferrozyankupfer:



Die Membran ist für gelöste Stoffe undurchlässig, für Wasser durchlässig, aber wegen ihrer Zartheit für Druckmessungen nicht geeignet. Der Pflanzenphysiologe Pfeffer vermied diesen Übelstand, indem er die Membrane in den Poren unglasierter Tonzylinder (wie sie zu elektrischen Elementen verwendet werden) sich niederschlagen ließ. Er brachte in den Tonzylinder die Kupferazetatlösung und tauchte das Ganze in Kaliumferrozyanidlösung. Die in den Poren des Tonzylinders von beiden Seiten aus zusammen treffenden Lösungen schlugen dann hier dünne Membrane des gebildeten Kupferferrozyanides nieder. Diese Membran ist nun wegen des mechanischen Rückhaltes an dem Tonzylindergerüste geeignet für osmotische Druckmessungen. Zu diesem Zwecke füllt man den Tonzylinder mit Zuckerlösung ganz (s. Fig. 4) und verbindet ihn

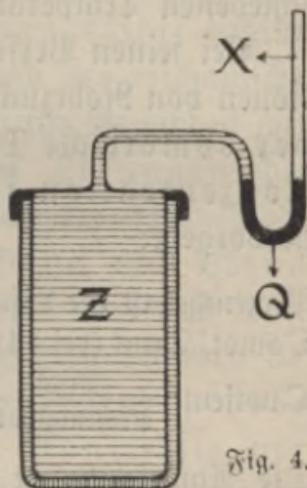


Fig. 4.

luftdicht mit einem Quecksilbermanometer, wobei die Füllung mit Zuckerlösung auf entsprechende Weise bis Q, dem einen Quecksilbermeniskus, zu erfolgen hat. Taucht man den ganzen Apparat völlig in reines Wasser, so wird nach und nach Wasser in den Tonzylinder eintreten, bis die Quecksilbersäule in dem Manometer eine bestimmte Höhe (X) erreicht hat, welche den osmotischen Druck angibt.

Mit einer der eben beschriebenen ähnlichen Apparatur stellte Pfeffer im Jahre 1877 eine Reihe von osmotischen Versuchen an, mit Zuckerlösungen und anderen Stoffen, von verschiedener Konzentration, bei verschiedenen Temperaturen.

Bei seinen Versuchen mit verschiedenen Konzentrationen von Rohrzucker ergab sich ihm die Tatsache, daß der osmotische Druck nahezu proportional der Konzentration ist, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

Prozentgehalt der Lösung c =	1	2	2,74	4	6
Osmot. Druck (bei 14° C) p =	535	1016	1513	2082	3075
Quotient: $\frac{\text{Druck}}{\text{Prozentgehalt}} = \frac{p}{c} =$	535	508	554	521	513

Die Abweichungen, welche die Werte für den Quotient $\frac{p}{c}$ untereinander zeigen, müssen auf die Inkonstanz der Temperatur und auf die äußerst schwierigen Experimentalverhältnisse zurückgeführt werden.

Weiter untersuchte Pfeffer den Einfluß der Temperatur auf den osmotischen Druck. Er fand für eine einprozentige Rohrzuckerlösung:

Gewöhnliche Temperatur	Absolute Temperatur (d. h. 273° + gewöhnliche Temperatur)	Osmotischer Druck
0° C	273	493 mm Hg
14,2 "	287,2	510 " "
32,0 "	305	544 " "
15,5 "	288,5	521 " "
36,0 "	309,0	567 " "

Diese Resultate zeigen, daß der osmotische Druck langsam mit der Temperatur ansteigt und daß eine annähernde Proportionalität zwischen der absoluten Temperatur einer Lösung und ihrem osmotischen Drucke herrscht.

Nach etwa 8 Jahren wurden die Versuchsergebnisse Pfeffer's dem Physicochemiker van t'Hoff bekannt und ließen die bei ihm auf Grund der mechanischen Wärmetheorie gebildete Vorstellung zur Gewißheit werden, daß sich die verdünnten Lösungen den Gasen analog verhalten. Van t'Hoff wies darauf hin, daß der osmotische Druck von Lösungen genau so wie der Gasdruck mit der Konzentration wächst, daß er genau so wie der Gasdruck der absoluten Temperatur proportional ist, und daß gleiche Raumteile verschiedener Lösungen von gleichem osmotischen Druck gleich viele Moleküle gelöster Stoffe enthalten, und zwar ebensoviel Moleküle, wie ein gleiches Volumen irgend eines Gases von demselben Druck und derselben Temperatur. Die in Lösung befindlichen Stoffe verhalten sich mit einem Worte so, als ob sie in dem Lösungsmittel vergast wären.

Erinnern wir uns (Büch. d. Naturw. Bd. 8, S. 82), daß alle gasförmigen Verbindungen bei 0° und einer Atmosphäre ein Molekularvolumen von 22,4 l haben, und suchen wir das Molekularvolumen in Lösung befindlicher Stoffe damit zu vergleichen. Nach den Angaben Pfeffers (s. 3. Tabelle S. 81) hat eine einprozentige Zuckerlösung bei 0° C einen osmotischen Druck von 493 mm Quecksilbersäule. Daraus berechnet sich, auf Grund der beobachteten Proportionalität mit der Konzentration, für eine 1,54prozentige Lösung bei 0° C ein osmotischer Druck von 1 Atmosphäre. Wenn die Lösung 1,54prozentig ist, so enthält sie in 100 ccm Lösung 1,54 g Zucker und folglich in 22,4 Liter 344,9 g Zucker. Nun ist die Zahl 342,2, wie sich aus der Formel des Zuckers $C_{12}H_{22}O_{11}$ berechnet, das Molekulargewicht des Zuckers. Die Differenz kommt nicht in Frage. Das Mol des Zuckers nimmt also in Lösung bei 0° und 760 mm Hg dasselbe Volumen (22,4 l) ein, wie irgendein Gas von derselben Temperatur.

Das Gesetz von Avogadro (Büch. d. Naturwiss. Bd. 8, S. 74) gilt also auch für verdünnte Lösungen von Stoffen, und wir haben hierin ein wertvolles Hilfsmittel für die Molekulargewichtsbestimmung von Stoffen, die für Dampfdichtemessungen nicht geeignet sind (s. Büch. d. Naturwiss. Bd. 8, S. 84/85). Alle Stoffe, die sich in irgendeiner Flüssigkeit lösen — und die Anzahl der löslichen Stoffe ist groß — sind nunmehr der Molekulargewichtsbestimmung zugänglich geworden. Man braucht bloß das Volumen des Lösungsmittels, die

Temperatur, die gelöste Stoffmenge und den osmotischen Druck zu bestimmen, genau so wie man bei Gasen — mutatis mutandis — verfährt. Hier tritt aber eine Schwierigkeit auf, die die ganze Methode praktisch undurchführbar machen würde. Der osmotische Druck ist experimentell sehr schwer und nicht genügend einwandfrei direkt meßbar. Zum Teil ist die Temperatur schwer konstant zu halten, zum Teil werden die semipermeablen Membrane bei größeren Drucken für gelöste Stoffmoleküle doch durchlässig. Die Versuche mit semipermeablen Membranen haben darum nur vorwiegend dazu gedient, die Theorie des osmotischen Druckes experimentell zu begründen und zu kontrollieren.

Nun gibt es aber meßbare Größen, die wiederum dem osmotischen Drucke genau proportional sind. Das Avogadro'sche Gesetz verlangt keineswegs die Kenntnis von absoluten Werten der Temperatur, des Volumens und Druckes für die Molekulargewichte, sondern nur relative Daten.

Die dem osmotischen Druck proportionalen Größen sind die Werte für die durch Auflösen von Stoffen verursachten Gefrierpunkts-erniedrigungen und Siedepunkts-erhöhungen in Lösungsmitteln.*)

Wie man aus dem gewöhnlichen Leben weiß, gefriert Salzwasser nicht so leicht wie gewöhnliches, süßes Wasser. Der Gefrierpunkt ist unter Null. Der französische Forscher Raoult zeigte nun (1882), daß, wenn 1 g eines löslichen Stoffes in 1 kg Wasser den

*) Vergl. Geigel, Die Wärme. Büch. d. Naturw. Bd. 10.

Gefrierpunkt des letzteren um $p^{\circ}\text{C}$ und ein Mol desselben Stoffes den Gefrierpunkt derselben Wassermenge um Mp° herabdrückt, letztere Größe konstant $= 1,90^{\circ}\text{C}$ ist. Also 1 Mol Zucker $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = 342,2\text{ g}$, 1 Mol Alkohol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = 46\text{ g}$ gefrieren in 1 kg Wasser $1,90^{\circ}$ unter 0°C . Lösungen also, die bei gleicher Temperatur in gleichen Raumteilen gleich viele Moleküle verschiedener Stoffe gelöst enthalten, zeigen den gleichen Gefrierpunkt. Als molekulare Gefrierpunktserniedrigung bezeichnen wir die durch Lösen von einem Mol in 100 g Lösungsmittel hervorgerufene Depression. Diese ist für Wasser $= 19$ und für verschiedene Lösungsmittel verschieden. Mp ist für Eisessig $= 39$, für Phenol $= 70$ usw. Die Methode zur Bestimmung des relativen Molekulargewichtes von löslichen Verbindungen aus der Gefrierpunktserniedrigung gipfelt darin, daß man zuerst den Gefrierpunkt des Lösungsmittels und dann, nach Auflösen der betreffenden Substanzmenge darin, den Gefrierpunkt der Lösung bestimmt. Wenn wir z. B. Wasserstoffsuperoxyd (s. Bücher der Naturw. Bd. 8, S. 76) in Wasser zu 3,3% lösen, so beobachten wir eine Gefrierpunktsdepression von $2,03^{\circ}\text{C}$. Hieraus berechnen wir die Depression einer 1prozentigen H_2O_2 -

Lösung aus $\frac{2,03}{3,3}$ mit $0,615^{\circ}\text{C}$. In der Gleichung $Mp = 19$ bedeutet M das gesuchte Molekulargewicht und p die Depression einer 1prozentigen Lösung mit $0,615^{\circ}\text{C}$. Hieraus ist $M = \frac{19}{0,615} = 30,9$ das Mole-

kulargewicht von H_2O_2 . Tatsächlich beträgt das Molekulargewicht aber 34. Die prozentuale Zusammensetzung des Wasserstoffsuperoxyds stimmt nun ebenso gut auf die Formel HO wie auf H_2O_2 . Da nun die Formel $H_2O_2 = 34$ dem gefundenen Molekulargewicht 30,9 näher kommt als die $HO = 17$, so muß diesem Stoffe die Formel H_2O_2 zuerkannt werden.

Die Verhältnisse bei der Siedepunkterhöhung von Lösungen liegen analog wie bei der Gefrierpunkterniedrigung. Auch hier fand Raoult, daß äquimolekulare Lösungen bei derselben Temperatur in demselben Lösungsmittel dieselbe Dampftension und darum denselben Siedepunkt besitzen. Hier ist analog, wenn p^0 die Erhöhung des Siedepunktes von 1 kg reiner Lösungsmittel durch 1 g eines Stoffes und M das Molekulargewicht bedeutet, $M p^0 = \text{konstant}$ für ein bestimmtes Lösungsmittel, für Wasser $0,52^0$, Alkohol $11,5$ usw. Die molekulare Siedepunkterhöhung ist die durch 1 Mol eines Stoffes in 100 g Lösungsmittel verursachte Erhöhung des Siedepunktes. Sie ist im allgemeinen kleiner als die molekulare Gefrierpunkterniedrigung. Ebenso ist auch die zu beobachtende Siedepunkterhöhung kleiner als das Intervall bei den Gefrierpunkterniedrigungen. Letztere Methode, die kryoskopische, ist darum genauer als das Siedepunkt- oder ebullioskopische Verfahren.

Berücksichtigen wir, daß Lösungen mit demselben Lösungsmittel, welche durch eine semipermeable Membrane voneinander geschieden sind, nur dann im Gleich-

gewicht miteinander sind, wenn sie gleichen osmotischen Druck haben d. h., wenn sie isotonisch sind; daß isotonische Lösungen mit demselben Lösungsmittel bei gleicher Temperatur, den gleichen Gefrierpunkt, gleiche Dampfspannung und somit gleichen Siedepunkt haben, so besitzen wir eine Reihe von zusammenhängenden Größen zur Bestimmung der Molekulargewichte gelöster Verbindungen. Diese Gesetzmäßigkeiten gelten aber ohne weiteres nur für sogenannte indifferenten, hauptsächlich organische Stoffe, nicht aber für wässrige Lösungen von Säuren, Basen und Salzen. In anderen als wässrigen Lösungsmitteln zeigen auch diese Stoffe normales Verhalten. In wässrigen Lösungen aber ergeben sich für diese Substanzen nach den obigen Gesetzmäßigkeiten stets kleinere Werte, als zu erwarten wären. Die molekulare Gefrierpunktniedrigung ist z. B. für sie zu groß. Die meisten einbasischen Säuren, einwertigen Basen, eine Reihe von Alkalisalzen einbasischer Säuren zeigt für Wasser M_p etwa 37 statt 19. Kalkmilch zeigt unter anderen den dreifachen Wert. Ganz parallel damit gehen die Abweichungen der Siedepunkterhöhungen und der osmotischen Drucke. Sowohl van t'Hoff wie Raoult fanden diese Abweichungen von den gesetzmäßigen Grenzen in teilweise sehr wichtigen Fällen, keiner von ihnen konnte aber diese Anomalien erklären. Man mußte sich damit behelfen, die Ausnahmen als Tatsachen anzuerkennen und ihr Dasein durch einen Faktor i in den Gleichungen zum Ausdruck zu bringen. Der aus der Theorie berechnete osmotische Druck mußte mit diesem Faktor multipliziert

werden, um den wirklich beobachteten zu ergeben. Der Irrationalitätsfaktor i bildete das Schmerzenskind der van t'Hoff'schen Theorie des osmotischen Druckes.

Hier war nun der Punkt, an dem Arrhenius mit seiner Dissoziationstheorie angriff. „Dadurch — es sind Ostwalds Worte —, daß diese beiden Theorien vereinigt wurden, konnte beiden geholfen werden, indem keine etwas verlor, sondern im Gegenteil die schwervermißte Ergänzung und Bervollkommnung erhielt. Man erkennt alsbald, was für eine außerordentliche wertvolle Bestätigung für die Brauchbarkeit beider Theorien dadurch gewonnen wurde, daß jede von ihnen den ganzen Gedanken- und Beziehungskreis des anderen durch diese Verbindung auch zu eigenem Eigentum erhielt.“

Elektrolyte zeigen bei der Verdünnung der Lösung anormal hohe osmotische Drucke, die mit dem Grade der Verdünnung anwachsen. Diese Erhöhung des osmotischen Druckes wird von den Dissoziationsprodukten, den Ionen, hervorgerufen, die bezüglich des Druckes sich genau wie Moleküle äußern. Der Dissoziationsgrad hängt, wie bereits erwähnt, von der Verdünnung der Lösung ab. Für leicht dissoziierende Stoffe wird dieser sein Maximum erreichen etwa bei einer Konzentration von einem Grammäquivalent in 1000 Litern. Maßgebend für den Dissoziationsgrad ist auch die Natur des Elektrolyten. Starke Säuren, wie Salzsäure usw., starke Basen (KOH) und Salze (d. h. die Neutralisationsprodukte von Basen

und Säuren) dissoziieren leicht. Die experimentelle Bestimmung des dissoziierten Anteiles läßt sich sehr leicht ausführen, wenn man die elektrische Leitfähigkeit der betreffenden Lösung mißt. Das Maß der Leitfähigkeit ist die von dem Elektrolyten transportierte elektrische Menge. Man bestimmt den elektrischen Widerstand W des Elektrolyten in Ohm-Einheiten und nennt den auf eine normale Distanz von 1 cm und Normalgröße von 1 qcm der Elektroden bezogenen reziproken

Wert des Widerstandes $\frac{1}{W}$ die Leitfähigkeit. Zwei Leitfähigkeitsbestimmungen, eine bei der gegebenen Konzentration des Elektrolyten, eine nach sehr weitgehender Verdünnung, genügen im allgemeinen, um den Dissoziationsgrad zu erkennen. Die Leitfähigkeit L_1 stelle den durch völlige Dissoziation sich ergebenden Wert dar, L_2 den Betrag einer teilweisen Dissoziation, so muß sich, da nur die vorhandenen Ionen die Leitung des Stromes besorgen können, die Dissoziation für eine bestimmte Konzentration ergeben aus $i = \frac{L_1}{L_2}$, wenn i den Dissoziationsgrad bezeichnet.

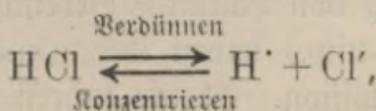
Haben wir in einer wässerigen Elektrolytlösung (z. B. einer Säure, Base oder eines Salzes) N Moleküle des Elektrolyten, von welchen erstere sich in n Ionenbestandteile spalten können — es muß hier ausdrücklich hervorgehoben werden, daß der Zerfall eines Moleküls sich in mehr als zwei Ionen vollziehen kann; der geringste Betrag für n ist 2, für K_2SO_4 , Kaliumsulfat ist, $n = 3$, nämlich $K' + K' + SO_4''$ usw.

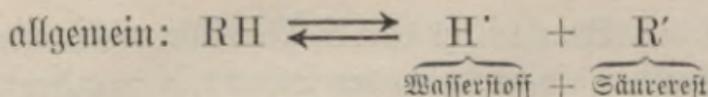
— und ist ein Bruchteil α der N -Moleküle völlig in Ionen gespalten, so sind in der Lösung $N - \alpha N = N(1 - \alpha)$ nichtdissoziierte Moleküle und $\alpha n N$ Ionen vorhanden, was an Gesamtpartikeln im Elektrolyten ergibt:

$$\underbrace{N(1 - \alpha)}_{\text{Nichtdissoziiert}} + \underbrace{\alpha n N}_{\text{Dissoziiert}} = \underbrace{N(1 + \alpha[n - 1])}_{\text{Summe der Partikeln.}}$$

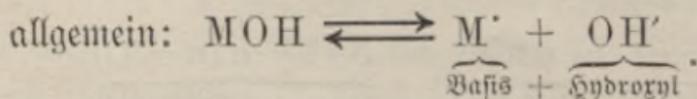
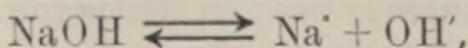
Anstatt eines jeden der N Moleküle bekommen wir also $1 + (n - 1)\alpha$ Partikeln (Summe der undissoziierten Moleküle und Ionen). Den Ausdruck $1 + (n - 1)\alpha$ bezeichnet man mit i . Berücksichtigt man i bei dem osmotischen Drucke oder noch besser bei den proportionalen Gefrierpunktniedrigungen oder Siedepunkterhöhungen, bei denen wir die Gesamtheit der undissoziierten Moleküle und der freien Ionen bestimmen, so erhalten wir richtige Werte für osmotische Drucke usw. Arrhenius selbst fand in einer sehr großen Anzahl von Fällen genau denselben Wert für die bei den osmotischen Druckmessungen sich ergebenden Plusdifferenzen einerseits und den Leitfähigkeiten andererseits, was eine glänzende Bestätigung seiner Anschauungen bedeutete.

Bei der elektrolytischen Dissoziation hat man einen Gleichgewichtszustand zwischen den ungespaltenen Molekülen und den Ionen. Eine einbasische Säure (z. B. HCl) wird bei beginnender Verdünnung der wässrigen Lösung das Spiel zeigen:





ebenso wie die wässrige Lösung einer Base:



Es läßt sich hierauf leicht die Gleichung für das Massenwirkungsgesetz anwenden. Aus der erhaltenen Formel kann man dann ohne weiteres ersehen, daß die Dissoziation zurückgedrängt werden muß, wenn ein Stoff mit gleichen Ionen in die Lösung gebracht wird, was man bei einem Salzelektrolyten einfach dadurch erreicht, daß man ein anderes Salz zusetzt, das dieselbe Base oder Säure wie das erste hat.

Auf Grund dieser Erwägungen sind wir in der Lage, für die Stoffklassen der Säuren und Basen eine einheitlichere Definition zu geben. Säuren sind Stoffe, die in wässriger Lösung Wasserstoffionen, Basen solche, die Hydroxylionen abspalten. Der Dissoziationsgrad ist ein Maß für die Stärke der Säuren und Basen. Je mehr freie Wasserstoffionen ein in Lösung befindliches Mol einer Säure abspaltet, um so stärker ist die Säure; dasselbe gilt für eine Base je nach dem Gehalte der OH-Ionen in wässriger Lösung. Die gemeinsamen Reaktionen aller Säuren (saurer Geschmack, Rötung von Lackmus, Vereinigung mit Basen oder Metallen usw.) haben ihre gemeinsame Ursache in dem Wasserstoffion. Ebenso führen die allen Basen

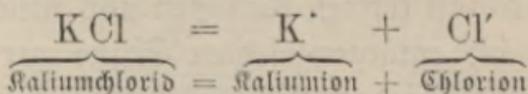
III. Die Beziehungen zwischen chemischer und elektrischer Energie. 91

gemeinschaftlichen Eigenschaften (laugenhafter Geschmack, Bläuung von Lackmus, Vereinigung mit Säuren usw.) auf den gemeinsamen Gehalt an Hydroxylionen zurück. In den Salzen können Kationen und Anionen gleichzeitig und im entgegengesetzten Sinne zur Äußerung gelangen. Es ist jedoch leicht erkennbar, daß alle Salze mit gleichen Kationen ohne Rücksicht auf die verschiedenen Anionen sich gleich verhalten, ebenso wie solche mit gleichen Anionen und verschiedenen Kationen sich gleich äußern. Ein Salz gibt in Lösung selten eine Reaktion, die es als ein Ganzes charakterisiert. Alle Reaktionen, die in wässriger Lösung vor sich gehen, stellen sich als Ionenreaktionen dar. In allen Verbindungen, die Chlor als Ion enthalten, wie die Salzsäure oder Metallchloride, wird Chlor durch Silbernitrat oder besser dessen Silberion ausgefällt, wobei unlösliches, also undissoziiertes AgCl entsteht. In Verbindungen aber, in denen Chlor nicht als einfaches Chlorion, sondern als komplexes, zusammengesetzteres Ion in Lösung geht, läßt sich dieses durch Silberion nicht nachweisen. Wir haben z. B. Kaliumchlorat KClO_3 , das Kaliumsalz der Chlorsäure HClO_3 . In wässriger Lösung dissoziiert es in K' und ClO_3' , nach der Gleichung: $\text{KClO}_3 = \text{K}' + \text{ClO}_3'$. Das Silberion aus der wässrigen Silbernitratlösung vermag darum kein AgCl auszufällen. Erhitzen wir das Kaliumchlorat, so wird Sauerstoff entweichen, ein Vorgang, der direkt zur Sauerstoffdarstellung dient:

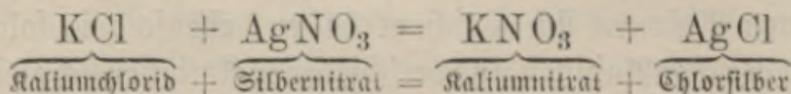


oder: $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$.

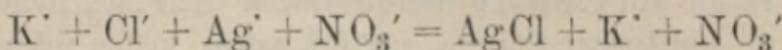
Lösen wir nun das Erhitzungsprodukt in Wasser, so haben wir nunmehr:



das Chlorion, das bei Zufügen von Silbernitrat:



oder in Zonenformel:



gibt.

Auf Grund der Zonentheorie läßt es sich verstehen, daß verdünnte Lösungen von zwei neutralen Salzen trotz der teilweise anzunehmenden Umsetzung (s. oben S. 16) beim Zusammenmischen keine Wärmetönung aufweisen. Sie sind eben schon vorher als freie Zonen vorhanden. Bei Umsetzungen in Lösungen gilt überhaupt allgemein, daß sich immer die am wenigsten dissoziierten Verbindungen bilden. Werden zwei Lösungen gemischt, von denen die eine den Elektrolyten AC, die andere eine genau äquivalente Menge des Elektrolyten CD enthält, und ist hierbei die zu erwartende Verbindung AC unlöslich, so wird sich diese ausscheiden; während BD in einem mehr oder weniger dissoziierten Zustande gelöst bleiben wird. Nun ist aber kein Stoff absolut unlöslich. Es wird darum etwas von dem ausgefallenen AC von der darüber befindlichen Flüssigkeit gelöst werden, wenn es sich meistens auch

nur um sehr geringe Mengen handeln wird. Will man AC — wie dies bei jeder Analyse erforderlich ist — so vollständig als nur möglich ausscheiden, so muß man entweder von AB oder von CD, die beide ein Ion mit AC gemeinsam haben, etwas „Überschuß“ zu der Flüssigkeit hinzusetzen.

Es ist hier angebracht, auf die Theorie der Indikatoren hinzuweisen. Unter Indikatoren versteht man Stoffe, die den äußerlich sich nicht bemerkbar machenden Eintritt der Neutralisation von Säure und Alkali durch Farbeintritt oder Farbenumschlag sichtbar machen. Wenn wir bei Erörterung des Richterschen Gesetzes (S. 14) als Beispiel Natronlauge und Schwefelsäure neutralisiert haben, so haben wir berechnete Mengen von Base und Säure in Reaktion gebracht und das Vorhandensein der Neutralität durch Lackmüstinktur als Indikator festgestellt. Lackmus ist ein Indikator, der durch Spuren von Säure rot und durch Spuren von Basen blau gefärbt wird. Die wässerige Lösung dieses Indikators, die Lackmüstinktur, ist eine blaue Flüssigkeit. Gibt man einige Tropfen dieser Tinktur zu einer Base, so wird die blaue Farbe intensiver. Eine Säurelösung färbt diese Tinktur dagegen rot. Versetzt man eine neutrale Salzlösung mit blauer Lackmüstinktur, so verändert sich die Farbe nicht. Ein Tropfen von Säure genügt jedoch, um die Farbe sofort in Rot umschlagen zu lassen. Läge eine Flüssigkeit basischer Natur vor, so würde der Tropfen Säure zum Farbenumschlag nicht genügen. Vielmehr müßte zunächst so viel Säure zugefügt werden, bis die Base

neutralisiert wird. Erst nach Eintritt der Neutralität genügt ein Tropfen einer verdünnten Säurelösung, um den Farbumschlag auf „Zwiebelrot“ hervorzurufen. Ein anderer Indikator ist Phenolphthaleïn, ein weißer Stoff, der sich in Alkohol farblos löst. Einige Tropfen dieser farblosen alkoholischen Lösung geben in alkalischen Lösungen intensive Rotfärbung. In sauren Lösungen tritt keine Färbung ein. Wenn man also eine durch Phenolphthaleïn rot gefärbte Alkalilösung mit Säure vorsichtig neutralisiert, so bleibt die Flüssigkeit so lange rot gefärbt, bis Neutralisierung eingetreten ist. Ein Tropfen Säure genügt dann, um die noch schwach rote Färbung farblos verschwinden zu lassen. Die Indikatoren sind selbst meist von schwach saurer, einige alkalischer Natur, doch naturgemäß in so geringem Grade, daß dieser ihr Charakter im Vergleich mit den anzuzeigenden Säuren oder Basen nicht in Frage kommt. Versetzt man eine Säurelösung mit einigen Tropfen eines Indikators saurer Natur, so wird die ohnehin schon schwache Dissoziation des Indikator-moleküls durch den großen Überschuß der Säure-H-Zonen völlig hintangehalten. Fügt man zu der Säurelösung eine gelöste Base hinzu, so werden die H-Zonen der Säure durch die OH-Zonen (Hydroxyl) neutralisiert. Ist die angewendete Säure stark, d. h. weitgehend dissoziiert, so bleiben bis zum Schluß der Neutralisierung, der Titration, genügend viel H-Zonen übrig, um die Dissoziation des Indikators zu verhindern; erst sowie ein Tropfen Basis über den Neutralisationspunkt hinaus in die Flüssigkeit gelangt, entstehen die stark dissoziierten Alkaliverbin-

III. Die Beziehungen zwischen chemischer und elektrischer Energie. 95

dungsanionen des Indikators. Die Farbe der Indikatoranionen kommt zum Vorschein bzw. zur Geltung. Es tritt Färbung bzw. Farbumschlag ein. Die Farbenreaktion ist scharf. Liegt jedoch eine schwache, d. h. wenig dissoziierte Säure vor, so sind gegen Ende der Titration nicht genügend H^+ -Ionen vorhanden, um die Dissoziation des Indikatormoleküls völlig zu paralisieren. Bevor noch der Neutralisierungspunkt, das Ende der Titration, erreicht sein wird, sind in der Flüssigkeit neben dem undissoziierten Indikatormolekül schon Anionen desselben vorhanden, die Flüssigkeit zeigt schon vorher die Umschlagsfarbe, die Titration ist nicht mehr scharf, der Endpunkt unsicher. Hat man also eine schwache Säure zu titrieren, so muß der Indikator sehr viel schwächer sauer sein und die titrierende Base muß stark ionisierende, deutlich gefärbte Alkalisalanionen geben. Das Phenolphthalein entspricht bei schwachen Säuren sehr gut, wenn mit einer starken Base titriert wird. Vom Standpunkt der elektrolytischen Dissoziationstheorie ist also die Wirkungsweise des Phenolphthaleins z. B. folgendermaßen zu verstehen. Phenolphthalein, selbst von schwach saurem Charakter, ist in wässriger Lösung fast gar nicht dissoziiert. Diese undissoziierte Substanz ist farblos. Fügen wir jedoch zu dieser undissoziierten, farblosen Flüssigkeit Spuren von Alkali hinzu, so bildet sich das Alkalisalz dieser schwachen Säure, das stark dissoziiert und rot gefärbt ist. Aus dem Phenolphthalein entstehen rot gefärbte Anionen. Fügt man dann zu der rot gefärbten Flüssigkeit Säure, also H^+ -Ionen

zu, so bildet der Säurerest (z. B. NO_3) mit dem Alkali des Phenolphthaleins neutrale Salzionen und die H -Ionen der Säure führen die Indikator-Ionen in undissoziiertes, farbloses Phenolphthalein zurück. Das Verhalten des sogenannten Polreagenzpapieres erklärt sich ebenso einfach, wenn man bedenkt, daß ein solches Papier mit einer Lösung von neutralem Alkalisalz (z. B. NaCl) und von Phenolphthalein getränkt ist. Durch Einwirkung des elektrischen Stromes zerfällt sich nämlich das neutrale Alkalisalz unter Abscheidung von Alkali an dem negativen Pol, an der Kathode. Das freie Alkali bildet aber mit dem Phenolphthalein sofort das rot gefärbte Anion des Phenolphthaleins. Hat man schwache Basen zu neutralisieren, so eignet sich Phenolphthalein nicht. Ammoniak z. B. erfordert einen gewissen Überschuß zur Färbung des Indikators, weil das Ammoniumsalz des Phenolphthaleins bei der erheblichen Verdünnung der Titrierflüssigkeit nahezu völlig hydrolysiert, d. h. mit den Ionen des Wassers selbst in Reaktion tritt.

Diese Ionenwirkung des Wassers kommt bei der außerordentlich geringen Dissoziation desselben (in die H - und OH -Ionen) für gewöhnlich nicht in Frage und tritt nur bei neutralen Salzen in Erscheinung, die aus einer schwachen Säure und einer starken Base oder umgekehrt gebildet wurden. Die Anionen und Kationen eines solchen Salzes werden sich mit den entsprechenden Ionen des Wassers zu nichtdissoziierten Säuren oder Basen rückbilden. Zur Zurückdrängung der Dissoziation solcher schwacher Säuren oder Basen genügen die

wenigen H_2 und OH_2 -Zonen des Wassers. Andererseits bleiben die Zonen der früher partnerbildenden Säuren oder Basen neben den Zonen des Wassers übrig und verursachen stark saure bzw. basische Reaktion. Diese Vorgänge spielen sich — *mutatis mutandis* — naturgemäß auch bei Verbindungen von schwachen Säuren mit schwachen Basen ab.

Wir sprachen von den Zonen als von den nach den Elektroden „hinwandernden“ Bestandteilen der Elektrolyte. Aus dem Umstande, daß an den Elektroden stets äquivalente Mengen der Bestandteile eines Elektrolyten ausgeschieden werden, könnte man schließen, daß die Zonen sich innerhalb der Lösung mit gleicher Geschwindigkeit zu den beiden Elektroden hinbewegen: die einen zu dem positiven, die anderen zum negativen Pol hinwandernd. Früher nahm man dies auch an. Der noch jetzt unter den Lebenden weilende greise Physikochemiker Hittorf in Münster konnte jedoch zeigen, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Zonen, der Anionen und Kationen, verschieden sind. Die Tatsache, daß äquivalente Mengen der Zonen an den Elektroden abgeschieden werden, steht damit keineswegs im Widerspruch. Es verändert sich eben, wie in scharfer Weise und messend experimentell nachweisbar ist, die Konzentration der Elektrolytlösung an den beiden Elektroden (bei genügender Stromdauer!) und zwar in einer von der mittleren Flüssigkeitsschicht und von einander unterschiedlichen Weise. Es wird z. B. die Elektrolytlösung an der Anode konzentrierter, an der Kathode

dagegen verdünnter werden. Bei einem Versuche Hittorfs war ein Strom, der 32,2 mg Silbermetall aus einer Silbernitratlösung abscheiden konnte, durch eine AgNO_3 -Lösung von bestimmter Konzentration hindurchgeschickt worden. An der Kathode erfolgte eine Abnahme der Konzentration, entsprechend 16,8 mg Silber als Silbernitrat. Da die Gesamtmenge an Silbernitrat in der Elektrolytlösung notwendigerweise konstant bleiben mußte, betrug die Konzentrationszunahme an der Anode ebensoviel. Wären von der Anode keine Silberionen durch Abscheidung fortgewandert, so würde die Konzentrationszunahme 32,2 betragen haben. Die Abnahme an der Kathode infolge Wanderung der Kationen ist somit gleich $32,2 - 16,8 = 15,4$, d. h.

$$\frac{\text{Geschwindigkeit des Kations Ag}^+}{\text{Geschwindigkeit des Anions NO}_3^-} = \frac{\text{Abnahme an der Anode}}{\text{Abnahme an der Kathode}} = \frac{15,4}{16,8} = 0,917.$$

Aus den Geschwindigkeitsverhältnissen für jede Substanz kann man dann die „Überführungszahlen“ nach Hittorf berechnen.

Es ist auch leicht, die absoluten Geschwindigkeiten der Ionen zu bestimmen. In der nachfolgenden kleinen Tabelle sind die hauptsächlichsten einwertigen Ionen bezüglich ihrer absoluten Geschwindigkeiten in verdünnter wässriger Lösung bei 18°, bei einem elektrischen Potentialabfalle von 1 Volt pro Zentimeter zwischen den Elektroden, in Zentimetern pro Stunde angegeben:

Einwertige Kationen		Einwertige Anionen	
H	10,8	OH	5,6
K	2,05	Cl	2,12
NH ₄	1,98	J	2,19
(Ammoniumgruppe)		NO ₃	1,91
Na	1,26	(Salpetersäurerest)	
Ag	1,66		

In dem galvanischen Element besaß man schon seit 100 Jahren eine Vorrichtung, um chemische Energie in elektrische umzuwandeln. Eine durchaus befriedigende Erklärung des Zusammenhanges zwischen chemischen und elektrischen Vorgängen konnte jedoch erst im Jahre 1889 Walter Nernst (s. S. 61), damals Assistent am Ostwald'schen physikalisch-chemischen Institut an der Leipziger Universität, geben. Nernst führte einen neuen Begriff, den des Lösungsdruckes oder der Fugazität ein. Ähnlich wie eine Flüssigkeit an ihrer Oberfläche so lange verdampft, bis der entstandene Dampfdruck gleich der Dampfspannung der Flüssigkeit ist, oder ebenso wie sich ein Salz in Wasser so lange löst, bis der dem Salze eigentümliche „Lösungsdruck“ sich — analog wie bei der Verdampfung — mit dem in der Lösung bemerkbar machenden osmotischen Druck ins Gleichgewicht setzt, ebenso haben auch die Metalle das Bestreben, in Flüssigkeiten in Ionenform überzugehen. Dieser Lösungsdruck der Metalle hängt nur von der chemischen Natur derselben ab und ist konstant, so lange festes

Metall vorhanden ist. Dem Lösungsdrucke strebt andererseits der osmotische Druck der Metallionen entgegen. Die Menge der Kationen, die durch den Lösungsdruck in die Flüssigkeit hineingetrieben wird, läßt sich selbst mit unseren empfindlichsten Meßhilfsmitteln nicht so ohne weiteres nachweisen, was auf die geringe Menge der Kationen schließen lassen muß. Dies ist nicht etwa in der Kleinheit des Lösungsdruckes begründet, sondern in dem zwischen Zonen und Metall alsbald eintretenden Gleichgewichtszustand, indem das negativ geladene Metall auf seine positiv geladenen Zonen wiederum eine Anziehung ausübt. Der Endeffekt dieses fortwährenden Spieles: Hineintreiben von Zonen in die Lösung, Niederschlagen auf dem Metalle, wird dann nicht ohne weiteres meßbar sein. Es brauchen aber bei der hohen elektrischen Ladung der Zonen nur sehr wenige derselben in Lösung zu gehen, um ein meßbares Potentialgefälle zwischen der Lösung und dem Metalle zu bewirken. Bezeichnen wir mit P den Lösungsdruck eines Metalles M , mit p den osmotischen Druck seiner Kationen, so haben wir 3 Fälle zu unterscheiden: 1) P ist größer als p . Das Metall treibt Kationen in die Flüssigkeit (s. Fig. 5). Dadurch werden M negativ, die Kationen positiv geladen. Es tritt ein Gleichgewichtszustand ein. Leiten wir die elektrischen Ladungen einzeln ab, so werden von M so lange Kationen in die Lösung nachgetrieben, bis $P = p$ wird, worauf der Fall 2) herrscht, daß keine Potentialdifferenz auftreten kann. Wird 3) P kleiner als p , so werden sich die Kationen auf dem Metall

niederzuschlagen, der Elektrolyt wird negativ, das Metall positiv geladen werden. Auch hier wird bei Ableitung der elektrostatischen Ladungen die Abscheidung so lange verlaufen, bis $P = p$ ist.

Unter Zugrundelegung dieser Auffassung läßt sich an der Hand mathematischer Beweise ein galvanisches Element als eine Maschine ansehen, welche durch den elektrolytischen Lösungsdruck der Metalle getrieben wird. Die galvanischen Elemente oder

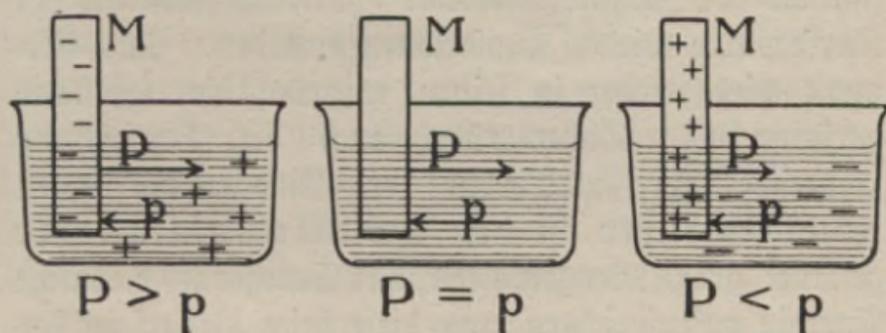
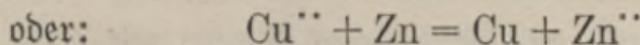
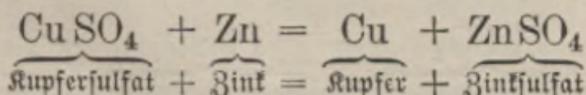


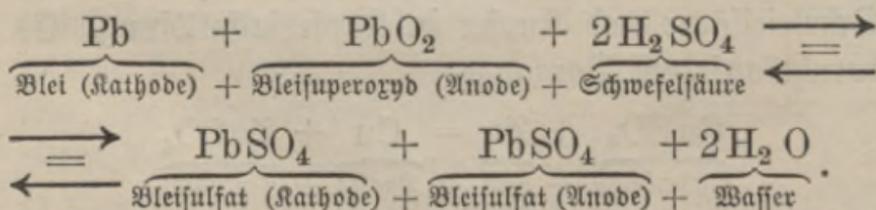
Fig. 5.

besser ausgedrückt die galvanischen Ketten können wir in (umkehrbare) reversible und irreversible Ketten einteilen. Eine wichtige Kette der ersten Klasse ist das bekannte Daniell-Element: Zink in verdünnter Schwefelsäure und Kupfer in Kupfersulfatlösung. Es beruht auf dem Vorgange:



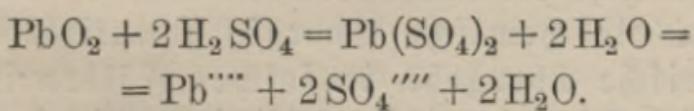
Der elektrische Strom kommt hier dadurch zustande, daß der Lösungsdruck des Zinkes denjenigen des Kupfers

übertrifft. Das Kupfer sendet seine Kationen in die Kupfersulfatlösung und wird dabei selbst negativ elektrisch geladen. Die an dem Kupfer sich ausscheidenden Kupferkationen gehen in gewöhnliche Atome über und geben hierbei ihre positive Ladung an die Elektrode ab, wodurch diese eben positiv geladen, also zur Kathode wird. Schicken wir nun in umgekehrter Richtung einen Strom durch das Daniellsche Element, machen wir also den positiven Pol zum negativen und umgekehrt, so werden sich an der Zinkplatte wieder Zinkionen und an der Kupferplatte wieder Kupferionen entladen. Das Element wird wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückversetzt. Daher rührt auch die Bezeichnung „reversibel“ oder „umkehrbar“ her. Eine der wichtigsten reversiblen Ketten ist der Bleiakкумулятор. Er gestattet, große Mengen elektrischer Energie als chemische Energie aufzuspeichern und diese beim Bedarf in der ersten Form wieder zu entnehmen. Der Bleiakкумулятор setzt sich zusammen aus Bleiplatten in verdünnter Schwefelsäure, die abwechselnd mit Bleisuperoxyd überzogen und miteinander verbunden sind. Bei der Entladung haben wir:

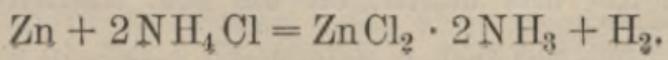


Der Strom hört auf, wenn beide Platten mit Bleisulfat überzogen sind. Diesem Entladungsstrom entspricht in umgekehrter Reihenfolge der Ladungs-

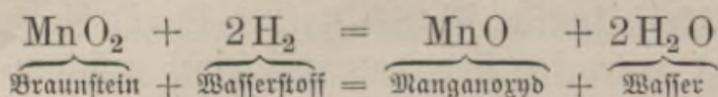
strom. Man kann sich die Strombildung in der Weise erklären, daß in der verdünnten Schwefelsäure Ionen von Bleibisulfat $Pb(SO_4)_2$ (daß Pb ist hier vierwertig) vorhanden sind, daß zwei seiner positiven Ladungen an die PbO_2 -Platte abgibt (indem es selbst in den zweiwertigen Zustand übergeht), wodurch diese elektropositiv geladen wird. Auf der anderen Seite gehen von der Bleiplatte, durch den Lösungsdruck angetrieben, positive Bleiionen in Lösung, wodurch letztere elektronegative Ladung annimmt. In der Lösung verbinden sich dann die Bleiionen mit dem aus $Pb(SO_4)_2$ freigewordenen Sulfationen SO_4'' zu elektrisch neutralem und als unlöslich sich ausscheidendem Bleisulfat $PbSO_4$ (Pb ist hier zweiwertig). Daß durch den Entladungsstrom verbrauchte Bleidisulfat wird aus PbO_2 und H_2SO_4 nachgebildet, nach der Gleichung:



Zu den irreversiblen Ketten gehören u. a. das Bunsen- und das Leclanchésche Element. Letzteres, das in den Haushaltungen vielfach zur Speisung von Klingelleitungen Verwendung findet, besteht aus Zink in konzentrierter Salmiaklösung und aus Kohle in Braunstein, durch einen porösen Tonzylinder von der Salmiaklösung getrennt. Die Kohle ist in den Braunstein eingebettet und dient zur Entnahme des Stromes. Bei diesem Elemente spielt sich der Vorgang ab:



Die Wasserstoffionen gelangen an den Braunstein und reduzieren ihn, während Zink in Lösung geht:



Bei den irreversiblen Ketten stellt ein umgekehrt fließender Strom den ursprünglichen Zustand nicht wieder her.

Ebenso wie bei den galvanischen Ketten chemische Energie in elektrische umgewandelt wird, können allgemein Ionenreaktionen elektrischen Strom erzeugen, wenn man für passende Versuchsanordnungen Sorge trägt. Eine Reihe von Experimenten erhärten diese Behauptung. Umgekehrt deutet das Auftreten eines elektrischen Stromes in einer Kette eine chemische Reaktion an. In den Fällen, in denen sich aus chemisch miteinander reagierenden Stoffen galvanische Ketten aufbauen lassen, und in denen die chemische Energie quantitativ in elektrische übergeht, in solchen Fällen ist es möglich die chemische Affinität direkt und sicher in Voltcoulombs d. i. als elektrische Energie einwandfrei zu messen.

IV. Die Beziehungen zwischen chemischer und strahlender Energie (Photochemie).*)

Das Ergrünen und Wachsen der Pflanzen, die Färbung von Früchten und Blumen, das Bleichen der Wäsche auf dem Rasen, die bis zum Auftreten von

*) Vergl. auch Büch. d. Naturw. Bd. 4, 5, 8, 10 und 11.

Sonnen- und Gletscherbrand sich steigende Wirkung auf die menschliche Haut und — last not least — die Möglichkeit überhaupt sehen zu können, alle diese und ähnliche Naturvorgänge sind Äußerungen und Wirkungen der sichtbaren oder unsichtbaren strahlenden Energieform des Lichtes. Die in neuerer Zeit entdeckten Strahlengattungen, wie Röntgen-, Radium- u. ä. Strahlen zeigen in ähnlicher und teilweise gesteigerter Weise Phänomene, die sich als Resultate einer Umwandlung von strahlender Energieform in chemische darbieten. Seit undenklichen Zeiten erzeugt die Menschheit Licht durch chemische Prozesse. Ob man nun die Kienfadel unserer Altvordern, die Öllampe, das Kerzen-, Petroleum- oder Leuchtgaslicht betrachtet, bei allen diesen u. ä. Beleuchtungsarten ist der Vorgang im Grunde der gleiche, daß Licht entsteht aus der durch den chemischen Vorgang der Verbrennung freiwerdenden Wärme. Das Leuchten des Johannis-käfers, des Glühwurmes, der Seesterne, Quallen, Krebse und Fische usw. ist nichts weiter als das Ergebnis chemischer Prozesse unter Freigabe von Licht. Wir haben hier den umgekehrten Vorgang wie bei den zuerst erwähnten Erscheinungen, dort Umwandlung von strahlender Energie in chemische, hier Umwandlung von chemischer in strahlende Energie. Bei der leicht zu erkennenden Wichtigkeit dieser beiderseitigen Energieumformungen für physiologische und volkswirtschaftlich-technische Probleme, bei dem Alter mancher Erkenntnisse auf diesem Gebiete sollte man meinen, daß die hier herrschenden Verhältnisse und Gesetzmäßigkeiten

gesicherter Besitz des menschlichen Wissens wären. Trotz der eminenten Bedeutung der Wechselwirkung zwischen der strahlenden und chemischen Energie sind die hierher gehörenden Prozesse aus der Natur, Wissenschaft und Technik noch nicht in dem Maße untersucht worden wie die thermochemischen und elektrochemischen Relationen. Die Ursache davon liegt in den Schwierigkeiten, die sich der experimentellen Behandlung der Probleme entgegenstellen. Wir besitzen kein bequemes und zuverlässig genaues Maß für die Messung der strahlenden Energie. Zudem ist eine Trennung der rein strahlenden Energie von der sie fast stets begleitenden thermischen Strahlung sehr schwer zu ermöglichen.

Die chemische Energie verwandelt sich entweder direkt oder indirekt über die thermische Energieform in die strahlende Energie. Ein von Lichtentwicklung begleiteter chemischer Prozeß, mit dem keine gleichzeitige, wesentliche Wärmeproduktion verbunden ist, heißt Chemilumineszenz, während ein mit gleichzeitiger Wärme- und Lichtreaktion erfolgender chemischer Vorgang als Verbrennung anzusprechen ist und als Temperaturstrahlung bezeichnet wird. Der Übergang von chemischer in strahlende Energie, die Leuchtreaktion, kann also nach dem Schema erfolgen:

1) Chemische Energie \longrightarrow Strahlende Energie (Chemilumineszenz).

2) Chemische Energie \longrightarrow Wärme \longrightarrow Strahlende Energie (Temperaturstrahlung).

Die Chemilumineszenz ist nur eine Form der Lu-

minescenz überhaupt. Luminescenz ist die Erscheinung, die beim Übergang irgendeiner Energieart, unter Ausschluß der Wärme, in die strahlende auftritt. Das Luminescenzlicht ist also strahlende Energie, die nicht aus Wärme entsteht. Da nun Luminescenz bei allen Temperaturen erfolgen kann, so ist es nicht ohne weiteres zu entscheiden, ob eine Strahlung zunächst eine reine Temperatur- oder Luminescenzstrahlung darstellt und dann, ob eine reine Temperaturstrahlung nicht auch noch von einer Luminescenzstrahlung begleitet ist. Mit Bestimmtheit können wir eine sichtbare Strahlung als reine Luminescenzstrahlung bezeichnen, wenn das Leuchten schon unter 400°C eintritt, da ja eine Temperaturstrahlung erst bei höherer Temperatur möglich ist.

Wenn wir die beim Übergange von chemischer in strahlende Energie stattfindenden Verhältnisse näher kennen lernen wollen, müssen wir also die chemischen Reaktionen für die Luminescenz-Lichterzeugung bei Temperaturen unterhalb 400°C studieren. Hat die untersuchte chemische Reaktion eine über die Grenze von 400°C hinausgehende Temperaturerhöhung zur Folge, so kann man natürlich — wie oben gesagt — von der sich hierbei zeigenden Strahlungserscheinung nicht als von einer reinen Chemiluminescenz sprechen. In manchen Fällen vermag man aber die Leuchterscheinung einer chemischen Reaktion auf tiefere Temperaturen herabzudrücken. Der weiße Phosphor z. B. oxydiert sich an der Luft, zuerst langsam, dann rapid, unter starker Feuererscheinung zu Phosphorperoxyd. Das hierbei in Erscheinung tretende Licht ist fast hauptsächlich Temperatur-

strahlung, da die Verbrennungswärme des Phosphors eine sehr hohe ist. Läßt man aber Phosphor in feinsten Verteilung sich an der Luft oxydieren, und trägt man dabei durch Wärmeentziehung Sorge dafür, daß die Temperatur nicht bis zum Entzündungspunkt des Phosphors (zirka 50° C) steigen kann, so erfolgt eine langsame, im Dunkeln direkt wahrnehmbare Oxydationsleuchtwirkung, die eine reine Chemilumineszenzerscheinung darstellt. Man kann diesen Vorgang leicht beobachten, wenn man weißen Phosphor in Schwefelkohlenstoff löst und die Lösung auf eine Holzbrettfläche ausgießt. Die Schwefelkohlenstoffflüssigkeit verdampft in kürzester Zeit und hinterläßt den Phosphor in feinsten Verteilung auf einer größeren Fläche. Die Phosphorteilchen beginnen sich langsam unter Rauchbildung (P_2O_5 -Teilchen) zu oxydieren, die Reaktionswärme wird jedoch von dem Holzbrette aufgenommen, so daß keine Entzündung der Phosphorpartikelchen stattfinden kann. Im Dunkeln sieht man nun die Leuchterscheinung der Chemilumineszenz. Es genügen Spuren von Phosphor, um diese Erscheinung hervorzurufen. Experimentatoren, die mit weißem Phosphor an der Kleidung, den Händen usw. in Berührung gekommen sind, leuchten förmlich, manchmal noch nach Tagen, im Dunkeln.*) Wie

*) Verfasser dieses hatte beim Experimentieren mit größeren Quantitäten weißen Phosphors das Unglück, daß ein den Phosphor enthaltender Glaskolben platzte, und daß sich der beim Erhitzen auf 40 — 50° C verflüssigte Phosphor auf den Holzexperimentiertisch und Holzfußboden ergoß. Die sofort mit Wasser und Sand vorgenommenen Ablöschungsversuche erstickten das

diese mit Chemilumineszenz verbundene Oxydationsreaktion des weißen Phosphors, gibt es noch sehr viele chemische Reaktionen, die mit Lumineszenz verlaufen. Die hierbei beobachteten Leuchtwirkungen sind jedoch meistens schwach und darum nicht deutlich genug festzustellen.

Man nennt das Lumineszenzlicht auch kaltes Licht. Diese Bezeichnung ist darum nicht zutreffend, weil — wie oben bemerkt — Lumineszenzstrahlung bei jeder Temperatur, sowohl bei niederer als auch bei hoher, stattfinden kann. Wenn sie bei niederer Temperatur eben als reine Lumineszenz anzusehen ist, so kann die Lumineszenz bei höherer Temperatur neben der Temperaturstrahlung den größten Teil der beobachteten Strahlung überhaupt ausmachen. Man kann auf die Stichhaltigkeit dieser Behauptung in Fällen schließen, in denen die Helligkeit der durch chemische Reaktion hervorgerufenen Lichterscheinung in keinem Verhältnis zu der auftretenden Temperatur steht. Brennendes Magnesium hat eine Temperatur von etwa 1200

ausbrechende Feuer zwar sofort, konnten jedoch das beim Zusammenkehren der erstarrten Phosphorstücke auf den Holzflächen immer wieder ausbrechende Feuer nur schwer unterdrücken. Verfasser mußte darum bis spät in die Nacht hinein, allein im Laboratorium verweilen, um einen event. Feuerausbruch im Keime zu ersticken. Als er dann etwa um Mitternacht jede Gefahr für beseitigt halten konnte und sich entfernte, so schien er im dunklen Treppenhaus einer Lichtsäule gleich, sich zu bewegen. Die auf den Treppenläufern von dem Schuhwerk hinterlassenen Phosphorspuren glimmten im milden Lichte nach, so daß spät heimkehrende Bewohner des Hauses die Erscheinung für Spuk hielten.

bis 1300° C. Zieht man aber die sehr erhebliche Lichtentwicklung in Rechnung, so müßte diese Temperatur etwa 4000 — 5000° betragen, wenn diese strahlende Energie aus der Wärme allein hervorgegangen wäre. Man kann also daraus schließen, daß der größte Teil der hier auftretenden strahlenden Energie Chemilumineszenz ist, bei der das Licht durch direkte Umsetzung von chemischer in die strahlende Energieform hervorgerufen wird.

War bisher von den Leuchtreaktionen die Rede, bei denen die freiwerdende chemische Energie mehr oder weniger direkt und ohne wesentliche Wärmeentwicklung in strahlende überging, so haben wir in den von Wärme- und Lichtentwicklung zugleich begleiteten chemischen Vorgängen Leuchtreaktionen zu betrachten, bei denen die chemische Energie teilweise eine Umwandlung in Wärme und Licht erfährt, meistens aber derart, daß das sichtbare Licht erst durch die hohe Temperatursteigerung der beteiligten Stoffe zustande kommt. Diese durch chemische Prozesse bewirkte Temperaturstrahlung nennt man Verbrennung.

Eine Verbrennung im chemischen Sinne ist — wie hier hervorgehoben werden muß — nicht bloß eine unter Feuererscheinung verlaufende Verbindung eines Stoffes mit Sauerstoff (Luft), also eine Oxidation allein, sondern überhaupt jede mit Feuer(Licht-)erscheinung verbundene Vereinigung zweier Stoffe. Das Element Chlor z. B., ein gelbgrünes Gas von großer chemischer Aktivität gegenüber den meisten anderen Elementen, schon bei gewöhnlicher Temperatur, brennt im Wasserstoffgase

unter Bildung von gasförmiger Salzsäure. Füllt man einen mit der Öffnung nach unten gehaltenen Glaszylinder mit Wasserstoffgas, entzündet den Wasserstoff an der Öffnung und läßt aus einem Glasrohre Chlorgas zuerst auf den brennenden Wasserstoff und dann ins Innere des Zylinders einströmen, so brennt das entzündete Chlorgas in der Wasserstoffatmosphäre. Umgekehrt brennt auch eine Wasserstoffflamme in einer Chloratmosphäre. Chlor verbindet sich mit Kupfer, Antimonmetallpulver und mit vielen anderen Metallen unter Feuererscheinung. Phosphor verbrennt in einer Chloratmosphäre mit fahler Flamme zu Chlorphosphor. Eine brennende Kerze brennt im Chlorgas weiter, dabei wird jedoch Ruß abgeschieden. Es verbindet sich nämlich das Chlor mit dem Wasserstoff der kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Kerzengase und der Kohlenstoff fällt als Ruß nieder. Man sieht aus den angeführten Beispielen, daß eine Verbrennung auch unter Ausschluß von Sauerstoff stattfinden kann, also nicht notwendigerweise eine Oxydationswirkung sein muß.

Bei der Verbrennung lassen einige Stoffe nur ein Erglühen beobachten, wie feinstes Pulver einiger Metalle z. B. Eisen, Wolfram, auch reinste Kohle, während andere Stoffe mit Flamme verbrennen, z. B. gewöhnliche Steinkohle, Holz, Stearin usw. Die Flammenbildung erfolgt durch Entwicklung gasförmiger, brennbarer Zersetzungsprodukte unter dem Einfluß der Hitze und durch die Temperatursteigerung dieser Gase bis zum Glühen. Entstehen bei der Verbrennung nur gasförmige, brennbare Stoffe, so leuchten viele Gase fast gar nicht oder

nur sehr schwer. Wasserstoff z. B. verbrennt unter gewöhnlichem Druck mit fast farbloser Flamme. Komprimiert man jedoch ein Wasserstoff-Sauerstoffgemisch unter 20 Atmosphären Druck, so ist diese Wasserstoffflamme stark leuchtend geworden. Eine nicht leuchtende Flamme kann bei gewöhnlichem Druck auch durch „Beimischung“ anderer glühender Gase zum Leuchten gebracht werden. Die Salze mancher Metalle geben nämlich in der nicht leuchtenden Flamme Dämpfe von Metallionen, die für das Metall des betreffenden Salzes charakteristisch sind. Eine nichtleuchtende Wasserstoff- oder Leuchtgasflamme wird z. B. durch Natriumsalze gelb, durch Kaliumsalze violett, durch Lithiumsalze karmoisinrot gefärbt usw. Hierauf beruht übrigens der spektralanalytische Nachweis vieler Elemente in ihren Verbindungen. Flammen werden hauptsächlich leuchtend durch nicht vergaste, zur Glut erhitzte Stoffe, die darin anwesend sind. Alle Flammen, welche neben gasförmigen auch feste Verbrennungsprodukte ergeben, leuchten. Magnesium z. B. verbrennt mit leuchtender Flamme, weil das beim Verbrennen entstehende, feinst verteilte Magnesiumoxyd bei der Flammentemperatur unvergasbar ist und zum Glühen gebracht wird. Eine gewöhnliche Gasflamme (Schwalbenschwanzbrenner) leuchtet darum, weil unverbrannte Kohlenstoffteilchen darin zum Glühen gebracht werden. Von dem Vorhandensein der Kohlenstoffteilchen kann man sich überzeugen, wenn man in die Flamme einen kalten Gegenstand, z. B. einen Porzellanteller hineinhält. Der Gegenstand zeigt Rußflecke, also Kohlenstoffabscheidung. Dabei ist die Menge des in einer Flamme

zum Glühen gebracht und dadurch Licht ausstrahlenden Kohlenstoff sehr gering. Es läßt sich im Überschlag ein Volumen von zirka 2 cem des leuchtenden Teiles einer Gasflamme, mit 150 Liter Gasverbrauch pro Stunde, mit ungefähr 0,1 mg (also ein Tausendstel Gramm) festen glühenden Kohlenstoff berechnen. Wird umgekehrt einer von glühenden Kohlenstoffteilchen leuchtend gemachten Gasflamme genügend Luft zugeführt, so tritt eine Entleuchtung ein. Die Gasflamme verbrennt ohne Rußabscheidung und wird nichtleuchtend. Die „Entleuchtung“ der Flamme ist nicht nur etwa dem die vollständige Verbrennung der Kohlenstoffteilchen bewirkenden Luftsauerstoffe zuzuschreiben, sondern sie ist durch die Verdünnung des verbrennenden Gases durch den Luftstickstoff und durch die hierdurch noch erfolgende Abkühlung bedingt. Diese Ansicht findet ihre Stütze in dem Versuch. Wenn man nämlich dem brennenden Leuchtgase das zwei- bis dreifache Volumen Stickstoff beimischt, so tritt ebenfalls Entleuchtung ein. Viele in der Luft mit nichtleuchtender Flamme verbrennende Stoffe geben bei der Verbrennung in reinem Sauerstoff leuchtende Flammen, da keine Abkühlung durch den Luftstickstoff erfolgen kann.

Auf dem Prinzip der Luftzuführung zu dem leuchtenden Gase beruht der Gebrauch des Bunsenbrenners im Laboratorium und im Hausgebrauch für Heiz- und Leuchtzwecke. Bei dem Gasglühlicht, wenn also ein Thor-Zer-Strumpf durch die Gasflamme zur Erhitzung gebracht wird, ist eine nicht rußende, farblose Flamme erforderlich. Ob bei diesem Gasglühlicht neben der

Temperaturstrahlung nicht auch Chemilumineszenz eine Rolle spielt, mag dahingestellt bleiben. Wenn auch viele Forscher die Erklärung des Phänomens beim Auerstrumpf, mittels Chemilumineszenz, entschieden ablehnen, so hat jenes Argument doch viel Anlockendes für sich.

Ein Vergleich der Ökonomie in der Überführung von chemischer Energie auf direktem oder indirektem Wege, über die Wärme, in die sichtbare Lichtenergieform, zeigt die häufige Überlegenheit der Chemilumineszenz. Bedenkt man, daß unser künstliches Licht das Produkt von Temperaturstrahlung („heißes Licht“) ist, so wird man beim Anblick der chemilumineszierenden Erscheinungen in der Natur einen neuerlichen Ansporn zum tieferen Eindringen in das Walten der Natur finden müssen.

Die Umwandlung von strahlender in chemische Energie kann bei den Stoffen a priori nur erfolgen, wenn die strahlende Energieform durch die betreffenden Stoffe überhaupt absorbiert wird. Weder die durchgelassenen noch die reflektierten Strahlen vermögen irgendeine chemische Einwirkung auszuüben. Es kann also eine Reaktion nur dann lichtempfindlich sein, wenn von einem an der Reaktion beteiligten Stoffsysteme mindestens eines gefärbt ist. Gewöhnlich wird bei der Absorption von Licht durch Stoffe auch eine Umsetzung von strahlender Energie in thermische erfolgen, eine thermische Absorption. Die gleichzeitige Umwandlung von strahlender Energie in chemische heißt im Gegensatz dazu die photochemische Absorption.

Um die chemische Wirksamkeit der Lichtstrahlung zu messen, bedienen wir uns der sog. Aktinometer. Es sind dies Vorrichtungen, in denen wir einen bestimmten chemischen Prozeß unter dem Einfluß bestimmter Lichtstrahlen während einer gewissen Zeit sich abspielen lassen. Die Angaben derselben sind nur relativ, da Strahlen von verschiedener Wellenlänge verschieden starke Veränderungen bewirken und bei Anwendung gleicher Wellenlängen die Wirkung auf die verschiedenen Stoffe verschieden ist. Das von Bunsen und Roscoe konstruierte und bei ihren Untersuchungen

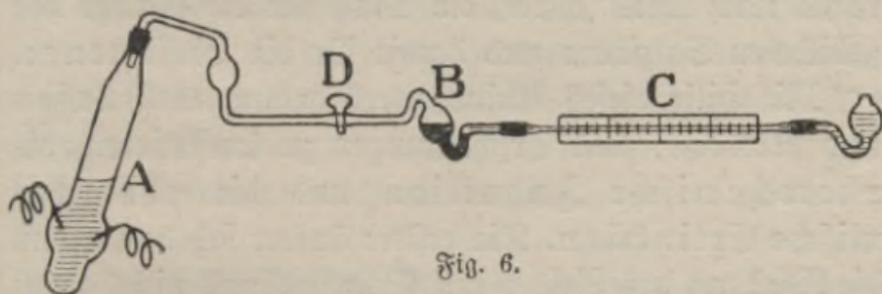


Fig. 6.

verwendete Chlorknallgas-Aktinometer (s. Abb. 6) beruht auf der Tatsache, daß sich ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff, sog. Chlorknallgas, bei Belichtung außerordentlich rascher verbindet als im Dunkeln, in dem es jahrelang keine Verbindungstendenz zeigte. Die sich verbindende Menge ist proportional der Lichtintensität. Da die gebildete Salzsäure von Wasser sehr begierig absorbiert wird, gibt die Volumabnahme des ursprünglichen Gasraumes ein Maß für die Intensität der Bestrahlung. In dem Gefäße A wird aus Salzsäure elektrolytisch Chlorknallgas (zu gleichen Teilen H und Cl) entwickelt, in der Mitte ist das an seinem

unteren Teile geschwärzte „Insolationsgefäß“ B, das mit dem „Skalenrohr“ C durch Schliff oder Schlauchstück in Verbindung steht. Das Skalenrohr trägt an seinem rechten Ende ein kleines mit Wasser gefülltes Gefäß. Wenn alle Flüssigkeit sich mit dem aus A entwickelten Chlorknallgas gesättigt hat, wird der Hahn D vor dem Insolationsgefäß geschlossen. Läßt man das Lichtstrahlenbündel auf das Insolationsgefäß fallen, so verbindet sich das Cl-H-Gemisch in demselben zu HCl, die vom Wasser sofort absorbiert wird, wodurch sich entsprechend der Wasserfaden im Skalenrohr von rechts nach links schiebt, ein Maß für die Menge der gebildeten Salzsäure und damit für die Lichtmenge.

Mit Hilfe dieses Aktinometers gelang es Bunsen und Roscoe, zwei Erscheinungen zu konstatieren, die photochemische Induktion und die photochemische Extinktion. Die erstere äußert sich darin, daß die Wirkung des Lichtes auf Chlorknallgas nicht gleich in ihrer vollen Stärke einsetzt, sondern mit der Dauer der Einwirkung erst bis zum Maximum gelangt. Die Extinktion ist eine Folge der Arbeit bei der photochemischen Verbindung, für welche eine äquivalente Menge Licht verschwindet. Diese letztere Erscheinung ist wahrscheinlich von allgemein gültiger Natur. Licht, das durch Chlorknallgas hindurchgegangen war, ist in seiner Wirksamkeit auf Chlorknallgas stark geschwächt. Außer der rein optischen Absorption haben wir hier eben noch eine chemische Absorption zu verzeichnen.

Von den Gesetzmäßigkeiten der photochemischen Wirkung sei nur erwähnt, daß die chemische

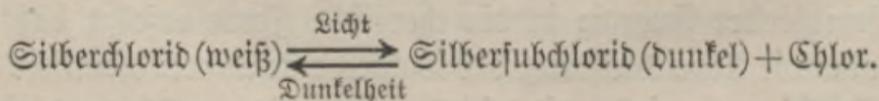
Wirkung der Lichtstärke proportional ist, daß das Produkt aus der Lichtstärke und der Einwirkungsdauer, der sog. photochemische Effekt, der Gesamtwirkung während dieser Zeit sich als proportional erweist, daß die Intensitäten in zwei verschiedenen Entfernungen von derselben Lichtquelle umgekehrt proportional den Quadraten der Entfernungen sind.

Gehen wir nun dazu über, die Erscheinungen der Umwandlung von strahlender Energie in chemische zu betrachten, so hätten wir bei diesen als Lichtreaktionen zu bezeichnenden Vorgängen, ähnlich wie bei den Leuchtreaktionen, die Möglichkeit, zwei Gruppen zu unterscheiden. Zu der einen Gruppe können Reaktionen gezählt werden, bei denen die zur Wirkung gelangende strahlende Energie, „katalytisch“ wirkend, einen an und für sich erfolgenden chemischen Vorgang zu rascherem Verlaufe bringt. Die strahlende Energie leistet hier scheinbar keine Arbeit. Zu der anderen Gruppe von Lichtreaktionen gehören Vorgänge, bei denen durch Lichteinwirkung und Umwandlung, chemische Energie zur Aufspeicherung gelangt. Da nun beide Gruppen von Lichtreaktionen nach denselben photochemischen Gesetzen verlaufen, so ist anzunehmen, daß auch im Falle der katalytischen Lichtreaktionen zunächst eine Umsezung von strahlender Energie in die chemische Form erfolgt, daß aber die Arbeitsleistung des Lichtes eine andere chemische Reaktion bewirkt, die eine weitere Umwandlung der ursprünglich erhaltenen chemischen Energie zur Folge hat.

Die durch strahlende Energie bewirkten chemischen Vorgänge sind sehr mannigfaltig.

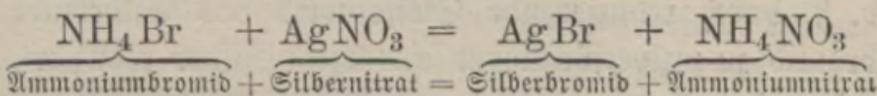
Eine Reihe von Elementen erleidet durch die Einwirkung des Lichtes Umwandlung in physikalischer Hinsicht. Schwefel ändert seine Kristallform, der gelbe, leicht entzündliche und in Schwefelkohlenstoff lösliche giftige Phosphor geht beim Belichten in die rote allotrope Modifikation über, in der er schwer entzündlich, nicht toxisch wirkt und in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Das Selen, ein dem Schwefel nahe verwandtes Element, zeigt die Eigentümlichkeit, daß es durch Belichtung seinen elektrischen Widerstand ändert, um nach Aufhören derselben den ursprünglichen Wert wieder anzunehmen. Von dieser Tatsache macht man in neuester Zeit Gebrauch, um Lichteindrücke „in die Ferne zu telegraphieren“. Diese sog. Fernphotographie (Korn) ist sehr vielversprechend.

Der Prozeß der Schwärzung des Chlorsilbers beruht auf dem Umstande, daß das weiße Chlorsilber bei der Belichtung unter Abgabe von Chlorgas in das dunkle Silbersubchlorid (ein niederes Chlorid des Silbers) übergeht. In der Dunkelheit erfolgt unter Chloraufnahme Rückbildung des weißen Silberchlorids. Silbersubchlorid kann also neben Chlorgas nur bestehen, so lange es dem Einfluß des Lichtes ausgesetzt ist:



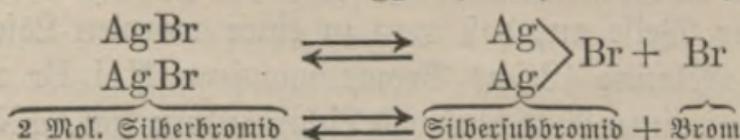
Auf dieser Eigenschaft des Silberchlorids und des Silberbromids beruht der Prozeß der Photographie. Bekanntlich belichtet man in der Kamera eine auf den

aufzunehmenden Gegenstand eingestellte Glasplatte, die mit einer Bromsilbergelatineemulsion in dünner Schicht überzogen ist. Diese Bromsilberemulsion besteht aus farblosem Leim oder Gelatine, in welcher sich fein vertheiltes Bromsilber befindet. Man fertigt die Emulsion in der Weise an, daß man zu einer warmen Lösung von Gelatine (Leim) Bromammonium NH_4Br und hierauf, unter Ausschluß von Licht, Silbernitrat AgNO_3 hinzufügt. Die Menge des Silbernitrats wird derart bemessen, daß ein geringer Teil vom Ammoniumbromid unverbraucht übrigbleibt. Es müßte sich nun sogleich sichtbar die Reaktion vollziehen:



Das Bromsilber scheidet sich tatsächlich auch gleich aus, jedoch in so feiner Form, daß man die Ausscheidung nur als milchige Trübung, Opaleszenz, bemerkt. Das Bromsilber hat sich in kolloïdaler Form (s. Bücher d. Naturw. Bd. 8, S. 27) ausgeschieden. Diese Bromsilbergelatine ist noch wenig lichtempfindlich, erst durch längeres Erwärmen „reißt“ die Masse zu einer undurchsichtig weißgelben Beschaffenheit, wobei sich das kolloïdale Silberbromid in feinkörniger Form in der Gelatine abscheidet. Nunmehr ist die Masse „reif“ und lichtempfindlich und kann erkalten. Man zerschneidet die erstarrte Masse in Streifen und wässert sie zur Entfernung des gebildeten Ammoniumnitrats und des überschüssigen Ammoniumbromids gründlich aus. Dann wird die durch Erwärmen wieder verflüssigte Gelatine

auf Glasplatten gegossen, erstarren und trocknen gelassen. Die so gewonnenen Bromsilbergelatine-trockenplatten dienen der photographischen Belichtung. Bei diesem Vorgange entsteht an den belichteten Stellen Silbersubbromid Ag_2Br , nach der Gleichung:



Das freie Brom wird hierbei von der Gelatine gebunden. Je intensiver die Belichtung war, desto mehr Silbersubbromid ist gebildet. Die exponierte Platte, das latente Bild enthaltend, wird nun „entwickelt“, d. h. durch reduzierende Stoffe wird das Silbersubbromid zu pulverförmigem schwarzem Silber reduziert, während das unverändert gebliebene Silberbromid unbeeinflusst bleibt. Die Reduktionsmittel, die „Entwickler“, sind größtenteils organischer Natur, z. B. Pyrogallussäure, Hydrochinon in alkalischer Lösung. Ist das Bild durch die Entwicklung genügend kräftig zum Vorschein gekommen, so wird das noch vorhandene lichtempfindliche Bromsilber durch Natriumthiosulfatlösung (Antichlor) herausgelöst, und die fixierte Platte ist nach Auswaschen und Trocknen als „Negativ“ zum „Kopieren“ fertig. Das hier skizzierte Verfahren zum Photographieren bildet nur einen Ausschnitt aus der Reihe von verschiedenartigen Methoden. Alle beruhen sie auf der Tatsache, daß bestimmte Stoffe durch die Einwirkung des Lichtes chemische Veränderungen erleiden, d. h. auf der Leistung chemischer Arbeit durch die Energieform des Lichtes.

Daß Beziehungen zwischen Licht- und Leuchtreaktionen stattfinden, zeigt das Beispiel der Ozonbildung (s. Büch. d. Naturwiss. Bd. 8, S. 88 ff.) aus Sauerstoff durch ultraviolette Bestrahlung. Lassen wir auf Sauerstoffgas ultraviolette Strahlen einwirken (Quecksilberdampflampenbestrahlung), so bildet sich als Folge der Lichtreaktion Ozon bis zu 3%. Bei diesem Ozongehalt hört jede weitere Bildung davon auf. Es ist das „photochemische Gleichgewicht“ eingetreten. Hören wir mit der Bestrahlung des Gasgemisches auf, so verwandelt sich das Ozon unter Wärmeentwicklung wieder in Sauerstoff zurück. Es tritt die „Dunkelreaktion“ ein. Diese Rückverwandlung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur langsam. Erwärmt man jedoch das Sauerstoff-Ozongemisch auf etwa 350° C, so tritt eine derart rasche Umwandlung des Ozons in Sauerstoff ein, daß die im vorigen Falle als Wärme sich entwickelnde chemische Energie diesmal eine teilweise Umsetzung in strahlende Energie erfährt, es erfolgt eine Chemilumineszenz. In letzter Linie wird hier die absorbierte strahlende Energie als Lumineszenzlicht wiedergegeben. Auf einem ähnlichen Vorgange beruht wohl auch das Nachleuchten der Bologneser Leuchtsteine im Dunkeln, wenn diese „Luminophore“ vorher dem Tageslichte, dem Lichte einer Magnesiumflamme oder einer Quarzlampe ausgesetzt werden.

Ein äußerst wichtiger photochemischer Vorgang ist der durch die strahlende Energie der Sonne bewirkte Assimilationsprozeß der chlorophyllhaltigen (grünen) Pflanzen. Alle animalischen Wesen atmen in letzter

Linie Kohlen säure (CO_2) aus, welches Gas für den Bestand der Organismen eine Gefahr bedeutet. Menschen und Tiere ersticken bekanntlich in einer Kohlen säure-atmosphäre. Daß nicht schon längst eine Überfüllung unserer Atmosphäre mit diesem erstickend wirkenden Gase stattgefunden hat, rührt daher, daß es in den grünen Pflanzen eine Zersetzung erleidet, bei welcher freier Sauerstoff wieder zurückgebildet wird, etwa nach dem Schema $\text{CO}_2 = \text{C} + \text{O}_2$, wobei dann der O wieder in die Atmosphäre zurückgelangt. Die zu diesem Zersetzungs Vorgange erforderliche Arbeit gewinnen die Pflanzen aus dem Sonnenlichte. Nur in der Sonnenstrahlung können sie ihre heilsame Wirksamkeit ausüben. Scheiden sie den Sauerstoff aus dem Kohlendioxyd aus, so verwenden sie den Kohlenstoff mit Wasserstoff und etwas Sauerstoff und anderen Elementen für die zu ihrem Aufbaue erforderlichen mannigfaltigen organischen oder Kohlenstoffverbindungen. Das photochemische Gleichgewicht:

Kohlen säure + Wasser \rightleftharpoons Stärke + Sauerstoff
 entspricht in der Richtung von links nach rechts der Licht-, von rechts nach links der Dunkelreaktion.

Der von den grünen Pflanzen in chemische Energie übergeführte Anteil von strahlender Energie ist nach den Untersuchungen nur sehr gering. Nur etwa 0,7% erfährt durch die Pflanzen eine Überführung in die chemische Energieform, nur 0,7% der Sonnenstrahlenergie werden ausgenutzt. „Kein Krokodil,“ sagt der Wiener Forscher Skrabal, „kein amerikanischer Milliar-

där und alle Wohltätigkeitsanstalten der Welt könnten der arbeitenden Menschheit mehr Entlastung und Segen bringen wie jener Gelehrte, dem es einmal gelingen wird, den Ökonomiekoeffizienten der Transformation der Sonnenenergie um einige wenige Prozente zu verbessern.“

Wenn die Pflanzen ihrerseits Tieren und Menschen zur Nahrung dienen, so sind sie darum die unentbehrlichen Vermittler, welche die Energie der Sonnenstrahlen in die Form chemischer Energie transformieren. In letzter Linie verdanken wir also einem photochemischen Vorgange unsere Existenz.*)

Zu der strahlenden Energie gehört außer dem Licht noch die Reihe jener in neuerer und neuester Zeit erkannten Energieformen (Röntgen-, Radiumstrahlen usw.), die mehr oder weniger starke chemische Wirkungen ausüben vermögen. Es ist hier nicht der Platz, über das noch in den Anfängen befindliche Gebiet Erörterungen anzustellen (vgl. Bugge, Strahlungsercheinungen. Büch. d. Naturwiss. Bd. 4). Die Zukunft wird über diese Wechselbeziehungen noch manche überraschende Tatsachen zutage fördern.

*) Andererseits beeinflussen die Sonnenstrahlen die Lebensfunktionen chlorophyllfreier Pflanzen (Pilze), hemmend oder zerstörend dieselben gar.

Namen- und Sachregister.

- Absoluter Nullpunkt, Reaktionen in dessen Nähe 63.
Absorption, photochemische 114.
thermische 114.
Adami 66.
Additionsvorgang 8.
Aethan 21.
Affinität 5. 7.
kalorisches Maß der 60.
Meßbarkeit als elektrische Energie 104.
spezifische 23.
Aktinometer 115 f.
Aktive Masse 31.
Allotrope Modifikation 118.
Umlagerung 19. 118.
Ammoniumbromid 119.
Ammoniumchlorid, Bildung von 8 f. 48.
Dampfdichte von 11. 48 f.
Dissoziation von 9. 48 f.
Ammoniumgruppe NH_4 11 f. 19.
Ammoniumcyanat 18 f.
Anionen 68.
Anlagerungen von chemischen Verbindungen und Grundstoffen 18.
Anode 68.
Arbeit, Prinzip der maximalen 59 f.
Arrhenius, Svante 70. 72. 75. 87.
Assimilationsprozeß 121 f.
Atome, Verkettung der 19.
Ätzkali, Zerlegung von 66 f.
Avogadro 82.
Avogadrosches Gesetz für verdünnte Lösungen 82.
Azethlen, Kondensation von 20.
Baryumchlorid, Einwirkung auf Natriumsulfat 15. 27.
Umsetzung mit Natriumcarbonat 24.
Baryumcarbonat, Bildung aus Baryumchlorid und Natriumcarbonat 24.
Baryumsulfat, Bildung aus Baryumchlorid und Natriumsulfat 15. 27.
Basen, Definition der 90.
Neutralisationswärmen der 55.
Benzol, Bildung aus Azethlen durch Kondensation 20. 22.
Bergman, Torbern 23.

- Berthelot, Marcellin 56. 59. 60.
Taf. III.
- Berthelotsches Prinzip 59 f.
- Berthollet, G. L. 26. 28.
- Berzelius 66.
- Bindung, kettenförmige, von Kohlenstoffatomen 22.
ringförmige, von Kohlenstoffatomen 22.
von Kohlenstoffatomen 21.
- Bindungen, freie 21.
von Kohlenstoffatomen 21.
- Bleiakkumulator, Theorie des 102 f.
- Bleikammerverfahren 46.
- Bleisulfat 103.
- Bleisuperoxyd, Wirkung im Akkumulator 102 f.
- Bodenstein 44.
- Bologneser Leuchtsteine 121.
- Bombe, kalorimetrische 56.
- Braunstein, Reduktion von 104.
- Brom, Einwirkung auf ungesättigte Verbindungen 21 f.
- Bromammonium, Einwirkung auf Silbernitrat 119.
- Bromsilbergelatineemulsion, Herstellung von 119.
- Bromsilbergelatinetrockenplatten 120.
- Bugge 46. 67. 104. 123.
- Bunsen 103. 115 f.
- Bunsenbrenner 113.
- Carlisle 66.
- Chemilumineszenz 106 ff.
- Chlor, Verbrennung im Wasserstoffgase 110 f.
- Chlorgas, Einwirkung auf Quecksilberoxyd 63.
Verbrennungen im 111.
- Chlorion, Fällung durch Silberion 91.
- Chlorknallgas, elektrolytisches 115.
=Aktinometer 115.
- Chlormonoxyd, endotherme Reaktion bei 63.
- Chlor Silber, Schwärzung durch Licht 118.
- Clausius 72.
- Coulomb 70.
- Dampfdichten, abnorme 11. 47 f.
- Daniell=Element, Theorie 101 f.
- Davy, Humphry 66. Taf. I.
- Defantieren 24 f.
- Dextrose, Spaltungsprodukt von Rohrzucker 32 ff.
- Diaphragma aus Asbest 12.
aus Chlorammonium 12.
halbdurchlässiges 78 f.
- Diffusionsgeschwindigkeit von Gasen 12.
- Dissoziation 8. 48.
chemischer Verbindungen 10 f.
- Dissoziationsgrad 87 f.
- Dissoziationstheorie, elektrische 72. 76. 87 f.
- Dissoziation, Zurückdrängung durch Ionen 90.
- Donny, F. W. 40.

- Druck, Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit 40.
 osmotischer 78.
 Dunkelreaktion 121.
- B**ullioskopie 85.
- Eisenoxyduloxyd, Bildung aus Eisenpulver und Wasserdampf 29.
- Eisenpulver, Reaktion mit Wasserdampf 29.
- Elektroden 68.
- Elektrolyse 68.
 Erklärung nach Grothuß 70 f.
- Elektrolyte 68.
- Elemente, Umwandlung 118.
- Endotherme Reaktion 49. 60. 63.
- Endothermische Stoffe 51.
 Zerfall 51.
- Energie 42.
- Entzündungstemperatur 44.
- Enzyme, Katalyse durch 48.
- Erglühen bei Verbrennung 111.
- Exotherme Reaktion 49. 51. 63.
- Exothermische Stoffe 50. 62.
 Zerlegung 50.
- Extinktion, photochemische 116.
- F**ällung, schwerlösliche 24.
 vollständige und unvollständige 26.
- Fällungsmittel 25.
 Überschuß von 25.
- Faraday, Michael 67 f. Taf. II.
- Faradaysches Gesetz 68 f.
- Fermente, Katalyse durch 48.
- Fernphotographie 118.
- Ferrosulfatkupfer (gelbes Blutlaugensalz), Einwirkung auf Kupferazetat 79.
- Flammen, leuchtende 112.
 nichtleuchtende, entleuchtete 113.
- Flammenbildung beim Verbrennen 111 f.
- Flammenfärbungen 112 f.
- Fruchtzucker (Fructose) s. Lävulose.
- Fugazität 99.
- G**alvanische Ketten 101.
- Galvanisches Element, Kernstische Theorie 99 ff.
- Gasdichten, abnorme 11. 47.
- Gasglühlicht 113.
- Gefrierpunktniedrigung, molekulare 84.
 von Lösungen 83 f.
- Gefrierpunktniedrigungen, Abweichung von den 86.
- Geigel 33. 49. 83. 104.
- Glauber's Salz 13.
- Gleichgewicht 28 f.
 dynamisches 29.
 photochemisches 121.
 Prinzip des beweglichen 62.
 statisches 29.
- Gleichgewichtsstörungen 62.
- Gleichgewichtszustand 27 f. 62.
 zwischen Molekeln und Ionen 89. 100.
- Glühstrumpf 113.

- Goldschmidtsches Thermitver-
 fahren 49 f.
 Gravitation 5.
 Grothuß 70.
 Guldberg 28.

 Halbdurchlässige Wand 78.
 Harnstoff, Bildung von 19.
 Hauptreaktion 25.
 Heß 56 f.
 Heßches Gesetz 56 f.
 Hisinger 66.
 Hittorf 97 f.
 van t'Hoff 62. 81. 86.
 van t'Hoff'sches Prinzip des be-
 weglichchen Gleichgewichts 62.
 Hydrolyse 96 f.
 Hydroxylgruppe 12. 73. 94.

 Indikatoren, Theorie der 93 ff.
 Induktion, photochemische 116.
 Intermediäre Zwischenprodukte
 42.
 Inversion von Rohrzucker 32 ff.
 38. 41.
 Invertzucker 34.
 Ion, elektrische Ladung 69 f.
 komplexes (zusammengesetz-
 tes) 91.
 Ionen 68. 72. 76.
 absolute Geschwindigkeit 98 f.
 Äquivalenz der 68. 97.
 Bezeichnung der 75.
 sekundäre chemische Wirkun-
 gen der 73 f.
 Wanderung der 97 f.
- Ionen, Wanderungsgeschwin-
 digkeit der 97.
 Ionenreaktionen 91.
 Irrationalitätsfaktor i 86 f.
 Irreversible Ketten 101. 103.
 Isomere Umlagerung 19.
 Isomerie im weiteren Sinne 20.
 Isotonische Lösungen 86.

 Kaliumchlorat, Erhitzen von
 91 f.
 Ionen von gelöstem 91.
 Kaliumnitrat, doppelte Um-
 setzung mit Natriumsulfat 16.
 Kaliumsulfat, doppelte Um-
 setzung mit Natriumnitrat 16.
 Kalorie, die kleine und große 52.
 Kalorischer Effekt 52.
 bei der Wasserbildung 52.
 Katalysatoren 41.
 in der chem. Großindustrie 46.
 organische 48.
 vergiftete 47.
 Wirkung der 43.
 Kathode 68.
 Kationen 69.
 Ketten, galvanische 101.
 irreversible 103.
 Knallgas, Explosion von 44.
 Kochsalz, siehe auch Natrium-
 chlorid.
 Bildungswärme aus Na OH
 + HCl 54.
 Bildung aus Natriumkarbo-
 nat und Salzsäure 27.
 Bildung aus Natronlauge
 und Salzsäure 54.

- Kochsalz, Elektrolyse einer Lösung von 74 f.
 Koexistenz, Prinzip der 38.
 Kohle, Verbrennungswärme zu CO 57.
 Verbrennungswärme zu CO₂ 57.
 Kohlendioxyd 56.
 Kohlenmonoxyd, Bestimmung der Verbrennungswärme 56 f.
 Kohlensäure, flüchtiges Reaktionsprodukt aus Na₂CO₃ + HCl 27.
 Kohlenstoffatome, Bindung der 21.
 Wertigkeit der 20 f.
 Kohlenstoffverbindungen 18. 23. 122.
 kolloidal 119.
 Kondensation 20.
 Kontaktsäure 47.
 Konzentration 28.
 Kraft, katalytische 42.
 Kryoskopie 85 ff.
 Kupferazetat (essigsäures Kupfer), Einwirkung auf Ferrocyanokupfer 79.
 Kupferferrocyanid (Ferrocyanokupfer), Bildung aus gelbem Blutlaugensalz und essigsäurem Kupfer 79.
 Lackmusbölung, Reaktion mit Säuren und Basen 14. 93.
 Lackmuspapier 10. 14. 40.
 Latente Schmelz- und Verdampfungswärme 52.
 Lävulose, Spaltungsprodukt von Rohrzucker 32 ff.
 Le Chatelier 61.
 Le Chateliersche Regel 61 f.
 Leclanché Element, Wirkung des 103 f.
 Leiter, elektrische 67.
 Leitfähigkeit von Elektrolyten 88.
 Leitung, Theorie der elektr. 73.
 Leuchtreaktion 106. 110.
 Licht, Entstehung von künstlichem, durch chem. Prozesse 105.
 heißes 114.
 kaltes 109.
 Lichtmenge, Messung der 115 f.
 Lichtreaktionen 117.
 Logarithmus, natürlicher 33.
 Lösungen, Gefrierpunktsniedrigungen von 83 f.
 gesättigte 76.
 isotonische 86.
 Siedepunkterhöhungen von 83. 85.
 ungefüttigte 77.
 wässrige 76 f.
 Lösungsdruck 99.
 Lösungsmittel, Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit 40 f.
 Lösungswärme, Messung der 55. von Salzsäure 53.
 Lösungswärmen 53.
 Luft, Bildung von Ozon aus flüssiger 64.
 Lumineszenz 107. 109.
 Lumineszenzstrahlung 107. 109.
 Luminophore 121.

- Magnesium, Chemilumineszenz von brennendem 109 f.
 Mareška, J. B. 40.
 Masse, absolute, der reagierenden Stoffe 28.
 aktive 31.
 Massenwirkungsgeßez 28. 31.
 Mayer, Julius Robert 42. 56.
 Membrane, halbdurchlässige 78 f.
 Metamerie 19.
 Metathesen 8.
 Methan 21.
 Mineralfäure, katalytische Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch 41.
 Moissan 45.
 Mole 52.
 Molekulare Gefrierpunkts-erniedrigung 84.
 Siedepunkts-erhöhung 85.
 Molekulargewichtswerte, anormale, bei Dampfdichtebestimmungen 11.
 Molekulargröße 19 f.
 Molekularvolumen 82.
 Moleküle, Dissoziation durch Lösungsvorgang 72 f.
 doppelte Umseßung von 17 f.
 kondensierte 20. 22.
 Spaltung in die Elementar-atome 18.
 Zerseßungswärmen der 59.
 Natriumbisulfat, Bildung aus $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 13.
 Bildungswärme $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 58.
 Natriumchlorid s. Kochsalz.
 Natriumkarbonat, Umseßung mit Baryumchlorid 24.
 Umseßung mit Salzfäure 27.
 Natriumnitrat, doppelte Umseßung mit Kaliumsulfat 16.
 Natriumsulfat 13 f.
 Bildungswärme aus $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NaOH}$ 58.
 Bildungswärme aus $\text{NaHSO}_4 + \text{NaOH}$ 58.
 Darstellung aus Kochsalz und konzentrierter Schwefelsäure 13.
 Darstellung aus Natronlauge und Schwefelsäure 14 f.
 doppelte Umseßung mit Kaliumnitrat 16.
 Reaktion mit Baryumchlorid 15. 27.
 Natronlauge (Natriumhydroxyd), Bildungswärme aus $\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 54.
 Umseßung mit H_2SO_4 zu Natriumbisulfat 58.
 Umseßung mit Salzfäure 54.
 Nernst, Walter 61. 99.
 Taf. IV.
 Nernstlampe 64.
 Neutrale Reaktion 14.
 Neutrale Salze, Ionen in Lösungen derselben 92.
 Neutralisationswärmen, Messung der von Basen und Säuren 55.
 Neutralisierungspunkt 95.

- Neutralität, Beibehaltung, bei doppelter Umsetzung von neutralen Verbindungen 14 f.
- Newton 6.
- Nicholson 66.
- Niederschlag, unlöslicher 16.
- Ökonomiekoeffizient 123.
- Opaleszenz 119.
- Ösmose 78.
- Ösmotischer Druck 78. 100.
Abweichungen von demselben 86.
Erhöhung durch Ionen 87.
Theorie desselben 81 f.
- Ostwald 87.
- Ozon, Bildung aus Sauerstoff 19 f. 64.
Bildung aus flüssiger Luft 64.
Bildung aus O durch ultraviolette Bestrahlung 121.
Zerfallsgeschwindigkeit 64.
- Passive Widerstände 65.
- Pebal 12.
- Pfeffer 79 f. 82.
- Pfeffersche Messungen des osmotischen Druckes 80 f.
Tonzylinder 79 f.
- Phenolphthaleïn 14. 94 ff.
Titration mit 95.
- Phosphor, Chemilumineszenz von weißem 107 ff.
Oxydation von weißem 107 f.
- Photochemische Absorption 114.
Ertinktion 116.
- Photochemischer Effekt 117.
- Photochemisches Gleichgewicht 121 f.
Induktion 116.
Wirkung, Gesetzmäßigkeiten der 116 f.
- Photographie 118 ff.
- Pictet, Raoul 40.
- Platinasbest als Katalysator 47.
- Platinschwamm 45.
- Polarisation, zirkulare 33.
- Polreagenzpapier 96.
- Polymerie 20.
- Polymerisation 22.
- Prinzip des beweglichen Gleichgewichtes 62.
- Principe du travail maximum (Prinzip der maximalen Arbeit) 59 f.
- Quecksilberdampflampenbestrahlung 121.
- Quecksilberoxyd, Reaktion mit Chlorgas 63.
Zersetzung von 9.
- Radikale 23. 73.
- Radiumstrahlen 105. 123.
- Raoult 83. 86.
- Reaktion, Ende einer 36.
im geschlossenen Gefäß 29 f.
- Reaktionen, reversible 24. 30. 48.
vollständige 26 ff. 36 f. 51.
- Reaktionsgeschwindigkeit 29. 31.
Abnehmen der 31 f.

- Reaktionsgeschwindigkeit, Beeinflussung durch Katalysatoren 43.
 Einfluß auf die 39 f.
 Gleichung derselben bei Umwandlung eines Stoffes 36.
 Reaktionsprodukt, unlösliches oder flüchtiges 26. 28.
 Reversible Ketten 101 f.
 Reversible Reaktionen 24. 30. 48.
 Richter, J. B. 14. 93.
 Rohrzucker, Inversion von 32 ff. 38.
 Röntgenstrahlen 105. 123.
 Roscoe 116.
 Salmiak s. Ammoniumchlorid.
 Salpetersäure, Radikal und Rest der 73.
 Salze, Definition der 90 f.
 Salzsäure=„Dämpfe“ 13.
 Lösungswärme der 53 f.
 Umsetzung mit Natronlauge 54.
 Umsetzung mit Natriumcarbonat 27.
 Sauerstoff, isomere Umlagerung zu Ozon 20.
 Bereinigung mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur 44 f.
 Säuren, Definition der 90.
 elektrische Dissoziation einbasischer 89 f.
 Neutralisationswärmen der 55.
 schwache 95.
 Säureradikale 73.
 Säurereste 73.
 Schwefelsäure, Darstellung aus SO_2 und Luftsaurestoff, nach dem Bleikammerverfahren 46.
 Darstellung aus $\text{SO}_2 + \text{Luft-O}$, nach dem Kontaktverfahren 47.
 Radikal und Rest der 13. 73.
 Schwerspat, künstlicher 15.
 Semipermeable Wand 78.
 Siedepunktserhöhung von Lösungen 83. 85.
 Silberbromid, Bildung aus $\text{NH}_4\text{Br} + \text{AgNO}_3$ 119.
 Silbernitrat, Einwirkung auf Bromammonium 119.
 Silbersubbromid, Bildung von 119 f.
 Silbersubchlorid 118.
 Strabal 122.
 Soda s. Natriumcarbonat.
 Sonnenenergie 121 ff.
 Speter 5. 104. 119.
 Stickoxyde, katalytische Wirkung der 46.
 Sublimation 10.
 Substituierung 13. 18.
 Sulfation 74.
 Sumpfgas s. Methan.
 Synthese, direkte 8.
 direkte, von Wasserstoff und Chlor 17.
 Temperatur, Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit 39 f.

- Temperaturstrahlung 106. 114.
 Than 12.
 Theorem von Le Chatelier 61 f.
 Thermische Absorption 114.
 Thomsen, Julius 49.
 Thor=Zer=Strumpf 113.
 Titration 94.
 Transformation der Sonnen= energie 121 ff.
 Traube, Moriz 78.
 Traubenzucker (Glukose) siehe Dextrose.
 Überführungszahlen Hittorfs 98.
 Umkehrbare Reaktionen 24. 30 62.
 Umlagerung, allotrope 19. 118. im engeren Sinne 19.
 Umlagerungen von chemischen Verbindungen und Grund= stoffen 18.
 Umsetzungen, doppelte 8. doppelte, von Baryumchlorid und Natriumsulfat 15. 27. doppelte, von Kaliumnitrat mit Natriumsulfat 16. doppelte, von Kaliumsulfat und Natriumnitrat 16. doppelte, von Kochsalz mit konzentrierter Schwefel= säure 13. doppelte, von Molekülen 17 f. doppelte, von neutralen Ver= bindungen 14 f. doppelte, von Wasserstoff= und Chlor=Molekülen 17 f. Umsetzungen, einfache 8. 12. reversibilisierte, von Natrium= chlorid und Baryumkarbo= nat 24 f. vollständige, von Baryum= chlorid und Natriumkarbo= nat 24. vollständige, von Natrium= karbonat und Salzsäure 27.
 Valenzen, innere 21.
 Verbindungen, ungesättigte 20. zyklische 22.
 Verbrennung 110 ff.
 Verbrennungsvorgänge bei ge= wöhnlicher Temperatur 45.
 Verbrennungswärme, Messung der 56.
 Verdünnungswärme, Messung der 55.
 Vergiftung von Katalysatoren 47.
 Verwandtschaft, chemische, siehe Affinität.
 Vis vitalis 19.
 Vorgänge zweiter und höherer Ordnung 37.
 Waage 28.
 Wärme, Gesetz von der Erhal= tung der 56.
 Wärmemenge, Einheit der 51 f.
 Wärmesummen, Gesetz von der Erhaltung der 56.
 Wärmetönung 49 ff. Messung der 55. negative 51.

- Wärmetönung, positive 50.
 Wasser, elektrolytische Dissoziation von 96.
 elektrische Leitfähigkeit von 74.
 Verdampfungs- und Kondensationswärme von 53.
 Wasserbildung, kalorischer Effekt der 52.
 Wasserdampf, katalytische Wirkung von 47 f.
 Reaktion mit Eisenpulver 29.
 Wasserkalorimeter 55.
 Wasserstoff, Verbrennung im Chlorgas 111.
 Bereinigung mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur 44 f.
 Reaktionsprodukt von Fe und H_2O -Dampf 29 f.
 Wasserstoffion, elektrische Ladung von 69 f.
 Wasserstoffsuperoxyd, Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Gefrierpunktsdepression 84 f.
 Bildung von 64 f.
 Wasserwert des Wasserkalorimeters 55.
 Widerstände, passive 65.
 Wilhelmy 33 f. 36. 38.
 Wilhelmys Messungen 35.
 Wöhler, Friedrich 19.
 Zerlegungswärme 58.
 Zucker, Molekularvolumen in Lösung 82.
 Zuckerlösung, Verhalten einer 77.
 Zuckerlösungen, osmotischer Druck von 80 f.
 Zyan säure 18.



S-90

S. 61

Naturwissenschaftliche Werke aus Reclams Universal-Bibliothek

Jede Nummer ist für 20 Pf. durch alle Buchhandlungen zu beziehen

.....

Bücher der Naturwissenschaft

herausgegeben von Prof. Dr. Siegmund Günther

1. Band. **Grundriß der Naturphilosophie.** Von Prof. Dr. Wilhelm Ostwald. 2. Auflage. Mit dem Bildnis des Verfassers. Nr. 4992/93. In Leinen 80 Pf. In Leder- oder Halbpergamentband M. 1.50.
2. Band. **Geschichte der Naturwissenschaften.** Von Prof. Dr. Siegm. Günther. I. Teil. 2. Aufl. Mit dem Bildnis des Verf., 2 farbigen u. 4 schwarzen Tafeln. Nr. 5069/70.
3. Band. **Geschichte der Naturwissenschaften.** Von Prof. Dr. Siegm. Günther. II. Teil. 2. Auflage. Mit 2 farbigen und 8 schwarzen Tafeln. Nr. 5071-74. Beide Teile zusammen in einem Leinenband M. 1.50. In einem Leder- oder Halbpergamentband M. 2.50.
4. Band. **Strahlungsercheinungen, Ionen, Elektronen und Radioaktivität.** Von Dr. G. Bugge. 3. Aufl. Mit 4 Tafeln und 20 Zeichnungen im Text. Nr. 5151/52. In Leinen 80 Pf. In Leder- oder Halbpergamentband M. 1.50.
5. Band. **Licht und Farbe.** Von Prof. Dr. Rob. Geigel. Mit 1 Porträt, 4 bunten Tafeln und 75 Zeichnungen im Text. Nr. 5188-90. In Leinen 1 M. In Leder- od. Halbpergamentbd. M. 1.75.
6. Band. **Der Sternenhimmel.** Von Prof. Dr. J. B. Messerschmitt. Mit dem Bildnis des Verfassers, 4 farbigen, 9 schwarzen Tafeln und 24 Zeichnungen im Text. 2. Auflage. Nr. 5228-30. In Leinen M. 1.—. In Leder- oder Halbpergamentband M. 1.75.
7. Band. **Die Abstammungslehre.** Von Prof. Dr. Kurt Lampert. Mit dem Bildnis des Verfassers, 4 farbigen, 7 schwarzen Tafeln und 9 Abbildungen im Text. Nr. 5241-43. In Leinen M. 1.—. In Leder- oder Halbpergamentband M. 1.75.
8. Band. **Die chemischen Grundstoffe.** Von Dr. Max Speter. Mit 4 farbigen, 6 schwarzen Tafeln und 10 Figuren im Text. Nr. 5269/70. In Leinen 80 Pf. Zusammen gebunden mit Band 17 unter dem Titel Stoff und Energie in Leder- oder Halbpergamentband M. 2.—.

Naturwissenschaftliche Werke aus Reclams
..... Universal-Bibliothek

Bücher der Naturwissenschaft, Fortsetzung

9. Band. Die Elektrizität. Von Prof. Franz Udam. I. Teil. Mit einem Porträt, 4 schwarzen Tafeln und 29 Textfiguren. 2. Auflage. Nr. 5298/99. Gebunden zusammen mit Teil II, s. unten.
10. Band. Die Wärme. Von Robert Seigel. Mit 4 Tafeln und 32 Zeichnungen im Text. Nr. 5321-23. In Leinen M. 1.—. In Leder- oder Halbpergamentband M. 1.75.
11. Band. Chemie und Technik. Von Dr. Günther Bugge. Mit 7 Tafeln u. 14 Zeichnungen im Text. Nr. 5348-50. In Leinen M. 1.—. In Leder- oder Halbpergamentband M. 1.75.
12. Band. Das Klima. Von Dr. Eugen Alt. Mit 3 farbigen Erdkarten und 4 Zeichnungen im Text. Nr. 5431/32. In Leinen 80 Pf. In Leder- oder Halbpergamentband M. 1.50.
13. Band. Physik der Gestirne. Von Prof. Dr. J. B. Messerschmitt. Mit 4 farbigen und 9 schwarzen Tafeln und 21 Zeichnungen im Text. Nr. 5451-53. In Leinen M. 1.—. In Leder- oder Halbpergamentband M. 1.75.
14. Band. Die Elektrizität. Von Prof. Franz Udam II. Teil. Mit 4 farbigen und 8 schwarzen Tafeln, 89 Zeichnungen im Text und einem Gesamtregister für Elektrizität u. II. Nr. 5478-80. Teil I u. II zusammen in einem Leinenband M. 1.50. In einem Leder- oder Halbpergamentband M. 2.25.
15. Band. Vom Keim zum Leben. Von Prof. Dr. Rur Lampert. Mit 4 bunten und 8 schwarzen Tafeln und 13 Abbildungen im Text. Nr. 5501-3. In Leinen M. 1.—. In Leder- oder Halbpergamentband M. 1.75.
16. Band. Schnee und Eis der Erde. Von Prof. Dr. S. Wieleitner. Mit 16 Tafeln und 26 Abbildungen im Text. Nr. 5521-23. In Leinen M. 1.—. In Leder- oder Halbpergamentband M. 1.75.
17. Band. Die chemische Verwandtschaft und ihre Beziehungen zu den übrigen Energieformen von Dr. Max Speter. Mit 4 Porträttafeln und 6 Abbildungen im Text. Nr. 5571/72. In Leinen 80 Pf. Zusammengebunden mit Band 8 unter dem Titel Stoff und Energie in Leder- oder Halbpergamentband M. 2.—.

Technikum Mittweida

(Königreich Sachsen)

==== Direktor: Professor A. Holz. ====



Höheres technisches Institut

für Ausbildung in der

Elektrotechnik und im gesamten Maschinenbau.

Getrennte Studienpläne für Elektro-Ingenieure, Maschinen-Ingenieure, Bureau- und Betriebstechniker und Werkmeister der Elektrotechnik und des Maschinenbaues. Reich ausgestattete elektrotechnische und Maschinenbau-Laboratorien. Lehrfabrikwerkstätten zur Ausbildung von Praktikanten und Lehrlingen (3000 qm bebaute Fläche).

Auf allen bisher besichtigten Ausstellungen erhielten das **Technikum Mittweida** bzw. seine Präzisions-Werkstätten hervorragende Auszeichnungen. Industrie- und Gewerbe-Ausstellung Plauen: die Ausstellungsmedaille der Stadt Plauen „für hervorragende Leistungen im technischen Unterrichtswesen“, Industrie- u. Gewerbe-Ausstellung Leipzig: die Königl. Staatsmedaille „für hervorragende Leistungen im technischen Unterrichtswesen“, Industrie-Ausstellung Zwickau: die goldene Medaille, Internat. Weltausstellung Lüttich: den Prix d'honneur.

Älteste und besuchteste Anstalt.

Bibliothek Politechniki Krakowskiej



100000297133

Se

twelda.

praktisch und nützlich für das reisende Publikum

sind folgende erprobte und preiswerte Gegenstände, die wir im Interesse der Benutzer unserer Führer ausgewählt haben und am Lager halten, so dass Bestellungen darauf umgehend Erledigung finden können. Namentlich solche Personen, die auf dem Lande oder in kleineren Orten wohnen, wo derartige Reiseartikel entweder gar nicht oder nicht in geeigneter Güte erhältlich sind, seien auf diese bequeme Bezugsquelle hingewiesen. **Woerl's Reisebücher-Verlag in Leipzig.**

Reisefernglas „Woerl“

la. Fabrikat von vorzüglicher Schärfe.
11½ cm lang und 9½ cm breit.

Gewicht nur 190 g.

Preis inkl. Etui, Riemen und Kordel:
M. 15.—.



Stöcke, in 3 Teile zerlegbar, sind bequem in einer kleinen Reisetasche unterzubringen, setzen den Reisenden in den Stand, ohne die Unbequemlichkeit des Mitführens eines Stockes, stets einen solchen bei sich zu haben. Die Stöcke sind mit gebogenem Griff und guter Eisenspitze versehen.

Preis M. 10.—.

Signalpfeifen aus dunklem Horn gearbeitet mit grüner Kordel zum hängen, mit schrillum Ton, ähnlich den Zugpfeifen. — Sehr praktisch bei Fußreisen. —

Preis M. 2.—.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



I-25045

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000297133