

# Bewegungsenergie und Gravitation als Grundlagen

von

Physik und Chemie.

---

Von

Theod. Schmiedel.

---





## Allgemeines.

Wie ein roter Faden zieht sich durch Physik und Chemie das Bestreben, für diejenigen Kräfte, welche den Zusammenhalt eines Körpers oder den seiner chemischen Bestandteile bedingen, eine Vorstellung zu gewinnen. Mannigfaltig, aber wenig erfolgreich, darf man diese Versuche nennen, das zeigen die vielen Namen für ein und dieselbe Sache. Bald spricht man von Cohäsion, Adhäsion oder Festigkeit in der Physik, bald von Affinität, chemischer Kraft und Wahlverwandtschaft in der Chemie.

Meist waren es zu Anfang die »rätselhaften« Verbindungen der Chemie und deren Bildungswärmen, welche nach der Erkenntnis einer die Teilchen verbindenden Kraft verlangten, und als dann auch von Seiten der Physiker den Molekeln ein Energieinhalt zuerkannt werden mußte, drängte die Forschung zur Aufstellung ähnlicher Hypothesen auf dem Gebiete der Physik.

War es daher verwunderlich, daß man, nachdem einmal eine Anziehung zwischen den kleinsten Teilchen angenommen war, diese Anziehung als gleichartig mit der von Newton entdeckten allgemeinen Massenanziehung betrachtete? Der Erste, der diesen Gedanken aussprach, war Newton selbst, doch war er keineswegs fest von der Richtigkeit seiner Ansicht überzeugt, denn er macht sich selbst den Einwurf, daß die Attraktion der kleinsten Teile von der der Weltkörper doch wohl zum Teil verschieden sei. Damit war der Reigen für ähnliche, mehr oder weniger ausgedehnte Untersuchungen eröffnet und finden sich solche fortlaufend bis auf die neueste Zeit, von denen jedoch nur die wichtigsten kurz angeführt werden können.

Zunächst sei erwähnt, daß auch Bertholet Teilchengravitation annahm, worüber sich bei Lothar Meyer\*) folgende Angabe findet:

»Bertholet ging dabei von der Ansicht aus, daß die wechselseitige Anziehung der Materie, welche unter dem Namen der Verwandtschaft oder Affinität seit den Jugendjahren der chemischen Wissenschaft als die Ursache der chemischen Erscheinungen angesehen wird, höchst wahrscheinlich eine Äußerung derselben Grundeigenschaft der Materie sei, aus welcher auch jene allgemeine Gravitation entspringt.«

\*) Moderne Theorien. 5. Aufl. S. 1.

Als zweiter sei Fechner genannt, der ein einschlägiges Thema unter dem Titel: »Über die Anwendung des Gravitationsgesetzes auf die Atomlehre«<sup>\*)</sup> behandelte.

In den sechziger Jahren trat alsdann Maumené mit einer allgemeinen Theorie der chemischen Wirkungen hervor, die auf gleicher Grundlage ruht.

Noch neueren Datums und sehr wichtig, wegen der wohl erstmaligen Verbindung von mathematischer und experimenteller Forschung auf diesem Gebiet, ist eine Arbeit von Galitzine über die Wirkungsweise der Molekularkräfte.<sup>\*\*)</sup> Dieser Forscher kam rechnerisch zu dem Resultat, daß die Molekeln sich lediglich nach dem Gravitationsgesetz anziehen.

Aus den allerletzten Jahren ist noch eine Arbeit von Raoul Pictet zu erwähnen, in welcher der Satz aufgestellt wird, daß alle physikalischen und chemischen Erscheinungen aus einem Konflikt zwischen der Anziehung von Materie zu Materie und der Anziehung von Materie zum Weltäther resultieren, die Anziehung der Materie unter sich aber dem Massenanziehungsgesetz von Newton gehorche<sup>\*\*\*)</sup>.

Dieses häufige Hervortreten der gleichen Idee muß wohl zu der Frage verleiten: Warum wurde trotz des großen Aufwandes an Arbeit nichts wirklich Bahnbrechendes mit dieser Idee geleistet? Jedenfalls wäre es voreilig, daraus den Schluß zu ziehen, daß die Hypothese falsch sei, denn es lassen sich sehr wohl Gründe angeben, welche die vielen Mißerfolge erklärlich machen. Als ein Hauptgrund kommt hier wohl der Umstand in Betracht, daß die Forschungsgebiete Physik und Chemie zu streng getrennt behandelt wurden, und daß mit der Vorherrschaft der sogen. organischen Chemie Fragen über die Affinität für lange Zeit nahezu gänzlich vernachlässigt wurden.

Im Folgenden soll nun nochmals versucht werden, die Massenanziehung zur Erklärung der Wechselwirkungen zwischen den Molekeln, als auch den Atomen unter sich zu benützen und damit Physik und Chemie zu verbinden. Die gestellte Aufgabe läßt sich in folgendem Satz zusammenfassen:

Atome und Molekeln ziehen sich nach dem Newton'schen Massenanziehungsgesetz an, und ist diese Anziehung eine der Ursachen der physikalischen und chemischen Erscheinungen.

Ist ein derartiger Gedanke auch an sich naheliegend, so verlangt doch gerade die heute mehr und mehr zu Tage tretende energetische Naturanschauung eine allgemeine Betrachtung dieses auf statischer Grundlage ruhenden Satzes. Jede Masse, ob sie nun einen Himmelskörper darstellt oder ob sie nur ein Teil unseres Planeten ist, hat das gesetzmäßig geregelte Bestreben, auf alle übrigen Materien Anziehung auszuüben, welche

\*) Kastn. Archiv. 15. 257.

\*\*\*) Z. P. 4. 417—426.

\*\*\*) A. Gen. 28. 397—517. 29. 5.

sich als Kraft äußert und daher nur aus Arbeit oder Energie stammen kann. Da aber die Anziehung die Energie voraussetzt, so ist anzunehmen, daß sie aus der Energie der Materie stammt und hieraus läßt sich schliessen, daß die Anziehung nur die durch Energie der Bewegung hervorgerufene Energie der Lage ist, womit die den Teilchen innewohnenden trennenden und zusammenhaltenden Kräfte gleichen Ursprungs werden. (Diesen Schluß eingehender zu beweisen, ist Gegenstand einer späteren, gesonderten Arbeit, die vorliegende voraussetzt.) Jedenfalls ist ersichtlich, daß durchaus kein Grund vorhanden ist, mit dieser vielgeschmähten, mechanistischen Ansicht ohne weiteres zu brechen, wie dies z. B. Lothar Meyer mit den Worten gethan hat\*):

»Die Betrachtung der verschiedenen Formen des chemischen Umsatzes, wie sie in den vorhergehenden §§ gegeben wurde, führt mit Notwendigkeit zu dem Schlusse, daß die Annahme einer als Anziehung gedachten Affinitätskraft, wie sie in früheren Zeiten und auch jetzt noch wohl angenommen wurde und wird, für die Erklärung der chemischen Vorgänge nicht viel leistet und oft geradezu den Dienst versagt.« . . . .

»Man ist daher mehr und mehr von der Vorstellung eines von Anziehungskräften beherrschten statischen Gleichgewichtes der Atome zurückgekommen und betrachtet sowohl die Atome, wie die aus ihnen zusammengesetzten Molekeln, als lebhaft bewegte Massenteile, deren Beziehungen zu einander wesentlich durch Gröfse und Form ihrer Bewegungen bestimmt werden.«

Auch der Einwand, daß die Verallgemeinerung des Gravitationsgesetzes wegen der allzuverschiedenen Gröfsenverhältnisse der in Betracht kommenden Körper, beziehungsweise Körperteilchen, kaum zulässig sei, wird unhaltbar, wenn man sich vergegenwärtigt, daß ein Himmelskörper ebensowohl, wie eine nur wenige Milligramme schwere irdische Masse, demselben Gesetz gehorcht.

Ehe nun der Beweis angetreten wird, daß wirklich zwischen den Atomen und Molekeln Gravitation stattfindet, erübrigt es noch, eine Methode zu geben, welche es ermöglicht, solche Anziehungskräfte rechnerisch zu verfolgen. Die so erhaltenen Zahlen können natürlich nur relativ richtig sein und wirken nur beweisend im Vergleich mit Zahlen, die das Resultat von Versuchen sind, und zwar durch Proportionalität der gefundenen und berechneten Werte; hie und da jedoch einzig und allein durch die gleiche Reihenfolge mehrerer entsprechender Faktoren.

Die Berechnung kann, je nach dem Zweck, dem sie dienen soll, auf zweierlei Weise erfolgen.

- 1) Man berechnet die relative Anziehung, welche zwei feststehend gedachte Teilchen in bestimmter Entfernung aufeinander ausüben.

---

\*) Lothar Meyer Grundzüge (1893) S. 198—199.

- 2) Man ermittelt die relative Arbeit, welche 2 Teilchen leisten, sobald sie sich, durch die Massenanziehung getrieben, und einen Widerstand überwindend, auf einander zu bewegen.

In beiden Fällen benötigt man zur Berechnung die zwei für das Gravitationsgesetz maßgebenden Faktoren, nämlich Entfernung und Masse der Teilchen, welch' letztere aber durch das Atom- beziehungsweise Molekulargewicht der in Frage kommenden Teilchen gegeben ist. Nicht so einfach gestaltet sich dagegen die Ermittlung der Entfernung, und muß man hiezu von einer kaum mehr bestrittenen, qualitativen Annahme Gebrauch machen, wonach die Teilchen den als Atom- beziehungsweise Molekularvolumen ermittelten Raum nicht kontinuierlich ausfüllen, sondern vielmehr innerhalb desselben um eine Gleichgewichtslage schwingen. Den Gleichgewichtspunkt selbst hat man sich als Mittelpunkt einer Kugel vorzustellen, deren Inhalt dem Volumen des Teilchens entspricht. Der aus dieser Kugel berechenbare Radius ist alsdann die Entfernung, welche das Teilchen bei Anziehungsvorgängen jeweils einnimmt. Die Entfernung  $E$  ist daher, kurz gesagt, der Radius des kugelig gedachten Teilchenvolumens. Durch die Annahme der Kugelform für die einzelnen Teilchen wird nun allerdings Willkür geübt, indem die Schwingungsform des Teilchens ganz außer Acht bleibt. Trotzdem ist die Methode zulässig, weil bei der Berechnung immer nur Mittelwerte erhalten werden, und die Kugelform durch ihre allseits gleiche Dimension selbst einen solchen Mittelwert darstellt. Der für die Berechnung nötige Abstand ist alsdann die Summe der jeweils in Betracht kommenden Teilchenradien. Mittels dieser Werte gestaltet sich nun die Berechnung höchst einfach wie folgt:

- 1) Berechnung der Anziehung zweier feststehender Teilchen im Zustand größter Annäherung.

Seien  $G$  und  $G_1$  die Massen zweier Teilchen und  $R$  und  $R_1$  deren Radien, so ergibt sich die gegenseitig auf einander ausgeübte Anziehung als Resultat der Gleichung:

$$\text{Anziehung } A = \frac{G + G_1}{(R + R_1)^2}$$

- 2) Berechnung der durch Massenanziehung geleisteten Arbeit.

Die hierzu angewendete Methode ist etwas verwickelter und beruht auf folgender Erwägung. Nach dem Massenanziehungsgesetz muß jede Masse auf unendlich große Entfernung Anziehung ausüben und entsprechend dieser Anziehung entweder Arbeit leisten oder gleich große Energie der Lage bedingen. Die Anziehung wird aber mit zunehmender Entfernung sehr bald verschwindend klein, da sie proportional dem Quadrate der Entfernung abnimmt. Setzt man daher ein für allemal einen bestimmten Betrag an Anziehung fest, von dem ab geringer angezogene, also entferntere Punkte nicht mehr als angezogen berücksichtigt werden, so erhält man

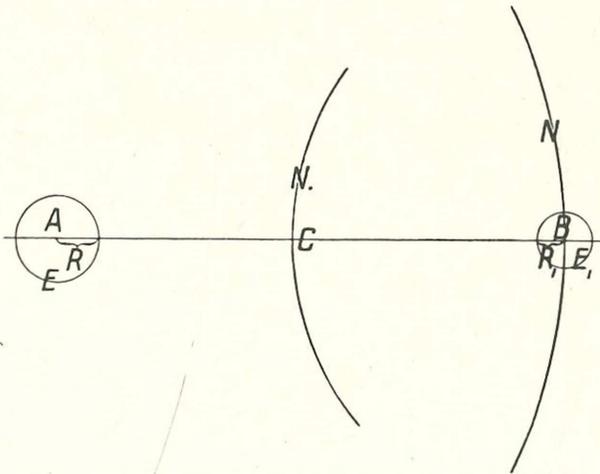
damit ein endliches Anziehungsfeld, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, sobald nur der Endbetrag klein genug gewählt wurde.

Die sich daraus ergebende Entfernung des Punktes äußerster, in Betracht kommender Anziehung, wird jedoch mit der Masse des anziehenden Teilchens wechseln und ist somit für jedes Teilchen eine Constante. Im Nachfolgenden wird dieser Wert als Wirkungsweite (W) bezeichnet werden, ähnlich wie auch Galitzine denselben mit Raum verschiedenem Sinn benützt. Der Anziehungsendwert ist willkürlich gewählt, und zwar ist bei allen Berechnungen die Zahl 0.01 angenommen worden, woraus sich folgende Gleichung ergibt; in der G das Gewicht des Teilchens und W dessen Wirkungsweite bezeichnet

$$\frac{G}{W^2} = 0.01 \text{ oder } W = \sqrt{G \cdot 100}.$$

Kommen also zwei Teilchen zur Anziehung, d. h. gelangt eines der Teilchen in den Wirkungskreis eines anderen oder umgekehrt, so erfolgt Anziehung und wenn keine überwiegende Gegenkraft vorhanden ist, Bewegung im Sinne der Anziehung.

Es wird daher, da die beiden Faktoren Kraft und Weg gegeben sind, Arbeit geleistet, die mit dem Eintritt des einen Teilchens in den Wirkungskreis des anderen beginnt und bis zur größtmöglichen Annäherung beider Teilchen andauert. Die Form des Weges ist dabei belanglos. Zur Erläuterung kann nachstehende Darstellung dienen:

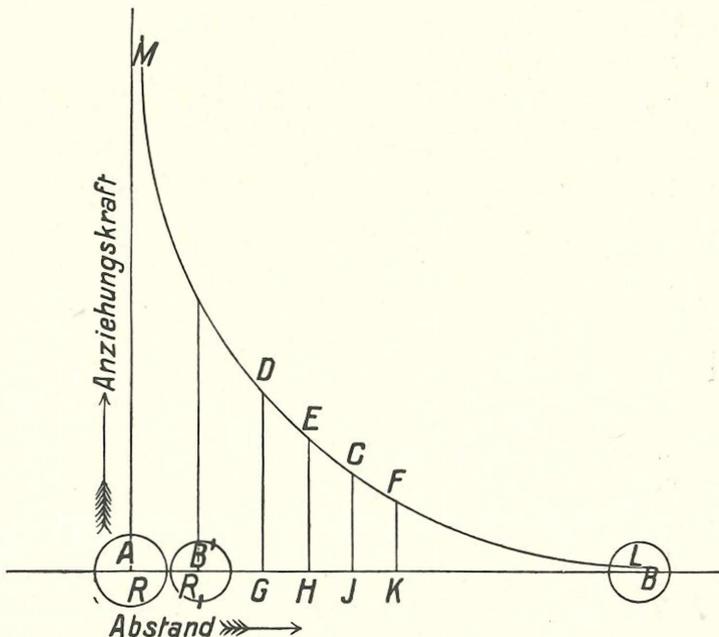


A und B sind zwei materielle Teilchen, deren Volumenquerschnitte, d. h. Querschnitte ihres kugelig gedachten Schwingungsraumes durch die Kreisflächen E und E<sub>1</sub> mit den Radien R und R<sub>1</sub> dargestellt sind. Teilchen B befindet sich gerade in der Wirkungsweite N des schweren Teilchens A, während A seinerseits noch gar nicht merklich von B angezogen wird, was durch den Wirkungskreis N<sub>1</sub> und dessen geringeren Radius angedeutet ist. Im vorliegenden Falle erleidet also B von Seite des Teilchens A die

Anziehung 0.01, entsprechend der oben gegebenen Definition der Wirkungsweite. Nun nähern sich A und B, und zugleich nimmt die Stärke der Anziehung zu. Sobald aber A und B so nahe an einander herangerückt sind, daß ihr Abstand nur mehr der Länge B C entspricht, so beginnt auch die Wirkung von B mit 0.01 und vergrößert sich ebenfalls umgekehrt mit dem Quadrate der Entfernung. Die Annäherung dauert solange fort, bis die Entfernung  $R + R_1$  erreicht ist, bei welcher der Energieinhalt der beiden Teilchen gerade der Gesamtanziehung das Gleichgewicht hält und durch andere Gründe eine weitere Zusammendrückung ausgeschlossen ist.

Dieser ziemlich verwickelte Vorgang läßt sich rechnerisch verfolgen, wenn man die einzelnen Anziehungswirkungen und deren Arbeit vollkommen von einander trennt. A zieht B über den Weg  $AB - (R + R_1)$  an, anderseits wird aber auch B das Teilchen A und zwar über den Weg  $BC - (R + R_1)$  anziehen. Im ersten Fall hängt die Gröfse der Anziehungskraft von A und der Entfernung ab, während im zweiten Falle B und die Entfernung die Gröfse der Anziehungskraft bestimmen. Denkt man sich ferner das jeweils anziehende Teilchen feststehend und nur das Angezogene sich nähernd, so sind alle zur Rechnung nötigen Faktoren gegeben.

Am raschesten kommt man dabei wohl durch die graphische Darstellung der Arbeit als Fläche zum Ziel, was im Folgenden schematisch geschehen ist.



Vom Nullpunkt A ausgehend stellen die horizontalen Abstände die Entfernungen dar, auf welche hin A Anziehung ausübt. Das Teilchen A liegt in A selbst und entspricht seine Wirkungsweite der Gröfse AB, wobei B die Lage eines zweiten Teilchens darstellt. Bei B ist alsdann

die von A ausgeübte Anziehung 0.01. Bei Annäherung des beweglich gedachten Teilchens B an das feststehende Teilchen A, wächst die Anziehung entsprechend dem Gravitationsgesetz, was durch die Kurve F C E D angedeutet sein soll. Die Abscissen G D, H E, I C, K F, B L stellen daher die Anziehungskräfte in den Punkten G, H, I, K, B dar und die von der Kurve und den beiden Achsen A B und A M eingeschlossene Fläche stellt alsdann ein Maß für die über den Weg A B von A geleistete Anziehungsarbeit dar. Wie sich nun aus der Skizze ergibt, müßte die Anziehungsarbeit und damit auch die Fläche unendlich werden. Dies tritt jedoch nicht ein, da die Energie der gravitierenden Teilchen zuletzt den Abstand  $AB^1$  bedingt, wodurch endliche Werte erzielt werden. Die Berechnung der Arbeit selbst kann je nach Aufwand mathematischen Apparates sehr verschieden erfolgen, was hier jede weitere Beschreibung überflüssig macht.

Um mit dieser Berechnungsmethode (der geleisteten Anziehungsarbeit) absolut richtige Resultate zu erzielen, müßte das Verhältnis der Masse zum Volumen der Teilchen bekannt sein; in Ermangelung dieser Größe läßt sich aber auch mit den relativen Werten ein meist brauchbares Resultat erzielen. Allerdings ist durch die Kombination zweier relativer Zahlen die Berechnung nicht ganz einwandfrei, da jedoch der Fehler ebenfalls relativ wird, hat es sich gezeigt, daß die erhaltenen Werte sehr wohl brauchbar sind.

Zum Schlusse dieses Kapitels folgen noch die Atomgewichte, Atomvolumina, Atomradien, die Wirkungsweiten und die später zu definierende Anzahl X der Teilchen pro Flächeneinheit für die wichtigsten Elemente. Das nötige Zahlenmaterial ist den Werken von Landolt, phys. chemische Tabellen, Tabelle I; Lothar Meyer, Mod. Theorien V. Aufl. St. 143 und Ostwald's Lehrbuch, II. Aufl. St. 854, 362, 365, 367 entnommen.

Element	Atomgewicht G	Atomvolumen V	Atomradius R	Anzahl pro Flächeneinheit X	Wirkungsweite W
Al	27.0	10.1	1.34	17.7	52.0
Sb	119.6	17.9	1.62	12.1	109.4
As	74.9	13.3	1.47	14.7	86.6
Ba	136.9	36.5	2.06	7.5	117.0
Be	9.1	4.3	1.01	31.3	30.1
Pb	206.4	18.2	1.63	11.9	143.7
B	10.9	4.1	0.99	32.3	33.0
Br	79.8	25.1	1.82	9.7	89.3
Cs	132.7	70.6	2.56	4.8	115.2
Ca	39.9	25.3	1.82	9.6	64.0
Cl	35.4	25.6	1.83	9.5	59.5

Element	Atom- gewicht G	Atom- volumen V	Atom- Radius R	Anzahl pro Flächen- einheit X	Wirkungs- weite W
Cr	52.4	7.7	1.22	21.2	72.4
Fe	55.9	6.6	1.16	23.5	74.8
Au	196.2	10.2	1.35	17.6	140.1
In	113.4	15.3	1.54	13.4	106.8
I	126.5	25.7	1.83	9.5	112.5
Cd	111.7	13.0	1.46	14.9	105.7
K	39.0	45.5	2.21	6.5	62.4
Co	58.6	6.7	1.17	23.5	76.6
C	12.0	3.4	0.95	35.5	34.6
Cu	63.2	7.1	1.19	22.4	79.5
Li	7.0	11.9	1.42	15.9	26.5
Mg	23.9	13.3	1.47	14.7	48.9
Mn	54.8	7.7	1.23	21.2	74.0
Mo	95.9	11.1	1.39	16.6	97.9
Na	23.0	23.7	1.78	10.0	48.0
Ni	58.6	6.7	1.17	23.5	76.6
P	31.0	17.0	1.59	12.5	55.7
Pt	194.3	9.1	1.29	19.0	139.4
Hg	199.8	14.8	1.52	13.7	141.4
Rb	85.2	56.3	2.38	5.6	92.3
S	32.0	15.7	1.55	13.2	56.6
Se	78.9	18.5	1.64	11.8	88.8
Ag	107.7	10.3	1.35	17.6	103.8
Si	28.0	11.4	1.40	16.3	52.9
Sr	87.3	34.5	2.02	7.8	93.4
Te	127.7	20.3	1.69	11.1	113.0
Tl	203.7	17.2	1.60	12.4	142.7
Bi	207.5	21.2	1.72	10.8	144.1
Zn	64.9	9.5	1.31	18.4	80.6
Sn	117.4	16.2	1.57	12.9	108.4
Bei folgenden Zahlen sind die Volumina aus chemischen Verbindungen berechnet.					
C	12.0	11.0	1.38	16.7	34.6
H	1.0	5.5	1.10	26.5	10.0
O	16.0	12.2	1.43	15.6	40.0
N	14.0	2.3	0.82	47.5	37.4
Cl	35.4	22.7	1.76	10.3	59.5

## II. Kapitel.

# Binnendruck, Oberflächenspannung und Kapillarität.

Jeder Körper, sei er fest, flüssig oder gasförmig, hat einen je nach Temperatur und anderen äusseren Einflüssen wechselnden Energieinhalt, der aus der Bewegung seiner kleinsten Teilchen resultiert. Die Bewegung dieser Teilchen ist der Form nach verschieden und von Stoff und Aggregatzustand abhängig, immer aber besteht sie aus vollendeten oder in ihrem Verlauf unterbrochenen Schwingungen, die bei mangelnder Wirkung anderer, zusammenhaltender Kräfte, jeglichen Körper zertrümmern und in Einzelteilchen ohne Zusammenhang überführen müßten.

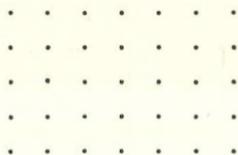
Von der Wirkung des Energieinhaltes gibt z. B. der Schwefel ein Bild, dessen Dampf durch Erhöhung des Energieinhaltes, d. h. durch Erhitzen, in monomolekularen Zustand übergeht, was aus der Verschiedenheit seiner Dampfdichte zu erkennen ist. Da jedoch im Allgemeinen ein derartiger Zerfall in Einzelteilchen nicht eintritt, so muß auf zusammenhaltende Kräfte geschlossen werden.

Unter den hier in Frage kommenden Kräften ist die Wahl keine schwierige; denn die betreffende Kraft muß den Teilchen selbst eigen sein, und diese Eigenschaft kommt einzig und allein der Anziehung zu, die ein solches Teilchen ausüben kann; die Anziehung selbst aber ist, mit grosser Wahrscheinlichkeit als Gravitation anzusprechen. Ähnliche Überlegungen mögen auch Laplace geleitet haben, als er seine Theorie über Oberflächenspannung und Kapillarität aufstellte. Allerdings währte es lange, bis seine Ansicht sich Geltung verschaffte, doch darf man heute den weitaus grössten Teil der Physiker zu seinen Anhängern zählen.

Die oben erwähnte Teilchengravitation ruft nun, aufser dem Zusammenhalt der Teilchen, auch die Oberflächenspannung, die Kapillarität und den Binnendruck hervor, der den erstgenannten Kräften der Richtung nach verschieden, der Grösse nach proportional ist.

Merkwürdigerweise erfährt die Oberflächenspannung eine sehr einseitige Behandlung, indem sie immer nur bei Flüssigkeiten erwähnt wird, ihre hervorragende Bedeutung aber gerade bei den anderen beiden Aggregatzuständen keine Würdigung findet. Es ist dies jedenfalls darauf zurückzuführen, daß in den festen und gasförmigen Körpern, in Folge des verhältnismässig kleinen, resp. grossen Energieinhaltes, die Teilchenanziehung in ihrer besonderen Wirkung als Oberflächenspannung gar nicht zur Geltung kommt. Bei Festkörpern sind ja die Einzelteilchen so fest miteinander durch Anziehung verbunden, daß ein Mehr an Festigkeit in der Oberfläche gar nicht bemerkbar wird, während umgekehrt der Energieinhalt der Gasteilchen die Anziehung derartig überwiegt, daß von Oberflächenspannung im eigentlichen Sinne nicht die Rede sein kann.

Für die Erkennung der allgemeinen Verbreitung dieser Eigenschaft und für die Art, wie sie durch Teilchengravitation zustande kommt, kann folgende Vorstellung dienen: Nimmt man in einem Festkörper oder in einer Flüssigkeit die Gleichgewichtspunkte der Schwingung der Teilchen in dem Augenblick, wo alle äußeren Einflüsse von dem Körper hinweggenommen sind, als feststehend an, so wird bei einem durchaus gleichartigen Stoff unter Voraussetzung von Teilchengravitation die Anordnung dieser Punkte eine regelmässige und beispielsweise nach den Ecken eines Würfels erfolgt sein.



Damit jedes der Teilchen diese Gleichgewichtslage beibehalten kann, muß es allseitig gleiche Anziehung erfahren und dies ist bei Gravitation für gleiche Teilchen zutreffend. Können nun derartige Lagerungen im Innern des Körpers thatsächlich statt haben, so ist dies für die der Oberfläche zunächstliegenden Teilchenschichten ausgeschlossen, denn es muß, da der Wirkungskreis derselben zum Teil in ein anderes Medium fällt, das pro Flächeneinheit ein größeres oder kleineres Teilchenanziehungsvermögen besitzt, notwendig einmal eine Schichte von Teilchen kommen, die einseitig angezogen wird.

Liegt z. B. das Verhältnis so, daß eine Flüssigkeit und die atmosphärische Luft in Frage kommen, so erfolgt auf die Oberflächenteilchen von Seite der Flüssigkeit zweifellos ein stärkerer Zug, als von Seite der Luft. Dieser Überschufs an Zugkraft macht sich zunächst auf die Oberflächenteilchen geltend und diese werden sich, ihrerseits, dem Druck entsprechend, den unter ihnen liegenden Teilchenschichten nähern; hiedurch erhalten die Oberhautteilchen eine geringere Beweglichkeit, als die allseits gleichgedrückten Innenteilchen und dieser Zustand wird als Oberflächenspannung bezeichnet. Die beistehende Skizze veranschaulicht diese Anordnung der Schwingungsmittelpunkte.



Damit ist aber die Wirkung der einseitigen Anziehung noch nicht erschöpft, vielmehr äußert sie sich weiterhin in Form eines Druckes senkrecht zur Oberfläche, der als Binnendruck bezeichnet wird und natürlich ebenfalls ein Zusammenrücken der Teilchen im Innern des Körpers veranlaßt. Während jedoch die Oberflächenspannung nur als eine Horizontal-Kom-

ponente aufzufassen ist, stellt der Binnendruck die Resultante des gesamten Anziehungsüberschusses an der Oberfläche dar, und als Folge dieser Proportionalität beider Gröfsen ist ein Vertauschen desselben, wie im Nächstehenden geschehen wird, gerechtfertigt. Vor Eintritt in die Beweisführung crübrigt es noch, den Obersatz wie folgt zu formulieren:

Binnendruck, Oberflächenspannung und Kapillarität sind im wesentlichen bedingt durch Massenanziehung der Teilchen und der einseitigen Wirkung dieser Kräfte an der Oberfläche der Körper.

Folgerichtig mufs daher in chemischen Verbindungen die Zusammensetzung für den Binnendruck und die Oberflächenspannung maafsgebend sein, weil sich mit der Zusammensetzung die beiden Hauptfaktoren, nämlich Gewicht und Volumen der Teilchen, ändern. Aufer Zahl und Art der verbundenen Atome kommt aber auch noch deren Anordnung in Betracht, von welcher jedoch bei den nachfolgenden Berechnungen zunächst abgesehen worden ist.

Zu einer zahlenmäfsigen Begründung des Obersatzes eignen sich nun am besten die organischen Verbindungen, da nur diese in genügender Anzahl vorhanden und auf Oberflächenspannung, d. h. auf Kapillarität untersucht worden sind. So hat Wilhelmy — mit als Erster — die folgenden dem Ostwald'schen Lehrbuch der allgemeinen Chemie\*) entnommenen Sätze aufgestellt, deren Richtigkeit von mehreren anderen Forschern ebenfalls bewiesen wurde und in welchen die durch den Eintritt oder Austausch einzelner Atome oder Atomgruppen verursachte Änderung in sonst empirisch gleichen, organischen Verbindungen festgestellt wird:

- 1) »Aufnahme von C erhöht den Koeffizienten«. (Bezieht sich auf Kapillaritäts-Koeffizienten.)
- 2) »Aufnahme von O gleichfalls«.
- 3) »Aufnahme von C u. O gleichzeitig ebenso«.
- 4) »Aufnahme von H erniedrigt den Koeffizienten«.
- 5) »Ersatz von  $H_2$  durch O erhöht ihn«.
- 6) »Ersatz von H durch Cl, Br, J erhöht ihn«.
- 7) »Aufnahme von  $CH_2$  läfst den Koeffizienten unverändert«.
- 8) »Isomere analoge Verbindungen haben gleiche Koeffizienten«.

Die Übereinstimmung der experimentellen Befunde Wilhelmy's mit den in dieser Abhandlung theoretisch entwickelten Ansichten ergibt sich rechnerisch unter Zuhilfenahme des Grundsatzes:

Die Oberflächenspannung und der Binnendruck werden beide um so gröfser, je gröfser das Gewicht G des hinzutretenden Teilchens und je kleiner das Quadrat der Entfernung R von Teilchenmittelpunkt zu Teilchenmittelpunkt ist.

\*) Ostwald, Lehrbuch 2. Aufl. S. 525. Bd. I; Original, Pogg. Ann. 121. 55. 1864

Der zu berechnende Quotient, für welchen der Ausdruck Anziehungsmoment gewählt wurde, ist also

$$\frac{G}{(2R)^2} \geq 1$$

und darnach wird ein Teilchen, dessen Anziehungsmoment gröfser als Eins ist, zur Erhöhung, im entgegengesetzten Falle zur Verminderung der Oberflächenspannung beitragen.

In den nachstehenden Berechnungen sind die Atomvolumina aus der in Kapitel I S. 9 enthaltenen Tabelle wie folgt verwendet worden:

- 1) Aufnahme von Kohlenstoff erhöht den Koeffizienten.

$$G = 12 \quad V = 11 \quad R = 1.38$$

$$\frac{G}{4R^2} = \frac{12}{7.62} = 1.6 > 1$$

Nachdem das Anziehungsmoment  $\frac{G}{4R^2} > 1$  ist, mufs bei Eintritt eines Kohlenstoffatoms, in eine sonst gleiche Verbindung, deren Kapillaritäts-Koeffizient erhöht werden, womit Berechnung und Versuchsergebnis übereinstimmen.

- 2) Aufnahme von Sauerstoff trägt gleichfalls zur Erhöhung bei.

$$G = 16 \quad V = 12.2 \quad R = 1.43 \quad \frac{G}{4R^2} = \frac{16}{8.18} = 1.9 > 1$$

Auch hier deckt sich die Thatsache mit der Berechnung.

- 3) Die gleichzeitige Aufnahme von Kohlenstoff und Sauerstoff wirkt ebenfalls erhöhend.

Die Richtigkeit dieses Befundes resultiert aus Satz 1 und 2.

- 4) Aufnahme von Wasserstoff erniedrigt den Koeffizienten.

$$G = 1 \quad V = 5.5 \quad R = 1.10 \quad \frac{G}{4R^2} = \frac{1}{4.84} = 0.21 < 1$$

Rechnerisch ergibt sich auch bei diesem Satz das experimentell gefundene Resultat.

- 5) Wird Wasserstoff durch Sauerstoff ersetzt, so tritt eine Erhöhung des Kapillaritäts-Koeffizienten ein.

Dieser Satz ist wieder selbstverständlich, denn Wasserstoff und Sauerstoff wirken beim Austausch in gleichem Sinn, da durch Wegnahme von Wasserstoff, ebenso wie durch Hinzufügung von Sauerstoff, der Koeffizient erhöht wird.

6) Ersatz von Wasserstoff durch Chlor, Brom und Jod erhöht den Wert.

$$G \text{ für Cl} = 35.4 \quad V = 22.7 \quad R = 1.76 \quad \frac{G}{4R^2} = \frac{35.4}{12 \cdot 39} = 2.9 > 1$$

Chlor an und für sich erhöht sonach den Koefficienten und hiezu tritt noch eine weitere Steigerung durch den Austritt von Wasserstoff, so dafs Versuch und Rechnung auch in diesem Fall übereinstimmen.

7) Aufnahme von  $\text{CH}_2$  läfst den Koefficienten unverändert.

$$G = 14 \quad V = 22 \quad R = 1.74 \quad \frac{G}{4R^2} = \frac{14}{12.1} = 1.1$$

Stimmt nun auch dieses Resultat mit dem Wilhelmy'schen Befund nicht vollkommen überein, so liegt dies daran, dafs die Anzahl der Teilchen pro Flächeneinheit bisher nicht in Rechnung gezogen wurde, während dies weiter unten geschehen soll.

8) Isomere, analoge Verbindungen haben gleiche Koefficienten.

Nach dem Obersatz ist dieser Punkt selbstverständlich, da ja isomere Verbindungen gleiche Anziehungsmomente besitzen.

Somit deckt sich in allen Fällen Beobachtung und Berechnung, was für die Richtigkeit der entwickelten Anschauungen über Binnendruck spricht.

Aufser diesen Resultaten lassen sich auch die relativen Koefficienten selbst berechnen und entsprechen die gefundenen Zahlen innerhalb einzelner Gruppen von Körpern den experimentell ermittelten Werten. Zur Erlangung dieser Gröfsen genügt jedoch die Berechnung des Anziehungsmomentes allein nicht mehr, denn die Oberflächenspannung und der Binnendruck sind auf Längen- resp. Flächeneinheit bezogen. Bei Ermittlung des Binnendruckes aber kommt die einseitige Anziehung pro Flächeneinheit in Betracht und kann also, da es sich bei dieser Berechnung um Teilchen handelt, deren Volumen nur relativ bekannt ist, jede beliebige Zahl als Flächeneinheit gewählt werden.

Die Normalfläche, welche in der vorliegenden Arbeit stets zu 100 angenommen ist, denkt man sich nun von den Teilchenquerschnitten vollständig bedeckt. Es wird daher die Anzahl der zu dieser vollständigen Bedeckung nötigen Teilchen, die relative Anzahl  $X$  der Teilchen pro Flächeneinheit 100 darstellen. Der Querschnitt jedes Einzelteilchens ist  $R^2\pi$ , so dafs sich für die Teilchenzahl  $X$  pro Flächeneinheit folgende Gleichung ergibt:

$$X = \frac{100}{R^2\pi}$$

Die solcherart ermittelte Zahl, multipliziert mit dem Anziehungsmoment des betreffenden Teilchens ergibt alsdann die Anziehung pro Flächeneinheit, die proportional ist mit dem Binnendruck und der Oberflächenspannung. Mit Hilfe dieser Berechnungsart können dann die obigen Sätze nochmals geprüft werden. Da nun hier zum erstenmale Molekularvolumina Benützung finden, so muß sofort darauf hingewiesen werden, daß bei Mangel eines experimentell ermittelten Molekularvolumens die Summe der Atomvolumina nach Kopp verwendet worden sind. Diese Methode ist vor allem unerläßlich, wenn es sich um Radikale handelt, welche frei gar nicht dargestellt werden können.

Im Folgenden wurden die Molekularvolumina beim Siedepunkt benützt, wie sie in Ostwald's Lehrbuch\*) zusammengestellt sind. Die entsprechenden Kapillaritäts-Koeffizienten beim Siedepunkt hat R. Schiff bestimmt und finden sich diese gleichfalls bei Ostwald\*\*).

Als Beispiel sind die beiden Körper Citronenterpen  $C_{10}H_{16}$  und Carvol  $C_{10}H_{14}O$ , in welchem letzterem  $H_2$  durch  $O$  ersetzt ist, gewählt worden und berechnet sich der Binnendruck für beide wie folgt:

	G	V	R	X
$C_{10}H_{16}$	136	186.3	3.545	2.54
$C_{10}H_{14}O$	150	190.3	3.568	2.50

Hiernach betragen die Anziehungsmomente:

$$\text{für Citronenterpen } \frac{G}{4R^2} = \frac{136}{50 \cdot 27} = 2.71$$

$$\text{für Carvol } \frac{G}{4R^2} = \frac{150}{50 \cdot 92} = 2.95$$

und als Binnendruck resultiert

$$\text{für } C_{10}H_{16} : \frac{G}{4R^2} \cdot X = 2.71 \cdot 2.54 = 6.88 \text{ und}$$

$$\text{für } C_{10}H_{14}O : \frac{G}{4R^2} \cdot X = 2.95 \cdot 2.50 = 7.37,$$

d. h. die rechnerisch gefundenen Werte decken sich auch hier mit dem Wilhelmy'schen Satz unter 5), wonach bei Ersatz des Wasserstoffes durch Sauerstoff der Koeffizient erhöht wird.

In folgender Tabelle sind nun berechnete und gefundene Werte für Oberflächenspannung-Binnendruck zusammengestellt:

\*) Ostwald Lehrbuch 2. Aufl. Bd. I. 376—385.

\*\*) „ „ „ „ 528—530.

Verbindung	Formel	G	V	R	X	Binnen- druck ber.	Kapilari- tät gef.	Propor- tionalitäts- faktor
Essigsäurereihe.								
Ameisensäure	$C H_2 O_2$	46	41.1	2.141	6.96	17.47	5.284	3.3
Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$	60	63.6	2.476	5.21	12.76	3.872	3.3
Propionsäure	$C_3 H_6 O_2$	74	85.5	2.733	4.28	10.57	3.725	2.8
Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	88	107.5	2.950	3.67	9.28	3.545	2.6
Valeriansäure	$C_5 H_{10} O_2$	102	130.0	3.143	3.22	8.31	3.283	2.5
Äthyloxalat	$C_6 H_{10} O_4$	146	166.5	3.412	2.72	8.51	3.562	2.4
Ester und Phenolartige Körper.								
Allylacetat	$C_5 H_8 O_2$	100	121.4	3.073	3.37	8.90	4.106	2.2
Methylformiat	$C_2 H_4 O_2$	60	62.6	2.462	5.24	12.94	4.944	2.6
Methylbenzoat	$C_8 H_8 O_2$	136	150.3	3.298	2.93	9.14	3.982	2.3
Äthylbenzoat	$C_9 H_{10} O_2$	150	174.2	3.464	2.65	8.27	3.709	2.2
Methylkresolat	$C_8 H_{10} O$	122	146.1	3.268	3.00	8.55	4.278	2.0
Dimethylresorcin	$C_8 H_{10} O_2$	138	157.1	3.347	2.85	8.78	4.097	2.1
Cuminol	$C_{10} H_{12} O$	148	188.0	3.556	2.52	7.36	3.830	1.9
Carvol	$C_{10} H_{14} O$	150	190.3	3.568	2.50	7.37	4.029	1.8
Citronenterpen	$C_{10} H_{16}$	136	186.3	3.545	2.54	6.88	3.772	1.8
Pinakolin	$C_6 H_9 O$	100	138.3	3.209	3.08	7.45	4.267	1.7
Amine.								
Allylamin	$C_3 H_7 N$	57	78.4	2.655	4.53	9.15	5.907	1.5
Isobutylamin	$C_4 H_{11} N$	73	106.2	2.938	3.70	7.81	5.218	1.5
Amylamin	$C_5 H_{13} N$	87	126.8	3.117	3.28	7.35	4.936	1.5
Anilin	$C_6 H_7 N$	93	106.3	2.938	3.70	9.95	5.405	1.8
Chloride.								
Isobutylchlorid	$C_4 H_9 Cl$	92.4	114.3	3.011	3.52	8.98	4.127	2.2
Isoamylchlorid	$C_5 H_{11} Cl$	106.4	134.4	3.178	3.14	8.26	4.022	2.1
Chlorbenzol	$C_6 H_5 Cl$	112.4	114.3	3.011	3.52	10.91	4.211	2.6
Chlortoluol	$C_7 H_7 Cl$	126.4	134.9	3.181	3.14	9.80	3.992	2.5
Benzylchlorid	$C_7 H_7 Cl$	126.4	133.5	3.170	3.17	9.95	4.200	2.4

Aus vorstehenden Zahlen ergibt sich, daß die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten, selbst wenn man alle Gruppen gleichzeitig betrachtet, keine zufällige sein kann. Fehlt zwar auch die genaue Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Gruppen, so zeigt sich doch innerhalb jeder einzelnen genügende Übereinstimmung von Berechnung und Versuchsergebnis. Gerade die Essigsäurereihe läßt deutlich erkennen, daß von Zufälligkeit keine Rede sein kann, denn die

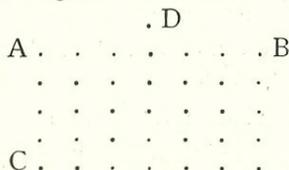
Ameisensäure weist in beiden Reihen den höchsten Wert auf und von ihr ausgehend, nehmen beide Werte im gleichen Sinne ab. Doch nicht nur die Reihenfolge ist die gleiche, auch das Intervall der einzelnen korrespondierenden Zahlen ist übereinstimmend und am größten zwischen Ameisensäure und Essigsäure. Somit gewinnt man aus diesen Berechnungen, im Vergleich mit den Versuchsergebnissen, die Überzeugung von der höchst wahrscheinlichen Richtigkeit der Überlegungen über Oberflächenspannung und Binnendruck, wie der Giltigkeit des Obersatzes, womit die Beweiskraft der Methode des Vergleiches von Versuch und Berechnung erschöpft ist. Wichtig, aber durchaus nicht unerwartet, ist der Umstand, dafs nur innerhalb von Gruppen ähnlicher Zusammensetzung, genügende Übereinstimmung stattfindet.

Der Grund hiefür liegt hauptsächlich in der Berechnungsmethode, welche lediglich die Anziehung zwischen zwei Teilenschichten berücksichtigt, innerhalb deren jedoch nicht alle Dimensionen der Schwingung eines Teilchens ihren Einfluß äußern können. Die Gruppierung der Atome in der Molekel wird aber zweifellos die Schwingungsform und damit die Dimensionen der Einzelteilchen beeinflussen und Formen hervorrufen, welche von jener der Kugel abweichen.

Je nachdem nun die Teilchen ihre größte Dimension senkrecht oder parallel zur Oberfläche haben, müssen verschiedene Werte für X und damit für die Oberflächenspannung entstehen. Diesen Umstand haben schon viele Forscher erwähnt, so in letzterer Zeit J. Traube und versteckt findet sich auch eine diesbezügliche Andeutung in den Sätzen Wilhelmy's, nämlich, wo es heißt: »Isomere, analoge Verbindungen haben gleiche Koeffizienten.« Das Wort analog läßt vermuten, dafs genanntem Forscher die Anordnung der Atome im Teilchen von Bedeutung erschien.

Viel verwickelter und schwieriger als die Vorgänge bei Entstehung von Binnendruck und Oberflächenspannung sind die Erscheinungen der Kapillarität zu erklären, und zwar, weil verschiedene Kräfte in Wechselwirkung treten müssen, um diese Erscheinungen zu erzeugen, weshalb die Kapillarität auch erst ziemlich spät in ihrem Zusammenhang mit der Oberflächenspannung erkannt wurde (1804 von Young). Theoretisch ist jedoch seit jener Zeit kaum nennenswertes auf diesem Gebiete geleistet worden.

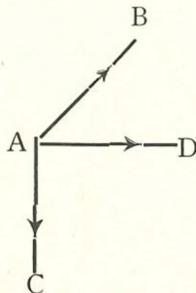
Unter den Begriff Kapillarität fallen vor allem die Formänderungen der Flüssigkeitsoberfläche, also auch die Thatsache, dafs jede Flüssigkeit das Bestreben zeigt, Kugelform anzunehmen. Zur Erklärung dieses Vorganges kann wieder, wie oben, eine regelmäfsige Anordnung der Schwingungsmittelpunkte der Teilchen angenommen werden, z. B.:



Stellt nun A eine freiliegende Ecke einer Flüssigkeitsmenge vor, so ist ohne weiteres klar, daß dieser Punkt A nur im labilen Gleichgewichtszustand sein kann. Es muß daher bei der geringsten Erschütterung, also auch bei der Schwingung selbst, die Anziehung einerseits überwiegen und das Teilchen A in dieser Richtung forttreiben. Diese Bewegung wird nun, da ja nach wie vor Anziehung vorhanden ist, längs einer der Kanten AB resp. AC erfolgen. Kommt jetzt das Teilchen A auf seinem Weg an AB entlang zu dem Punkte D, so geht das vorige labile Gleichgewicht in das stabile über und in Punkt D gelangt das Teilchen zur Ruhe. Jedes ähnlich wie A gelagerte, also über die kontinuierliche Fläche hervorragende Teilchen unterliegt denselben Einflüssen, wodurch eine Kugelform oder. — im Allgemeinen — eine kontinuierliche Fläche erzielt wird.

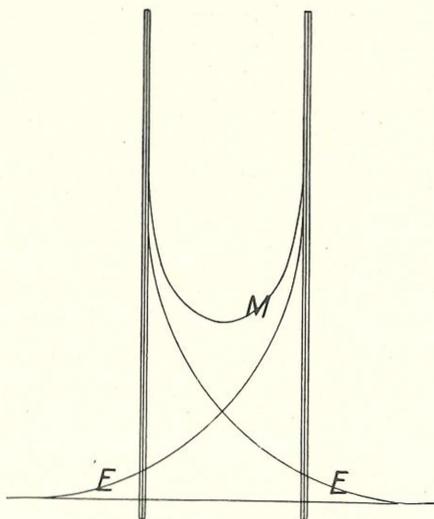
Um die ziemlich verwickelten Wechselwirkungen zwischen fester Wand und Flüssigkeit nachzuweisen, ist eine Benetzung zwischen diesen beiden angenommen worden und soll, um diesen Vorgang richtig zu verstehen, gleich hier — vorgreifend — eine Erklärung der Benetzbarkeit gegeben werden: Eine Benetzung zwischen Flüssigkeit und Festkörper findet statt, wenn zwischen den Festkörperteilchen und jenen der Flüssigkeit, die auf die Flächeneinheit bezogene Anziehung gleich oder größer ist, als der zwischen den Flüssigkeitsteilchen unter sich herrschende Zusammenhalt. Aus dieser Erklärung der Benetzbarkeit läßt sich nun unmittelbar folgern, daß eine angenommene, aus der Flüssigkeit selbst bestehende Wand in ihrer Wirkung gleichwertig ist mit einer festen, da ja die Maximalwirkung letzterer die Aufhebung des Binnendruckes der Flüssigkeit an der Berührungsstelle hervorruft, was jedoch durch die Berührung zweier Flüssigkeitsmengen gleichen Stoffes ebenfalls bewirkt wird. Hierin liegt auch sofort der Grund, warum alle benetzbaren Körper, mit ein und derselben Flüssigkeit, stets gleiche Steighöhe, in gleich weiten Kapillaren erzielen und ferner geht daraus hervor, daß die Wandstärke der letzteren nicht in Betracht kommt, da ja nur die Anziehung von Teilchenschicht zu Teilchenschicht maßgebend ist.

Die ganze Flüssigkeit, die man sich zur besseren Vorstellung in Würfelform denken kann, steht unter gleichem Druck. Das hat zur Folge, daß an einer Würfecke drei aufeinander senkrecht stehende, gleich große Druckkräfte, z. B. in Richtung des beistehenden Schemas, ausgeübt werden.



Kommt nun diese Ecke derart an eine benetzbare Wand zu liegen, daß die Fläche ABC an derselben anliegt, so stellt ADB das Niveau der Flüssigkeit dar. In der Richtung AD wirkt aber auch die benetzende Anziehung und zwar dem Drucke AD gerade entgegen. Wird daher bei A die Oberflächenspannung ganz aufgehoben, so verkleinert sich genannte Wirkung umgekehrt proportional der Entfernung. Durch diese Anziehung und Aufhebung eines Teiles der Oberflächenspannung wird die unter dem vollen Binnendruck stehende Flüssigkeit, an den Stellen verminderten Druckes in die Höhe getrieben, bis Gleichgewicht eintritt. Das Gleichgewicht verlangt aber allseitig gleichen Druck auf die Flüssigkeit, daher muß ein sogenannter Anlauf an der benetzten Wand entstehen, und durch die Wirkung mehrerer solcher Anläufe entstehen die Formen, welche der Kapillarität eigen sind.

Die sogenannte Haarröhrchenanziehung wird sofort klar, wenn man sich zunächst das Ansteigen einer Flüssigkeit zwischen zwei Platten vergegenwärtigt. Ein Aufsteigen im wahren Sinn des Wortes wird nämlich zwischen zwei senkrechten Platten nur dann erfolgen, wenn sich der Einzelanlauf weiter erstreckt, als der halbe Abstand der Platten beträgt. Der Grund hiefür liegt in Folgendem: Nur für den Fall, daß von beiden Platten auf ein und dasselbe Teilchen Anziehungswirkung ausgeübt wird, kann eine Addition der Einzelwirkungen erfolgen und bei gleichzeitiger Anziehung werden sich die Wirkungen direkt summieren, wie dies in beistehender Figur angedeutet ist.



E = Einzelanlauf.

M = Meniskus durch Summieren der Werte von E.

Um jetzt von der Steighöhe zwischen zwei Platten zu derjenigen in Röhren zu gelangen, sind zwei solcher Plattenpaare nötig, die zusammen ein Quadrat einschließen. Die Einzelwirkung beider Plattenpaare wird sich

nun ebenfalls addieren, wie vordem die der einzelnen Anläufe. Dabei ist klar, daß die Steighöhe zwischen zwei Platten nur halb so groß sein kann, als die in einer Röhre mit dem Plattenabstand als Durchmesser, und gerade diese Addition der Steigungen spricht für einen auf die Oberfläche ausgeübten Zug.

Bringen nun diese Überlegungen auch nicht viel Neues, so dienen sie doch als Stütze für die Ansichten über Binnendruck und Oberflächenspannung, wie auch für deren Ursache und Proportionalität.

Zum Schlusse dieses Kapitels muß noch der sogenannten Kapillardepression Erwähnung gethan werden. Nimmt man auch hier die Würfecke, wie oben, aber an eine nicht benetzbare Wand gelegt an, so ist einfach der Punkt A, genau wie bei einer freiliegenden Ecke, im labilen Gleichgewicht, wodurch eine Abrundung eintritt und damit ist die Depression erklärt. Bei Kapillardepression kann jedoch die Substanz der Wand nicht vollständig außer Acht gelassen werden, da eine absolute Unbenetzbarkeit zwischen Flüssigkeit und Festkörper nicht existiert.

---

### III. Kapitel.

## Aggregatzustände.

In innigem Zusammenhange mit den Erscheinungen der Oberflächenspannung und Teilchengravitation stehen die Aggregatzustände und deren Übergangsformen, da sie durch die Wechselwirkung der Teilchenanziehung einerseits, und die Bewegungsenergie der Teilchen andererseits hervorgerufen werden. Da jedoch beide Energieformen mit der Temperatur ganz bedeutende Änderungen erfahren, so ist es nötig, zunächst den Hilfsbegriff Temperatur genauer festzustellen.

Temperaturänderung wird herbeigeführt durch Leitung und Strahlung. Stets geht dabei Energie von einem zum andern Körper über und zwar in der Richtung vom wärmeren zum kälteren. Zwischen Körpern gleicher Temperatur findet dagegen keine Energieverschiebung statt, selbst dann nicht, wenn die Körper verschiedene Masse und scheinbar verschiedenen Energieinhalt, d. h. verschiedene spez. Wärme besitzen. Somit ist die gesamte Energiemenge belanglos für die Verteilung der Wärmeenergie, und das treibende Moment ist das Gefälle, der Temperaturunterschied, das Wärmepotential.

Der Begriff Temperatur läßt sich am einfachsten an zwei im Gleichgewichtszustand befindlichen, d. h. gleich temperierten, Körpern ableiten, und zwar muß dieser Gleichgewichtszustand in der Gleichheit einzelner maßgebender Faktoren gesucht werden.

Nun ist die Annahme, dafs

- 1) gleiche Temperatur auf gleicher Schwingungsweite der Teilchen beruhe, unmöglich wegen der Verschiedenheit der Teilchenvolumina.

Auch die Möglichkeit, dafs

- 2) gleiche Masse der Teilchen gleiche Temperatur erzeuge, kommt nicht in Frage; dagegen ist die Annahme, dafs

- 3) bei gleicher Temperatur alle Körperteilchen gleiche Schwingungszahl besitzen, von vorne herein nicht ausgeschlossen, doch sprechen auch gegen sie zu viele Thatsachen (so z. B. würde sich daraus die Schlußfolgerung ergeben, dafs die Atomvolumina umgekehrt proportional sind der Masse der Teilchen, was aber in Wirklichkeit nicht zutrifft). Es kann also nur durch die Kombination zweier oder mehrerer dieser Faktoren und durch die Gleichheit ihres Produktes oder Quotienten die Temperaturgleichheit ihre Erklärung finden und der in diesem Sinne aus den oben erwähnten Faktoren zu ziehende Schluß muß daher lauten: Der Energieinhalt jedes Einzelteilchens bei bestimmter Temperatur ist gleich dem aller anderen, gleich temperierten, sonst noch so verschiedenen Einzelteilchen. Bei Verfolgung dieser Ansicht gelangt man dann zu dem Gesetze von Dulong und Petit in seiner strengsten Form. Kann nun dieses sogenannte Gesetz schon den Elementen gegenüber keineswegs als einwandfrei bezeichnet werden, so verliert es in Bezug auf chemische Verbindungen jedwelche Giltigkeit, und zwar ist der Grund hiefür, neben anderem, hauptsächlich in der großen Verschiedenheit der Molekularwärmen, verglichen mit der Summe der entsprechenden Atomwärmen und des Weiteren in der gegenseitigen Abhängigkeit von Molekular — und Bildungswärme zu suchen. Es kann daher auch die oben angeführte Temperaturerklärung noch nicht genügen, vielmehr müssen weitere Faktoren und zwar solche, welche die Zusammenlagerung der Teilchen zu einem physikalischen Körper hervorrufen, Berücksichtigung finden.

So ist vor Allem die Anzahl der Teilchen pro Flächeneinheit unstrittig von Wichtigkeit, da sich eben nur auf der Berührungsfläche die Temperaturgleichheit geltend macht. In ein- und demselben Körper ist ja die Energie pro Flächeneinheit für eine bestimmte Temperatur die gleiche. Sobald dagegen die Energie in einer Schichte dieses Körpers abnimmt, wird sofort neue dahin überströmen und zwar so lange, bis Gleichgewicht der Energie und damit Gleichheit der Temperatur vorhanden ist. Sonach müssen sämtliche in der Flächeneinheit, innerhalb eines durchaus gleich temperierten Körpers, gelegene Teilchen, in ihrer Gesamtheit die gleiche Energie besitzen, wie die Teilchen auf jeder gleich großen Fläche dieses Körpers. Dasselbe trifft nun auch für verschiedene Körper von gleicher Temperatur zu, und es ergibt sich dementsprechend für gleiche Temperatur der folgende, noch weiter zu beweisende Satz:

Zwei Körper haben gleiche Temperatur, wenn die Summe der Energieinhalte der Teilchen pro Flächeneinheit gleich ist.

Bei dieser Annahme spielt also die Anzahl der Teilchen pro Flächeneinheit eine sehr wichtige Rolle, denn die Gesamtenergie ist das Produkt aus der Energie der Einzelteilchen und deren Anzahl pro Flächeneinheit. Je größer demnach die Anzahl der Teilchen auf der Normalfläche ist, um so geringer ist die Energie der Einzelmolekel und umgekehrt. Da nun die Atomwärme resp. Molekularwärme die Energiezunahme des Einzelteilchens bei 1° Erwärmung darstellt, so muß auch diese im Zusammenhang mit der Anzahl der Teilchen stehen, denn es muß bei der Temperatur  $A^{\circ}$ , wie auch bei  $(A+1)^{\circ}$  die Gesamtenergie pro Flächeneinheit, nach dem Obersatz, für je 2 Körper gleich sein. Mathematisch ausgedrückt stellt sich der Zusammenhang wie folgt dar:

Atomwärme resp. Molekularwärme ist umgekehrt proportional der Anzahl  $X$  der Teilchen pro Normalfläche, so daß das Produkt von Atomwärme und Anzahl  $X$  der Teilchen auf der Flächeneinheit eine konstante ist. Dieser Satz läßt sich nun zahlenmäßig prüfen und ist dann durch seine Richtigkeit auch der Obersatz bewiesen.

Die im Folgenden verwendeten Zahlen entstammen Ostwald's Lehrbuch 2. Aufl. Bd. I. und Landolt-Börnstein's Tabellen 1. Aufl. und zwar die Werte für die Molekularvolumina:

Ostwald St. 854 und St. 376,

Landolt St. 88—100 und St. 115—138; die Zahlen für Molekularwärme:

Ostwald St. 982 und St. 586,

Landolt St. 183.

Formel	V	X	Molekular- wärme M	M. X
Li	11.9	15.9	6.6	105
Na	23.7	10.0	6.8	68
K	45.5	6.5	6.5	42
Rb	56.3	5.6	6.4	36
Cu	7.1	22.4	5.9	132
Ag	10.3	17.6	6.1	107
Au	10.2	17.6	6.4	113
Be	4.3	31.3	3.8	119
Mg	13.3	14.7	6.0	88
Ca	25.3	9.6	6.8	65

Formel	V	X	Molekular- wärme M	M.X
Zn	9.5	18.4	6.1	112
Cd	13.0	14.9	6.1	91
Ba	36.5	7.5	6.4	48
Hg	14.8	13.7	6.4	88
B	4.1	32.3	2.6	84
Al	10.1	17.7	5.8	103
Tl	17.2	12.4	6.9	86
C	3.4	35.5	1.8	64
Si	11.4	16.3	4.6	75
Sn	16.2	12.9	6.5	84
Pb	18.2	11.9	6.5	77
P	17.0	12.5	6.2	77
As	13.3	14.7	6.0	82
Sb	17.9	12.1	6.1	74
Bi	21.2	10.8	6.3	68
S	15.7	13.2	5.7	75
Cr	7.7	21.2	6.4	136
Cl	25.6	9.5	6.4	61
Br	25.1	9.7	6.7	65
J	25.7	9.5	6.9	66
Fe	6.6	23.5	6.3	148
Co	6.7	23.5	6.3	148
Pt	9.1	19.0	6.3	120
Mn	7.7	21.2	6.7	142
Ba Cl <sub>2</sub>	54.0	5.81	18.7	109
Pb S	33.4	8.00	12.4	99
Pb J <sub>2</sub>	74.5	4.70	19.7	93
K Br	44.2	6.60	13.5	89
Na J	42.3	6.81	13.0	88
Hg S	30.2	8.54	12.0	102
Zn Cl <sub>2</sub>	49.4	6.15	18.6	114
Sn S <sub>2</sub>	40.2	7.08	21.7	154
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	71.3	4.83	27.8	134
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	74.7	4.69	29.7	139
Ba CO <sub>3</sub>	45.6	6.48	21.5	139
Ba SO <sub>4</sub>	52.9	5.88	25.8	152
Pb CO <sub>3</sub>	40.9	6.98	21.4	149
Ca CO <sub>3</sub>	33.9	7.88	20.5	161
Mg SO <sub>4</sub>	45.3	6.50	26.8	174

Formel	V	X	Molekular- wärme M	M · X	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	42·6	6·77	27·0	183	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	53·5	5·83	32·5	189	
Si O <sub>2</sub>	22·6	10·30	11·3	116	
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56·8	5·60	28·3	158	
Mn O	13·9	14·30	11·1	159	
Cu O	12·4	15·50	11·0	170	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39·1	7·16	16·6	119	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26·2	9·39	21·3	200	
Cr O <sub>3</sub>	36·4	7·52	27·4	206	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30·8	8·44	26·5	224	
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	76·1	4·63	36·9	171	Bernsteinsäure
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	85·3	4·29	43·2	185	Weinsäure
C H <sub>4</sub> O	42·4	6·80	21·6	147	Methylalkohol
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	62·1	5·29	29·9	158	Äthyl »
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	81·2	4·42	39·6	175	Propyl »
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	101·6	3·81	47·0	179	Butyl »
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	123·4	3·34	55·5	185	Amyl »
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	84·8	4·30	36·1	155	Äthylformiat
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	106·8	3·69	45·6	168	Propyl »
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	83·7	4·34	37·5	163	Methylacetat
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	150·3	2·93	56·3	165	Methylbenzoat
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	174·2	2·65	63·8	169	Äthylbenzoat
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	85·4	4·28	36·9	158	Propionsäure
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl	91·4	4·10	31·8	130	Propylchlorid
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	78·0	4·55	23·4	106	Äthylbromid

Diese Auffassung von Temperatur widerspricht nun direkt dem Gesetz von Dulong-Petit, daher gilt es bei Betrachtung der vorstehenden Zahlen auch dieses Gesetz zahlenmäßig in Vergleich zu ziehen. Die größten Differenzen in obiger Berechnung finden sich bei den Elementen und sind verursacht durch die Alkalien und Erdalkalien einerseits und die Metalle der Eisengruppe anderseits. Immerhin ist das Fehlerverhältnis nicht viel größer, als beim Dulong-Petit'schen Gesetz, wie sich durch die Nebeneinanderstellung der für die Elemente gefundenen Zahlen ergibt. Die nach dem Dulong-Petit'schen Gesetze berechneten Atomwärmen variieren zwischen 1·8 bis 6·9 = 1:3·83 dagegen finden sich bei der Berechnung von M · X zwischen 35·8 bis 148·0 = 1:4·16 schwankende Werte. Die ungenügende Übereinstimmung der für die Alkalien berechneten Zahlen, wird im Folgenden seine Erklärung finden, hier sei nur darauf hingewiesen,

dafs trotz der Multiplikation der Atomwärme mit der so stark veränderlichen Anzahl der Teilchen pro Flächeneinheit, das Fehlerverhältnis nur gering geändert wurde.

Hat sich nun auch bezüglich der Elemente kein beweiskräftiges Material erbringen lassen, so ergibt sich dafür bei der Berechnung des Faktors  $M \cdot X$  für chemische Verbindungen ein ganz anderes, günstigeres Resultat. Trotzdem hier Zahlen von äufserst stark wechselnder Gröfse mit einander multipliziert werden, weist das Produkt nur mehr ganz geringfügige Schwankungen auf. Stellt man wieder, wie oben, die einzelnen Befunde zusammen, so erhält man als

$$\begin{array}{rcll} \text{Differenz der Werte von} & X: & 2 \cdot 65 - 35 \cdot 5 & = 1 : 13 \cdot 4 \\ \text{»} & \text{»} & \text{»} & \text{»} & M: & 1 \cdot 80 - 63 \cdot 8 & = 1 : 35 \cdot 4 \\ \text{»} & \text{»} & \text{»} & \text{»} & M \cdot X: & 35 \cdot 8 - 223 \cdot 7 & = 1 : 6 \cdot 3 \end{array}$$

Würde also keinerlei Regelmäßigkeit vorliegen, so wäre eine Differenz von  $1 : 13 \cdot 4 \times 35 \cdot 4 = 1 : 474 \cdot 36$  für  $M \cdot X$  zu erwarten, der jedoch nur eine solche von  $1 : 6 \cdot 3$  gegenübersteht, womit bewiesen sein dürfte, dafs die Annäherung von  $M \cdot X$  an einen konstanten Wert keine Zufälligkeit ist. Mit dieser Berechnung ist nur das erste Glied einer langen Kette von Beweisen des Obersatzes gegeben, während sich die übrigen Belege in den folgenden Kapiteln vorfinden werden.

Hieran anschliessend sollen die Wirkungen, welche die Temperaturveränderung auf die Körper ausübt und deren auffallendste, die Änderung des Aggregatzustandes, Platz finden. Jeder Körper hat, bei bestimmter Temperatur, einen bestimmten Energieinhalt in Form von physikalisch erkennbarer Energie, und zwar ist diese Energiemenge für gleiche Volumina der verschiedenen Körper gleich, denn man kann doch, ohne weiteren Beweis, statt der Werte »gleiche Energiemenge pro Flächeneinheit«, auch »Gleichheit pro Volumeneinheit« setzen, da ja bei obiger Berechnung vorausgesetzt wurde, dafs die Teilchen ein kugeliges Volumen hesitzen. Eine sichtbare Wirkung dieser Energie tritt jedoch — aufser bei Gasen — nicht zu Tage, weil die Anziehung der Teilchen unter sich durch die Kraftwirkung der Bewegungsenergie ausgeglichen wird. Aus dieser Tatsache läfst sich zunächst schliesfen, dafs die Energie der Teilchen und die Anziehung derselben entgegenwirkende Momente sind, und die nächstliegende und auch einzig richtige physikalische Annahme wird die sein, dafs die beiden Kraftwirkungen gegenseitig im Gleichgewicht stehen. Da aber die Wirkung der Bewegungsenergie kaum in etwas anderem als einem Druck der Teilchen von innen nach aufsen bestehen kann, so läfst sich der Gleichgewichtszustand, z. B. für Flüssigkeiten, wie folgt zusammenfassen:

Der Druck, welchen die Teilchen eines flüssigen Körpers ausüben, ist gleich der Summe der Anziehungen dieser Teilchen und dem dadurch hervorgerufenen Druck von aufsen nach innen, und zwar für jede zwischen Schmelz- und Siedepunkt gelegene Temperatur.

Dieser, noch zu beweisende Satz entspringt aus der Anschauung, daß die Teilchen in einem gewissen Raume schwingen und es jedem anderen Teilchen unmöglich machen, auch nur zeitweilig, diesen Raum einzunehmen. Durch die Schwingung aber wird ein Druck nach allen Seiten des Schwingungsraumes ausgeübt, und diesem Drucke steht die Anziehung zwischen den Teilchen entgegen, welche bestrebt ist, den Schwingungsraum der Teilchen zu verkleinern. Danach ist ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden sich entgegengewirkenden Kräften anzunehmen, und thatsächlich muß ein solcher unbedingt vorhanden sein, denn falls der Druck von innen nach außen im Übergewicht wäre, müßte der Anziehungsdruck überwunden und die Teilchen auseinandergeschoben werden. Dazu bedarf es jedoch einer gewissen Menge Arbeit und diese kann nur auf Kosten des Energieinhaltes der Teilchen geleistet werden. Durch diese Energieabnahme verkleinert sich aber auch der Druck nach außen und von einem gewissen Punkte ab, wird die Anziehung überwiegen und nun ihrerseits rückläufige Bewegung bis zum Gleichgewichtszustand verursachen.

Dieser Schluß erscheint fast widersinnig, wenn man in Betracht zieht, daß der Binnendruck mit zunehmender Temperatur abnimmt, während der Druck der Bewegungsenergie mit Temperaturzunahme eine Vergrößerung zu erfahren scheint. Der Grund, warum aber trotzdem die Drucke im Gleichgewicht stehen, ist in der Ausdehnung der Körper durch die Wärme zu suchen.

Ehe dieser Gedanke weiter verfolgt werden kann, muß noch der Zusammenhang des Druckes von innen nach außen mit seiner Energiequelle genauer betrachtet werden, was am besten an einem im Gaszustand befindlichen Körper geschehen kann. Wie die Erfahrung zeigt, weicht jedes Gas, sobald es sich seinem Verflüssigungspunkte nähert, mehr oder weniger von dem Boyle'schen Gesetze in dem Sinne ab, daß das Volumen stärker abnimmt, als dem Druck entsprechen würde; gerade als ob zu dem wirklich ausgeübten Druck noch ein zweiter hinzugekommen wäre. Man wird nämlich bei der Zusammendrückung eines unterhalb seiner kritischen Temperatur befindlichen Gases stets an einen Punkt gelangen, von dem ab sich das Volumen ohne weitere Drucksteigerung von selbst verkleinert, wenn nur die frei werdende Wärme abgeleitet und der gleiche Druck aufrechterhalten bleibt. Der Verflüssigungspunkt aber ist derjenige, bei welchem die Anziehung der Teilchen die Oberhand erlangt über die kinetische Energie und ihre Wirkung, d. h. über den Druck von innen nach außen. Diese Anziehungswirkung muß nun schon vorher, wenn auch in geringerem Maße, vorhanden gewesen sein und wird ihre Wirkung ausgeübt, d. h. sich zu dem mechanischen Druck von außen addiert haben. Der Überdruck aber ist es, der bei Drucksteigerung eine raschere Abnahme des Gasvolumens hervorruft, als es dem Boyle'schen Gesetz entsprechend der Fall sein dürfte. Diese Erklärung, welche schon 1879 Van der Waals

gegeben hat, ist in sofern natürlich, als nicht wohl angenommen werden kann, daß sich erst gerade beim Siedepunkt die, entschieden von der Entfernung der Teilchen abhängige, Anziehung einstellt, sondern daß sie schon im Gaszustand, allerdings wegen der größeren Entfernung der Teilchen von einander, in geringerem Maße, vorhanden war. Hierin liegt auch sofort der Grund, warum z. B. Wasserstoff die Abweichung vom Boyle'schen Gesetz nicht zeigt. Der Wasserstoff hat eben ein sehr kleines Molekulargewicht und daher entsprechend geringe Anziehung der Teilchen, was zur Folge hat, daß der, auch beim Wasserstoff vorhandene Überdruck, durch die Versuchsfehler unkenntlich wird. Umgekehrt weisen Gase mit großem Molekulargewicht, also entsprechend großer Anziehung, sehr große Abweichungen vom Gesetze auf. So ergeben sich nach Ostwald\*), wenn die den Forderungen des Gesetzes nahezu entsprechende Luft als Einheit gewählt wird, für nachstehende Gase beim Zusammendrücken folgende Volumina:

Druck in Atmosphären	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>
5	0.989	0.983	0.986	0.992
10	0.965	0.956	0.972	0.981
20	0.919	0.896	0.955	0.956
40	0.739	0.732	0.919	0.940
Molekulargewicht	44	44	28	16

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß mit Zunahme des Molekulargewichtes, die Abweichung vom Gesetze steigt, und das deckt sich bei der für Gase gleichen Entfernung der Teilchen, mit der Annahme, daß Anziehung der Teilchen die Ursache der Unregelmäßigkeit ist.

Vor allem ist die Gleichheit der Abweichung bei den in der Molekel gleich schweren Gasen CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O sehr bezeichnend, wie auch die Reihenfolge der Werte für die Richtigkeit der Behauptung spricht.

Je mehr sich die Teilchen durch äußeren Druck einander nähern, desto mehr Energie wird von der Anziehung überwunden, und desto geringer wird der nach außen hin bemerkbare Druck. Kommt nun der Moment, wo die Anziehung, zusammen mit dem Druck von außen her, gerade ausreicht, um der kinetischen Energie der Teilchen, und dem dadurch verursachten Druck von innen nach außen, das Gleichgewicht zu halten, so beginnt die Verflüssigung. Ist dabei die Temperatur niedrig genug, so benötigt die Flüssigkeit sogar den Druck von außen gar nicht mehr, und der Binnendruck allein genügt, den neuen Aggregatzustand aufrecht zu erhalten.

Die Verflüssigung selbst vollzieht sich auf einmal und ganz unvermittelt, bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur, und diese Thatsache besagt, daß ein ganz bestimmtes Anziehungsmoment und der damit verbundene Binnendruck gerade genügt, Flüssigkeit zu erzeugen. Ein höherer

\*) Ostwald Lehrbuch 2 Aufl. Bd. I St. 143.

oder niederer Druck wäre entweder zu groß und liefse sich auf das Gas, als solches, nicht mehr ausüben, oder zu klein, um den Aggregatzustand verändern zu können. Ein solcher, fest bestimmter Punkt aber ist nun gar nicht denkbar, wenn man einen überwiegenden Binnendruck annimmt, vielmehr kann er nur zustande kommen, wenn Binnendruck und Druck von innen nach außen im Augenblick der Verflüssigung gleich groß sind. Ist daher beim Siedepunkt dieses Gleichgewicht beider Drucke vorhanden, so muß es der Flüssigkeit an sich eigen sein, da sich ja beide Drucke in ganz gleicher Weise ändern, wenn Energie- oder Raumverschiebung eintritt und läßt sich die Richtigkeit dieser Behauptung wie folgt beweisen:

Denkt man sich das Volumen eines Teilchens kugelförmig, von außen mit einer festen Hülle umgeben, und nimmt an, daß innerhalb dieses Raumes das Teilchen um den Kugelmittelpunkt diametral schwingt, so werden von innen gegen die feste Hülle Stöße erfolgen, ähnlich wie sie ein Gas auf die Wandungen des einschließenden Gefäßes ausübt. Diese Stöße rufen aber einen gewissen Druck hervor, und da solch ein Teilchen sich genau wie ein Gas verhält, so wird die Anzahl der Stöße pro Flächeneinheit der Hülle, für die Größe des Druckes maßgebend sein, wobei gleiche Energie aller Stöße Voraussetzung ist. Die Zahl sämtlicher Stöße pro Zeiteinheit hängt von der Energie des Teilchens ab und wird daher bei den verschiedensten Volumina solange gleich bleiben, als der Energieinhalt derselbe bleibt. Anders dagegen verhält es sich mit der Anzahl der Stöße auf die Flächeneinheit, denn diese ist umgekehrt proportional der Größe der Kugeloberfläche und damit umgekehrt proportional dem Quadrat des Kugelradius. Nun steht aber auch die Anziehung der Teilchen und deren Änderung in demselben Verhältnis zum Radius, so daß sich die beiden entgegenstehenden Kräfte gleichartig mit der Entfernung ändern. Da sich aber beide Drucke beim Siedepunkt im Gleichgewichtszustand befinden müssen, so muß diese Gleichheit auch während des Flüssigkeitszustandes überhaupt vorhanden sein.

Diese Verhältnisse gelten nun nicht ohne weiteres für die Festkörper, sie kommen vielmehr zunächst nur für Flüssigkeiten in Betracht, denn nur bei diesen ist die Oberflächenspannung gleichheitlich verteilt und sind daher alle Richtungen im Körper in Bezug auf Druck gleichwertig, während bei Festkörpern, zumal bei Krystallen, einzelne Richtungen bevorzugt sind.

Der vorstehend bewiesene Satz läßt nun eine ziemliche Anzahl von Folgerungen zu, deren Richtigkeit durch die experimentelle Forschung Bestätigung gefunden hat. Ist es nämlich richtig, daß Binnendruck und Druck von innen nach außen im Gleichgewichte stehen, so muß der Ausdehnungskoeffizient mit zunehmender Temperatur wachsen und sind dafür die folgenden Gründe vorhanden:

Die Temperatur ist auf absolute Gase bezogen und nimmt daher von Grad zu Grad gleichmäßig zu, weshalb auch jeder Körper bei 1° Erwärmung stets die gleiche Energiemenge aufnehmen muß. Diese Energie bildet

alsdann eine dem Körper zugehörige Gröfse und ist theils als Energie der Bewegung der Teilchen, theils als Energie der Lage, d. h. als Anziehung aufgehäuft.

Die Teilung der bei der Erwärmung zugeführten Energie in diese beiden Bewegungsformen mufs aber, wenn der Obersatz richtig ist, eine gleichheitliche sein und ist dies, wie gezeigt werden soll, in Wirklichkeit der Fall. Der Energieinhalt eines Teilchens nämlich erhöht sich mit der Zunahme der Temperatur und zwar in Form von Bewegungsenergie, die ihrerseits sich als Arbeitsleistung äufsernd, eine Ausdehnung des Teilchens herbeiführt, und es wird dieser Übergang von kinetischer Energie zu Energie der Lage so lange vor sich gehen, bis sich die Gesamtmenge der Energie gleichmäfsig verteilt hat, da der Weg, über welchen die Ausdehnungsarbeit, d. h. die Überführung in Energie der Lage, geleistet wurde, gleich ist mit demjenigen, auf welchem der Verlust an Bewegungsenergie vor sich ging.

Da sich zu gleichem Wege auch noch Gleichheit der Druckkräfte gesellt, so müssen beide Energiearten eine gleich grofse Arbeitsleistung liefern, woraus dann der weitere Schlufs folgt, dafs auch im Flüssigkeitszustand beide Energiearten des Teilchens gleiche Gröfse besitzen müssen. Hiebei ist die Energie der Lage, wie schon angedeutet, stets aufgefafst, als die von der Teilchenanziehung geleistete Arbeit über die entsprechende Wegstrecke der Ausdehnung. Diese Arbeit ist nun bei ein- und demselben Körper für je 1<sup>o</sup> Erwärmung die gleiche, daher wird der Weg mit der Anziehung im umgekehrten Verhältnisse wechseln; denn je gröfser die letztere ist, über einen desto geringeren Weg braucht sich ja ihre Wirkung zu erstrecken, um stets gleiche Arbeitsmenge zu leisten und umgekehrt. Je höher also die Temperatur steigt, desto öfter dehnt sich der Körper aus, desto gröfser wird der Abstand der Teilchen und dem entsprechend verringert sich die Anziehung. Diese Verringerung aber ruft nun ihrerseits wieder eine Vergröfserung des Weges hervor und bewirkt damit eine Änderung des Ausdehnungskoefficienten. Demnach mufs der Ausdehnungskoefficient mit zunehmender Temperatur wachsen, eine Folgerung, die sich mit den Thatsachen ganz und gar deckt. Als sehr geeignetes Beispiel hiefür ist das Quecksilber gewählt worden, dessen Ausdehnungskoefficient am genauesten von allen Körpern studiert ist, und das, trotz seiner gleichmäfsigen Ausdehnung, die es zu einer Thermometersubstanz geeignet macht, doch die Vergröfserung des Koefficienten sehr wohl erkennen läfst. Die nachfolgenden Zahlen sind dem Ostwald'schen Lehrbuch\*) entnommen.

Ausdehnungskoefficient von	Koefficient
Quecksilber bei	
0 <sup>o</sup> C	0.000 18 129
100 <sup>o</sup> »	18 207

\*) Ostwald Lehrbuch 2 Aufl. Bd. I St. 283.

Quecksilber bei	Koeffizient
200° C	0.000 18 378
300° »	18 640
360° »	18 841

Wie sich aus diesen Zahlen ergibt, und wie zu erwarten war, tritt nicht eine einfache, gleichmäßige Steigerung des Koeffizienten ein, sondern die Vergrößerung erfolgt um so rascher, je höher die Temperatur steigt. In der bisherigen Ausführung liegt auch schon begründet, warum das Quecksilber eine so gleichmäßige Ausdehnung aufweist und dadurch zur Füllung von Thermometern verwendbar wird. Sein Anziehungsmoment  $\frac{M}{(2R)^2}$  ist nämlich sehr groß, wegen des hohen Atomgewichtes und des kleinen Atomradius, weshalb auch der Weg, über welchen diese Kraft wirkt, nur ein sehr kleiner zu sein braucht, um dieselbe Arbeit zu leisten, wie ein Körper mit kleinem Anziehungsmoment. Je kleiner aber der Weg der Kraft ist, um so weniger nimmt das Anziehungsmoment ab, und um so geringer ändert sich der Ausdehnungskoeffizient.

Nach diesen Überlegungen ergibt sich nun die Erklärung des Siedevorganges und des Siedepunktes ganz einfach: Jeder Körper nimmt bei 1° Erwärmung pro Volumeinheit eine bestimmte Energiemenge auf. Diese Energiemenge ruft zunächst einen Zuwachs an kinetischer Energie des Körpers hervor, woraus dann eine Entfernung der Teilchen von einander, d. h. Ausdehnung resultiert.

Dieser Ausdehnung wirkt aber die Anziehung der Teilchen entgegen und muß daher zu deren Überwindung, wie oben erwähnt, die halbe Energie verwendet werden, welche aber immer noch — und zwar als Energie der Lage der Teilchen — im Körper verbleibt, während der Rest, in Bewegungsenergie umgewandelt, den Teilchen innewohnt. Mit zunehmender Entfernung der Teilchen wird aber auch die Ausdehnung für jeden Grad Temperaturzunahme wachsen und es muß daher zwingend ein Punkt kommen, wo die Anziehung, vermehrt durch den äußeren Atmosphärendruck, sich derart verkleinert, daß der Weg der Kraft größer als die Wirkungsweite des Teilchens wird und damit ist die Bedingung für den Gaszustand gegeben.

Kommt nun eine Flüssigkeit ihrem Siedepunkt nahe, so wird sich die Energieaufnahme nicht auf alle, sondern vorerst nur auf die an bevorzugten Punkten gelegenen Teilchen erstrecken, und diese werden, mit bestimmter Energie behaftet, als Dampf entweichen, während sie die übrigen Teilchen bei der alten Temperatur, dem Siedepunkte, zurücklassen. Bei diesem Vorgang muß natürlich eine gewisse Energiemenge verbraucht, gebunden, werden, welche aber jetzt nicht mehr vom flüssigen Körper, sondern vom Dampf abhängig ist, wie sich bei der Verdampfung von Wasser aus Salzlösungen zeigt, wobei, trotzdem die Lösungen wesentlich höhere Siedepunkte aufweisen, immer nur Dampf von 100° entwickelt wird.

Aus dieser Erklärung des Siedepunktes ist aber die Schlussfolgerung berechtigt, dafs beim Siedepunkt das Anziehungsmoment  $\frac{M}{4 R^2}$  sehr klein sein mufs und daher, zum mindesten für Körper nahezu gleichen Molekulargewichtes und ähnlicher Zusammensetzung, einer Konstanten zustrebt.

Veranschaulicht wird diese Folgerung durch nachstehende auf die Richtigkeit der Gesamtanschauung hinweisende Zahlen. In der tabellarischen Zusammenstellung ist, wie auch früher, das Molekulargewicht mit M, das Molekularvolumen beim Siedepunkt\*) mit V und der aus dem Volumen berechnete Radius mit R bezeichnet.

Formel		M	V	R	$\frac{M}{(2 R)^2}$
H <sub>2</sub> O	Wasser	18	18.8	1.650	1.8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Acetaldehyd	44	56.9	2.386	1.9
CH <sub>4</sub> O	Methylalkohol	32	42.5	2.164	1.8
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Äthyl »	46	62.0	2.455	1.9
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Aceton	58	77.1	2.640	2.1
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Allylalkohol	58	74.0	2.605	2.1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Essigsäure	60	63.5	2.470	2.5
»	Methylformiat	60	63.0	2.468	2.4
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	n. Propylalkohol	60	81.0	2.684	2.1
»	Iso »	60	82.0	2.695	2.0
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxyd	64	43.9	2.189	3.3
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	Äthylchlorid	64.5	71.2	2.571	2.4
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Pyridin	79.	89.4	2.772	2.6
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	Valerylen	68	104.0	2.917	2.0
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	Amylen	70	111.0	2.981	2.0
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	n. Butylalkohol	74	101.6	2.896	2.2
»	Iso »	74	101.6	2.896	2.2
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Propionsäure	74	85.5	2.732	2.4
»	Äthylformiat	74	84.5	2.720	2.5
»	Methylacetat	74	83.8	2.716	2.5
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	Äthyläther	74	106.1	2.937	2.1
C S <sub>2</sub>	Schwefelkohlenstoff	76	62.1	2.456	3.1
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl	Propylchlorid	78.5	91.4	2.893	2.4
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzol	78	96.0	2.840	2.4
SO <sub>3</sub>	Schwefeltrioxyd	80	44.1	2.192	4.1
Br	Brom	80	55.0	2.359	3.6

\*) Nach Ostwald Lehrbuch 2 Aufl. Bd. I St. 376—385.

Formel		M	V	R	$\frac{M}{(2R)^2}$
$C_5 H_{12} O$	Äthylpropyläther	88	127.8	3.125	2.2
$C_4 H_8 O_2$	Propylformiat	88	107.0	2.945	2.4
»	Äthylacetat	88	107.0	2.945	2.4
»	Methylpropionat	88	104.5	2.923	2.5
»	n. Buttersäure	88	106.0	2.936	2.5
»	Iso »	88	108.0	2.954	2.5
$C_5 H_{12} O$	n. Amylalkohol	88	123.4	3.088	2.3
»	Iso »	88	123.8	3.090	2.3
$C_6 H_{10}$	Diallyl	82	126.0	3.110	2.1
$C_7 H_8$	Toluol	92	118.0	3.043	2.5
$C_6 H_7 N$	Anilin	93	106.2	2.937	2.7
$C_6 H_{14} O$	Äthylbutyläther	102	150.1	3.296	2.3
$C_5 H_{10} O_2$	Butylformiat	102	130.5	3.146	2.5
»	Iso »	102	130.0	3.143	2.5
»	Propylacetat	102	128.0	3.126	2.6
»	Äthylpropionat	102	128.0	3.126	2.6
»	Methylbutyrat	102	127.0	3.118	2.6
»	Methylisobutyrat	102	126.0	3.110	2.6
$C_8 H_{10}$	Caprylen	106	177.0	3.483	2.3
»	o. Xylol	106	138.2	3.207	2.6
»	m. »	106	139.7	3.220	2.6
»	p. »	106	140.2	3.222	2.6
$C_7 H_8 O$	o Kresol	108	121.5	3.073	2.8
$C_2 H_5 Br$	Äthylbromid	113	77.8	2.649	4.1
$C_7 H_{16} O$	Propylbutyläther	116	174.4	3.464	2.4
$C_{10} H_{20}$	Diamylen	130	211.2	3.693	2.6
$C_7 H_5 NS$	Phenylsenföl	135	143.4	3.245	3.2
$PCl_3$	Phosphortrichlorid	137.5	93.5	2.816	4.3
$C_8 H_{16} O_2$	Butylbutyrat	144.	197.8	3.613	2.7
$C_2 H Cl_3 O$	Chloral	147.5	108.9	3.276	3.4
$C_9 H_8 O_2$	Zimmtsäure	148.0	162.3	3.383	3.2
$C_2 H_5 J$	Äthyljodid	156	86.0	2.738	5.2
$PO Cl_3$	Phosphoroxychlorid	153.5	101.5	2.893	4.6
$Si Cl_4$	Siliciumchlorid	164.	121.5	3.073	4.3
$As Cl_3$	Arsenchlorid	181.5	94.5	2.826	5.7
$Ti Cl_4$	Titanchlorid	192.0	124.2	3.094	4.9
$Sb Cl_3$	Antimontrichlorid	226.5	100.7	2.885	6.8
$C_{16} H_{32} O_2$	Octyloctylat	256.0	404.3	4.587	3.0

Lassen nun auch die angeführten Zahlen keine absolute Konstante erkennen, so bestätigen sie doch einigermaßen das oben Gesagte, und schon die Vergrößerung des Anziehungsmomentes mit zunehmendem Volumen beweist, daß von einer richtigen Voraussetzung ausgegangen ist; denn mit wachsendem Volumen verringert sich die Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit, und das Einzelteilchen nimmt dafür mehr Energie auf, so daß das Anziehungsmoment, da trotzdem eine starke Wegvergrößerung bei Erwärmung eintritt, immerhin größer sein darf, als bei Teilchen kleineren Volumens.

Durch diese Ansicht über das Sieden findet auch die schon lange für richtig gehaltene Annahme, daß das Molekularvolumen beim Siedepunkt die Summe bestimmter Atomvolumina sei, ihre Erklärung.

Ein dem Siedeprozess vollkommen ähnlicher Vorgang ist das Schmelzen, da auch dieses durch die Wechselwirkung von Anziehungs- und Bewegungsenergie bedingt ist.

Für diese Behauptung spricht die Thatsache, daß der Schmelzpunkt solcher Körper, die unter Ausdehnung schmelzen, durch Druck erhöht wird, während er sich erniedrigt, wenn das Schmelzen unter Zusammenziehung erfolgt; und ferner, daß auch durch Lösen von Stoffen in einem Lösungsmittel dessen Schmelzpunkt erniedrigt wird. Von den vielen anderen hier einschlägigen, beweiskräftigen Thatsachen sei nur die eine erwähnt, daß der Schmelzpunkt der Elemente eine periodische Funktion der Atomgewichte ist, und zwar zeigt sich Periodicität in entgegengesetztem Sinne, als die zwischen Atomgewicht und Atomvolumen bestehende, d. h. je größer das Volumen eines Elementes ist, desto niedriger liegt sein Schmelzpunkt.

Nach den vorstehend geäußerten Ansichten muß also ein Festkörper im Innern so beschaffen sein, daß jedes Teilchen eine bestimmte Gleichgewichtslage einnimmt, die den Mittelpunkt einer mehr oder weniger verwickelten Schwingung bildet. Die Dimensionen der Schwingung sind für die Gleichgewichtslage belanglos und werden nur bei Energieverschiebungen unter bestimmten Umständen bemerkbar, nämlich dann, wenn viele gleiche Dimensionen in einer Richtung aufeinanderfolgen, wie dies beispielsweise bei den Krystallen der Fall ist und deren verschieden große Ausdehnungsfähigkeit in verschiedenen Richtungen beim Erwärmen bewirkt\*).

Solch eine Gleichgewichtslage kann aber nur durch eine in sich zurückkehrende Bewegung hervorgerufen werden und letztere ist hinwieder nur denkbar, wenn das schwingende Teilchen, während der ganzen Dauer seiner Schwingung, von den umliegenden Teilchen gleichmäßig angezogen

---

\*) An dieser Stelle soll noch bemerkt werden, daß der Verfasser dieser Zeilen eine Arbeit über Krystallisation unter zu Grundelegung von Teilchengravitation bereits begonnen hat, und daß er sich eine weitere Ausgestaltung dieses Gebietes im obigen Sinne vorbehält.

wird. Dies setzt jedoch voraus, daß die Teilchen ein gewisses System bilden, in welchem alle Schwingungen einander angepaßt sind, so daß keine Änderung in der Gesamtanziehung des einzelnen Teilchens eintritt. Die Bildung eines derartigen Systems aber ist abhängig von der Temperatur und der Zusammensetzung des Körpers. Wird daher einem Festkörper von einer Seite her die Energie zugeführt, so muß eine Störung eintreten und ein einseitiges Verschieben erfolgen. Diese Verschiebung, welche sich als Ausdehnung geltend macht, wird sich mit der Temperaturzunahme vergrößern und es kommt der Moment, wo die Anziehung der übrigen Teilchen diese geradlinige Bewegung nicht mehr in eine in sich zurückkehrende Kurve zu zwingen vermag, wodurch das System zerstört, und Flüssigkeit erzeugt wird.

Schmelzen ist sonach nur ein unter Druck, und zwar unter dem Binnendruck stehender Siedevorgang, daher auch sublimierende Körper, welche ja nur siedende Festkörper darstellen, unter Druck in Schmelzung übergehen.

Zum Schlusse soll noch das abnorme Verhalten der Alkalien und Erdalkalien, wie es sich bei Erläuterung des Temperaturbegriffes in Bezug auf Teilchenzahl gezeigt hat, Erwähnung finden.

Die Alkalien und Erdalkalien haben alle die Eigenschaft, sich beim Schmelzen zusammenzuziehen; ihre Teilchen müssen sich daher im Festkörper in einer Zwangslage befinden und folgedessen werden Hohlräume, die durch Schwingung nicht ausgenützt sind, zwischen denselben vorhanden sein. Sobald jedoch die Schmelzung beginnt, ist eine Erhaltung dieses labilen Zustandes nicht mehr möglich und es tritt trotz der Erwärmung eine Zusammenziehung ein, ein Vorgang, der sich gerade bei den Alkalien mit ihrem verhältnismäßig sehr großen Atomvolumen stark geltend machen muß und bei der Berechnung von  $M \cdot X$  ein zu großes Volumen und eine zu kleine Teilchenzahl pro Flächeneinheit, somit auch zu niedrige Werte für  $M \cdot X$  ergibt.

---

#### IV. Kapitel.

### Benetzbarkeit und Lösung.

Die Benetzbarkeit, ein für viele Vorgänge sehr wichtiger Begriff, findet in den meisten Lehrbüchern eine übermäßig kurze Behandlung und gewöhnlich wird sie mit dem Satze abgethan: Eine Flüssigkeit benetzt einen Festkörper, wenn die Adhäsion größer als die Kohäsion der Flüssigkeit ist.

An dieser Stelle soll nun die Benetzbarkeit unter dem Gesichtspunkt der Teilchengravitation etwas genauer besprochen werden.

Jede in einem Gefäß befindliche Flüssigkeit hat, wenn sie die Wände nicht benetzt, an ihrer ganzen Oberfläche, also auch dort, wo sie an den Gefäßsteilchen anliegt, eine bestimmte Oberflächenspannung, einen bestimmten einseitigen Zug, den sie auf ihre Oberflächenteilchen ausübt. Trotzdem findet auch zwischen Gefäß- und Flüssigkeitsteilchen eine Anziehung statt, die jedoch nicht genügt um dem Binnendruck der Flüssigkeit das Gleichgewicht zu halten und dieser Rest des Binnendruckes ist es, der die Abrundung der Flüssigkeitskanten und ähnliche Kapillarercheinungen bewirkt. Vergrößert sich nun die Anziehung zwischen Wand und Flüssigkeit, so wird in einem bestimmten Moment die Anziehung von Seite der Wand auf die Flüssigkeit und umgekehrt diejenige der Flüssigkeit auf die Wand, ebenso groß werden, wie der Binnendruck der Flüssigkeit. Letzterer wird also vollständig aufgehoben, die Abrundung der Kanten zu konvexen Formen verschwindet und die Teilchen ordnen sich so an, als ob die Wand ebenfalls aus Flüssigkeit bestünde und beide Körper, ohne Sprung, ineinander übergingen.

Darnach läßt sich die Benetzung wie folgt definieren:

Zwischen Flüssigkeit und irgend einem zweiten Körper findet bei Berührung Benetzung statt, wenn die auf gleiche Fläche bezogene Anziehung zwischen den Flüssigkeitsteilchen und denen eines zweiten Körpers gleich oder größer ist, als die Anziehung der Flüssigkeitsteilchen unter sich.

Für die Richtigkeit dieses Satzes läßt sich nun der rechnerische, gleichzeitig auch die Ansicht über Teilchengravitation stützende, Nachweis erbringen und sollen zu diesem Zwecke folgende zwei entgegengesetzte Vorgänge näher betrachtet werden:

1) Wasser benetzt Chlorkalium.

2) Quecksilber benetzt Chlorkalium nicht, oder

Anziehung KCl und H<sub>2</sub>O > Anziehung H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O.

» KCl » Hg < » Hg » Hg.

Die zur Berechnung dienenden Zahlen sind:

	G	V	R	X
für H <sub>2</sub> O	18	18	1.626	12.0
» KCl	74.5	37.7	2.080	7.3
» Hg	199.8	14.8	1.520	13.7.

Darnach beträgt

die Anziehung H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O pro Flächeneinheit = 20.44

» » H<sub>2</sub>O » H<sub>2</sub>O » » = 20.44

40.88

Die Anziehung KCl und H<sub>2</sub>O pro Flächeneinheit = 65.16

» » H<sub>2</sub>O » KCl » » = 15.73

80.89, d. h.

die Anziehung zwischen Salz und Wasser ist, wie oben angegeben, größer als der Binnendruck des Wassers, weshalb eine Benetzung stattfindet.

Ferner beträgt		
die Anziehung Hg und Hg pro Flächeneinheit		296·00
» » Hg » Hg » »		296·00
		<hr/>
		592·00
die Anziehung Hg zu KCl pro Flächeneinheit		211·00
» » KCl » Hg » »		79·00
		<hr/>
		290·00

und stimmt also auch hier der rechnerische Befund mit den Thatsachen überein, so dafs der Obersatz der Benetzbarkeit als richtig zu betrachten ist.

In Bezug auf die Anziehungsberechnung pro Flächeneinheit soll noch folgende Überlegung Erwähnung finden. Auf der Flächeneinheit kommen je 12 Wasserteilchen mit 7·3 Chlorkaliumteilchen in Berührung. Um deren gegenseitige Anziehung zu ermitteln, darf man nun nicht ohne weiteres die Anziehung der Einzelteilchen mit der jeweils auf der Normalfläche vorhandenen Teilchenanzahl multiplizieren, sondern es mufs stets die gröfsere Anzahl für beide Anziehungen verwendet werden, denn jedes der 7·3 Chlorkaliumteilchen übt auf die ihm zunächstliegenden Wasserteilchen eine, seinem Gewichte und der Entfernung der Mittelpunkte entsprechende, Anziehung aus. Auf diese Art wird jedes Wasserteilchen mit dem bestimmten Anziehungsmoment, das Chlorkalium auf Wasser ausübt, angezogen und auf der Flächeneinheit erfolgt dieser Vorgang entsprechend der Zahl der Wasserteilchen zwölf mal.

Der umgekehrte Fall aber tritt bei der Berechnung der vom Wasser ausgeübten Anziehung ein, denn hier bestimmt man das Anziehungsmoment für jedes der zwölf Wasserteilchen, gegenüber einem Chlorkaliumteilchen, so dafs sich auf der Flächeneinheit ebenfalls wieder das zwölffache Anziehungsmoment des einzelnen Wasserteilchens als Anziehung ergibt.

Diese Ansicht über Benetzbarkeit zeigt auch sofort, warum ein fein pulverisierter Körper von benetzenden Flüssigkeiten nicht sofort benetzt werden kann. Es liegt eben die Flüssigkeitsoberfläche nur auf einem kleinen Teil der Gesamtfläche des Pulvers auf und wird an solchen Stellen auch wirklich Benetzung erfolgen, an den übrigen aber bleibt die Oberfläche unverändert und verhindert das Eindringen der Flüssigkeit zwischen die Festkörperteilchen.

Benetzung ist nun eine unerläfsliche Vorbedingung für die Lösung eines Körpers und damit ist diese abhängig von einem Anziehungsvorgang zwischen den Teilchen. Nichts liegt aber näher, als auch den Lösungsvorgang selbst auf Gravitation der Teilchen zurückzuführen. So lange ein fester, aber löslicher Körper nur von Luft umgeben ist, besitzt er aufser an seiner Auflagestelle unveränderte Oberflächenspannung und es mangelt daher seinen Teilchen die Fähigkeit, sich unabhängig von einander zu bewegen.

Kommt nun der Körper in eine benetzende und lösende Flüssigkeit, so wird der ihn zusammenhaltende Binnendruck vermindert und zwar, zum mindesten, um den Betrag des Binnendruckes der Flüssigkeit, da sonst eine Benetzung unmöglich wäre. Die Anziehung zwischen Salz und Lösungsmittel wird aber gröfser, als der Binnendruck des Wassers, und es liegt an und für sich nichts im Wege anzunehmen, dafs sie sogar den Binnendruck des zu lösenden Körpers an Gröfse übertrifft. Ist nun das letztere wirklich der Fall, so wird durch diesen Überschufs an Anziehung Schicht für Schicht des Festkörpers losgelöst werden und, in der Flüssigkeit verteilt, jenen Zustand annehmen, den man als Lösung bezeichnet und in welchem zwischen den Teilchen des Festkörpers keine merkliche Anziehung mehr stattfindet.

Soll der Lösungsvorgang wirklich auf Gravitation der Teilchen beruhen, so mufs sich, wie bisher, rechnerisch ermitteln lassen, ob ein Körper in Lösung gehen kann oder nicht.

Auch diesen Berechnungen dient wieder die Normalfläche als Grundlage und finden auf der Flächeneinheit vier verschiedene Anziehungen statt:

- 1) Die Wasserteilchen ziehen sich untereinander an und bilden so den Binnendruck des Wassers.
- 2) Die Wasserteilchen ziehen die Teilchen des zu lösenden Körpers, z. B. Chlorkalium, an.
- 3) Die Chlorkaliumteilchen üben Anziehung auf die Wasserteilchen aus.

Damit also Benetzung eintreten kann, mufs die Summe der Kräfte aus zwei und drei pro Flächeneinheit gröfser sein als die Kraft eins; soll aber Lösung erfolgen, so mufs sie auch den Binnendruck des Chlorkaliums, die als vierte Kraft in Betracht kommt, an Gröfse übertreffen.

Auf den ersten Blick mag es merkwürdig erscheinen, dafs Wasser, dessen Binnendruck schon durch die Anziehung zwischen Wasser und Chlorkaliumteilchen überwunden wird, nun im stande sein soll, den doch wohl gröfseren Binnendruck des Chlorkaliums zu bewältigen. Aber es kommt eben auch hier, wie bei der Benetzung, die Teilchenzahl pro Flächeneinheit desjenigen Körpers zur Geltung, der das kleinere Molekularvolumen besitzt; im vorliegenden Beispiel also die des Wassers. Sohin ist die Anziehung der Chlorkaliumteilchen unter sich mit der Zahl 7·3 zu multiplizieren, während für die Anziehung zwischen Chlorkalium und Wasser die Zahl 12 Anwendung findet. Diese Anschauungen nun, deren zahlenmäfsiger Beweis folgt, lassen sich in den Worten zusammenfassen:

Ein Körper ist in einer Flüssigkeit löslich, wenn die gegenseitige Anziehung zwischen den Teilchen des Lösungsmittels und denen des zu lösenden Körpers gröfser ist

- 1) als die Anziehung der Lösungsmittelteilchen pro Flächeneinheit unter sich und
- 2) gröfser als die Anziehung der Teilchen des zu lösenden Körpers auf derselben Fläche unter sich.

Bei der Berechnung tritt auch hier wieder eine, bereits früher genannte, Schwierigkeit zu Tage, darin bestehend, daß nur eine begrenzte Schichtenzahl der beiden auf einander einwirkenden Körper berücksichtigt werden konnte, und nur die senkrecht zur Berührungsfläche wirkenden Kräfte ermittelt worden sind, da die Benützung einer größeren Schichtenzahl die Rechnung unverhältnismäßig vergrößern und unklar machen würde. Es wurde daher in Folgendem ausschließlicly nur die oberste Schicht von Flüssigkeit und Festkörper in Betracht gezogen, obwohl damit absolute Mittelwerte selbstverständlich ausgeschlossen sind.

Bei einfach gebauten, anorganischen Verbindungen dürfte diese Praxis allerdings genügen, dagegen muß bei den viel verwickelter angeordneten, organischen Stoffen noch eine Reihe anderer Faktoren Berücksichtigung finden, von denen hier nur die durch die Krystallform gekennzeichnete Dimensionsverschiedenheit des Teilchenschwingersraumes angeführt sei. Organische Stoffe sind daher bei der Berechnung fast ganz außer acht gelassen worden.

Die zur Berechnung nötigen Zahlen sind:

$$\text{für H}_2\text{O} \quad G = 18 \quad V = 18 \quad R = 1.626 \quad X = 12$$

$$\text{für KCl} \quad G_1 = 74.5 \quad V_1 = 37.7 \quad R_1 = 2.080 \quad X_1 = 7.3$$

Hieraus ergeben sich als zusammenhaltende Kräfte:

Für Chlorkalium die Anziehung KCl zu KCl; also

$$\frac{G_1}{(2 R_1)^2} \cdot X_1 = \frac{74.5}{4.2,080^2} \cdot 7.3 = 31.4$$

Da diese Anziehung für die Chlorkaliumteilchen eine gegenseitige ist, muß der gefundene Betrag verdoppelt werden, d. h.

$$\text{KCl} - \text{KCl} = 62.8$$

Trennende Kräfte sind dagegen:

Die Anziehung KCl auf H<sub>2</sub>O, nämlich

$$\frac{G_1}{(R+R_1)^2} \cdot X = \frac{74.5}{(1.626 + 2.080)^2} \cdot 12 = 65.2,$$

aufserdem die Anziehung H<sub>2</sub>O auf KCl,

$$\frac{G}{(R+R_1)^2} \cdot X = 15.7$$

Sonach betragen

die zusammenhaltenden Kräfte 62.8

die trennenden Kräfte 80.9.

Da also, wie ersichtlich, die letzteren überwiegen, muß eine Trennung d. h. Lösung stattfinden und stimmt dieser Befund mit der Wirklichkeit überein.

In folgender Tabelle findet sich nun die Zusammenstellung einer Anzahl ähnlicher Berechnungen und entstammt das Zahlenmaterial für V dem Tabellenwerk von Landolt und Börnstein.\*)

\*) Landolt, Börnstein phys.-chem. Tabellen 1. Aufl. St. 88—100.

Salz	G	V	R	X	Anziehung			Summa	
					Salz zu Salz	Salz zu Wasser	Wasser zu Salz	zusammen- halfend	lösend
Lösliche Körper									
H <sub>2</sub> O	18	18	1.626	12					
K Cl	74.5	37.7	2.080	7.3	62.8	65.2	15.7	62.8	80.9
K Br	119	44.2	2.194	6.6	81.6	97.9	14.8	81.6	112.7
Na J	150	42.3	2.161	6.81	109.2	120.0	14.4	109.2	134.4
Pb J <sub>2</sub>	460	74.6	2.611	4.70	158.9	307.2	12.0	158.9	319.2
Ba Cl <sub>2</sub>	208	54.0	2.345	5.81	109.9	158.0	13.7	109.9	171.7
Zn Cl <sub>2</sub>	136	49.4	2.276	6.15	80.9	107.3	14.2	80.9	121.5
Na Cl O <sub>3</sub>	106.5	46.5	2.214	6.56	71.2	86.6	14.6	71.2	101.2
Mg SO <sub>4</sub>	120	45.3	2.213	6.50	79.6	97.7	14.7	79.6	112.4
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106	42.6	2.167	6.77	76.4	88.3	15.0	76.4	103.3
Zn SO <sub>4</sub> + 7 H <sub>2</sub> O	287	142.4	3.240	3.04	41.5	145.2	14.5	41.5	159.7
Ca SO <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	172	74.1	2.606	4.72	59.7	115.2	12.1	59.7	127.3
Fe SO <sub>4</sub> + 7 H <sub>2</sub> O	278	147.7	3.278	2.97	38.4	139.0	9.0	38.4	148.0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 10 H <sub>2</sub> O	322	220.2	3.746	2.27	26.0	134.4	7.4	26.0	141.8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	39.1	2.106	7.16	56.6	60.4	15.5	56.6	75.9
Cr O <sub>3</sub>	100	36.4	2.056	7.52	89.0	88.4	15.9	89.0	104.3
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	118	76.1	2.629	4.63	39.5	78.2	11.9	39.5	90.1
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	150	86.3	2.742	4.25	42.3	94.2	11.8	42.3	106.0
Unlösliche Körper									
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	103	26.2	1.842	9.39	142.5	105.0	18.0	142.5	123.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160	30.8	1.945	8.44	179.4	150.0	17.0	179.4	167.0
Cu O	79	12.4	1.435	15.5	295.3	130.6	29.6	295.3	160.2
Mn O	71	13.9	1.491	14.3	225.9	104.4	26.6	225.9	131.0
Si O <sub>2</sub>	60	22.6	1.751	10.3	100.7	63.1	19.2	100.7	82.3
C	12	3.4	0.95	35.5	235.7	64.2	97.0	235.7	161.2
Ag Cl	143	257.0	1.830	9.50	201.4	144.0	18.1	201.4	162.1
Ca Fl <sub>2</sub>	78	24.5	1.802	9.80	117.6	79.7	18.4	117.6	98.1
Hg Cl	235.5	33.1	1.992	8.06	240.1	214.8	16.4	240.1	231.2
Pb S	239.0	33.4	1.998	8.00	238.4	218.4	16.4	238.4	234.8
Hg S	232	30.2	1.932	8.54	264.7	219.6	17.0	264.7	236.6
Cd S	144	32.0	1.970	8.28	154.0	133.2	16.9	154.0	150.1
Fe S <sub>2</sub>	120	24.7	1.804	9.70	179.1	122.4	17.9	179.1	140.3
Co S	91	16.7	1.586	12.6	227.1	111.4	22.1	227.1	133.5
Cu S	95	23.9	1.787	9.9	147.3	98.8	16.2	147.3	115.0
Sn S	150	29.8	1.924	8.61	173.9	142.8	17.2	173.9	160.0

Salz	G	V	R	X	Anziehung			Summa	
					Salz zu Salz	Salz zu Wasser	Wasser zu Salz	zu-sammen-haltend	lösend
Hier anschliessend seien die bei der Berechnung als fehlerhaft gefundenen Resultate angeführt:									
KOH	56	27.5	1.873	9.12	72.9	54.8	17.6	72.9	72.4
Na Cl	58.5	27.2	1.866	9.18	77.3	57.6	17.8	77.3	75.4
Li NO <sub>3</sub>	69	28.9	1.904	9.80	93.3	66.5	16.0	93.3	82.5
Ba CO <sub>3</sub>	197	45.6	2.218	6.48	129.7	159.6	14.7	129.7	174.3
Ba SO <sub>4</sub>	233	52.9	2.328	5.88	127.0	180.0	13.9	127.0	193.9
Pb CO <sub>3</sub>	267	40.9	2.137	6.98	203.8	225.6	15.2	203.8	240.8
Ca CO <sub>3</sub>	100	33.9	2.008	7.88	97.9	90.8	16.5	97.9	107.3

Die sich für KOH, Na und Li NO<sub>3</sub> ergebenden Fehler lassen erkennen, dass ein sehr kleines Molekulargewicht die Berechnung, wenn auch in geringem Masse, zu beeinflussen vermag. Anders verhält es sich dagegen mit Sulfaten und Carbonaten, die in Wirklichkeit unlöslich, der Berechnung nach hart an der Grenze der Löslichkeit stehen. Hier weisen die Resultate entschieden darauf hin, dass aufser den berücksichtigten Einflüssen auch noch weitere, auf den Lösungsvorgang einwirkende Faktoren vorhanden sein müssen. So kann z. B. angenommen werden, dass durch den Binnendruck die Oberflächenschicht ein geringeres Volumen besitzt, als das berechnete Molekularvolumen angiebt und es darf aufserdem nicht unberücksichtigt bleiben, dass selbst solche Körper, die man als unlöslich zu bezeichnen pflegt, immer noch eine geringe Löslichkeit aufzuweisen vermögen.

Sind daher auch sicherlich derartige, nicht in Rechnung gezogene Wirkungen vorhanden, so zeigen doch die überwiegend richtigen Resultate, dass das Wesen der Löslichkeit höchst wahrscheinlich zutreffend erkannt worden ist, und dass man den oben aufgestellten Satz wohl zu weiteren Schlüssen, als grundlegend, verwenden kann\*).

Mit der Lösung selbst sind die Anziehungswirkungen zwischen Wasser und Salzteilchen keineswegs beendet, vielmehr ist weiterhin die Anziehung der Salzteilchen unter sich und diejenige der einzelnen Salzteilchen gegenüber den umliegenden Wasserteilchen in Betracht zu ziehen. Doch kommt die erstgenannte Kraft, sobald man mit verdünnten Salzlösungen rechnet, in Wegfall und es bleibt nur mehr die zwischen Wasser und Salz bestehende Anziehung übrig.

Eine weitere Verfolgung dieser Vorgänge würde selbstverständlich keinen Zweck haben, wenn die Molekel ein kontinuierliches Ganze wäre,

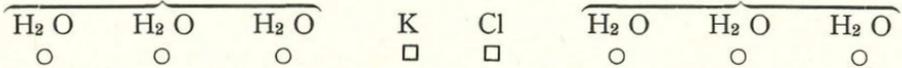
\*) Einschaltend sei hier noch betont, dass die bisherige Berechnungsweise sich in keiner Weise auf die Löslichkeitsmenge erstreckt, und dass die hiefür in Betracht kommenden — viel verwickelteren — Verhältnisse in einer Arbeit für sich abgehandelt werden sollen.

da jedoch eine weitere Teilung möglich ist, gilt es zu überlegen, ob nicht in genannter Anziehung die Ursache der elektrolytischen Dissociation zu suchen ist, nachdem der Versuch elektrolytische Vorgänge für die Spaltung der Teilchen verantwortlich zu machen nur daher zu kommen scheint, daß gerade die Elektrizität die wichtigsten Stützpunkte für die Dissociationstheorie geliefert hat.

Als einfachstes Beispiel zur Verfolgung dieser Spaltungsvorgänge, läßt sich auch hier wieder ein Alkalihalogensalz verwenden.

Angenommen eine Molekel Chlorkalium sei in viel Wasser gelöst und übe sonach, innerhalb ihres Wirkungskreises, nur eine Anziehung auf die Wasserteilchen und umgekehrt diese eine solche auf das Salzteilchen aus. Da jedoch die Chlorkaliummolekel zweiteilig und an der Verbindungsstelle der Ionen, wie alle Salze, am leichtesten zu trennen ist, so wird die Anziehung gegen Wasser und umgekehrt, für die Spaltung der Ionen ausschließlich in Betracht zu ziehen sein. Alle überhaupt möglichen Anziehungen müssen sich aber in 6 aufeinander senkrecht stehende Mittelkräfte anordnen lassen, und sobald zwei dieser Richtungen in die Verbindungslinie der beiden Ionen fallen, ist damit die Richtung der 4 anderen Mittelkräfte gegeben. Für die Dissociation sind aber nur die in der Verbindungslinie der Ionen wirkenden Anziehungen wichtig, die übrigen vier heben sich, je zwei gegen zwei, auf. Diese Kräfte sollen nun das Chlorkalium zerreißen, sollen es ionisieren, dissociieren.

In jener einen Hauptrichtung machen sich aber, wie unten schematisch dargestellt, drei weitere Wirkungen geltend, nämlich:



- 1) Eine zwischen den beiden Ionen Kalium und Chlor bestehende und sich der Trennung widersetzen Anziehung.
- 2) Die Anziehungsmomente, die das Kaliumion von den linksseitigen Wasserteilchen, sowie das Chlorion von den rechtsstehenden Wassermolekeln erfährt. Ihre Wirkung ist eine trennende.
- 3) Kräfte, welche eine gegenseitige Anziehung der linksstehenden Wasserteilchen und des Chlorion's, wie auch der rechts befindlichen Wasserteilchen und des Kaliumion's bewirken und damit einen Zusammenhalt der Molekel hervorzurufen vermögen.

Die algebraische Summe dieser Einwirkungen ist alsdann bestimmend dafür, ob eine Trennung der Ionen eintritt oder nicht.

Nun handelt es sich weiter darum, ob überhaupt die Möglichkeit vorhanden ist, daß ein Überwiegen der zerreißen Kräfte eintreten kann.

Für die Beantwortung dieser Frage sind zunächst nur die unter 2) und 3) angeführten Kräfte entscheidend und da es sich in beiden Fällen um dieselben Ionen und Wasserteilchen handelt, ist lediglich der gegenseitige Abstand als ausschlaggebend in Betracht zu ziehen. Dieser aber wird für die zusammenhaltenden Faktoren unter 3) immer um den Durch-

messer des Kalium- resp. Chlorjons gröfser sein, als für die trennenden Kräfte unter 2). Da nun das Anziehungsvermögen mit der wachsenden Entfernung abnimmt, müssen die zusammenhaltenden Kräfte 3), gegenüber den trennenden unter 2), unterliegen, und dieser Kraftüberschufs wird mit der gegenseitigen Anziehung der Ionen in Wechselwirkung treten.

Kann jetzt auch diese Anziehung durch die trennenden Kräfte überwunden werden, so tritt Dissociation ein.

Da nun der Ionendurchmesser, wie erwähnt, die Gröfse der einzelnen Kräfte bedingt, so mufs sich das Dissociationsvermögen schon im Molekularvolumen ausdrücken und mittelst dieses erkennen lassen, wenn man folgende Überlegung anstellt:

Je gröfser der Ionendurchmesser ist, desto geringer wird der Unterschied der Anziehungen 2) und 3) und damit die Wahrscheinlichkeit der Dissociation, da die Anziehungsänderung, gleichen Entfernungszuwachs vorausgesetzt, bei geringer Entfernung rascher abnimmt, als bei grofser Entfernung. Aufser dem Ionendurchmesser macht sich aber auch noch das Molekulargewicht geltend, denn je weniger die Molekel wiegt, desto geringer ist der Zusammenhalt der Ionen unter sich, desto gröfser also die Dissociation und hieraus ergibt sich als Endschluss:

Die Dissociation steht im umgekehrten Verhältnis zur Gröfse des Radius R und des Molekulargewichts G eines Teilchens.

$$\text{Dissociationsgröfse} = \frac{1}{R \cdot G} \cdot \text{Const.}$$

Da aber die Leitfähigkeit einer Lösung ein Mafs für deren Dissociationsgrad bietet, so müssen Leitfähigkeit und der Quotient  $\frac{1}{R \cdot G}$  einander annähernd proportional sein, wenn auch vollkommene Übereinstimmung nicht zu erwarten ist.

In nachstehender Tabelle findet sich der Quotient  $\frac{1}{G \cdot R}$  für eine Reihe von Körpern berechnet und mit den Leistungsfähigkeitswerten für ganz verdünnte Lösungen im Vergleich gestellt.

Salz	G	V	R	$\frac{10000}{R \cdot G}$	Leitfähigkeit
Na OH	40	18.8	1.648	152	445
K OH	56	27.4	1.868	95.6	350
NH <sub>4</sub> Cl	53.5	35.2	2.032	91.9	177
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	74.0	35.1	2.030	66.6	175
K Cl	74.5	37.7	2.080	64.6	131
K NO <sub>3</sub>	101.0	48.3	2.258	44.0	92
K Br	119.0	44.2	2.194	38.3	87
K ClO <sub>3</sub>	122.5	52.6	2.322	35.2	69
K J	166.0	54.1	2.346	25.6	63
Na J	150.0	42.3	2.161	30.9	57
Zn SO <sub>4</sub>	161.0	43.3	2.180	28.5	42
Cu SO <sub>4</sub>	159.0	44.9	2.205	28.4	41

Die Übereinstimmung der Befunde mit den aus dem Müller Pouillet'schen Lehrbuch der Physik\*) entnommenen Zahlen für Leitfähigkeit ist eine leidliche und läßt mindestens den Schluss zu, daß bei der Berechnung die richtigen, maßgebenden Faktoren Verwendung gefunden haben.

Ehe nun zu weiteren Schlüssen geschritten werden kann, muß noch eine Berechnung der zusammenhaltenden und trennenden Kräfte erfolgen und zwar ist hiezu wieder Chlorkalium als Beispiel gewählt worden.

Bei der Berechnung finden nur die in der Verbindungslinie der Ionen wirkenden Anziehungen Berücksichtigung, was natürlich eine Verschiebung der Werte zu Gunsten der zusammenhaltenden Kräfte zur Folge hat. Auch von den rechts- und linksseitigen Wasserteilchen sind immer nur 2 auf jeder Seite in Rechnung gezogen worden. Die Jonenvolumina wurden aus dem Molekularvolumen, und zwar dem Atomvolumen von  $K = 45.5$  und  $Cl = 25.6$  entsprechend, durch Verteilung in diesem Verhältnis berechnet.

Darnach ergaben sich die Werte:

	G	V	R
Für $H_2O$	18	18	1.626
» $KCl$	74.5	37.7	2.080
» $K$	39	24.1	1.791
» $Cl$	35.5	13.6	1.479

Die Bezeichnung ist folgende:

Links		Rechts	
$(H_2O)_{2L}$	$(H_2O)_{1L}$	$K$	$Cl$
		$(H_2O)_{1R}$	$(H_2O)_{2R}$

Die Anziehungen sind im Sinne von Ste . . . . angeordnet

Ad. 1. Zusammenhaltende Kräfte:

Anziehung $K$ auf $Cl$	=	3.64
» $Cl$ » $K$	=	3.33
	Sa.	6.97

Ad. 3. Zusammenhaltende Kräfte.

Anziehung	$K$ auf $(H_2O)_{1R}$	=	0.96
»	$K$ » $(H_2O)_{2R}$	=	0.42
»	$Cl$ » $(H_2O)_{1L}$	=	0.79
»	$Cl$ » $(H_2O)_{2L}$	=	0.36
»	$(H_2O)_{1R}$ » $K$	=	0.44
»	$(H_2O)_{2R}$ » $K$	=	0.19
»	$(H_2O)_{1L}$ » $Cl$	=	0.40
»	$(H_2O)_{2L}$ » $Cl$	=	0.18
		Sa.	3.74

\*) Müller Pouillet. Lehrbuch der Physik 9. Aufl. III. 476.

Ad. 2. Trennende Kräfte.

Anziehung	K auf (H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> L	= 3.33
»	K » (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> L	= 0.88
»	Cl » (H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> R	= 3.69
»	Cl » (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> R	= 0.88
»	(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> L » K	= 1.54
»	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> L » K	= 0.40
»	(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> R » Cl	= 1.88
»	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> R » Cl	= 0.45
		<hr/>
		Sa. 13.05

Die algebraische Summe dieser Werte beträgt nun

$$6.97 + 3.76 - 13.05 = -2.32$$

Sonach ergeben die trennenden Kräfte ein Übergewicht und dieses Resultat deckt sich mit der Ansicht, daß Chlorkalium in Lösung unter dem Einfluß von Teilchengravitation dissociert.

Die vorstehende Rechnung soll nun durchaus keine exakte Methode zur Bestimmung der Dissociationsfähigkeit und Dissociationsgröße sein, sondern sie soll nur illustrieren, daß auch derartige Vorgänge sich auf Teilchengravitation zurückführen lassen.

Weitere Folgerungen über das Wesen der Dissociation und über den bleibenden Einfluß der Ionen aufeinander werden bei Kapitel IX (Elektrolyse) Erwähnung finden, hier sei nur noch das Verhalten von freien Ionen gegen Lösungswasser genauer betrachtet.

Nach der Dissociationstheorie sind in der wässrigen Lösung freie Kalium- oder überhaupt Alkaliionen anzunehmen, ohne daß dieselben das Lösungswasser zersetzen. Da aber eine derartige Annahme allen bisherigen Anschauungen über Chemie widerspricht, sah man sich genötigt, die Dissociation als elektrolytischen Vorgang aufzufassen, wenn auch die, den Ionen zugesprochenen »kolossalen elektrischen Ladungen« kaum mehr die Elektrochemiker zu befriedigen scheinen.

Nimmt man hingegen, wie es später ausführlicher geschehen wird, auch für Chemie eine Atom- resp. Teilchengravitation an, so ergibt sich aus den mechanistischen Anschauungen die Erklärung jener Tatsache sofort.

Die Salzmolekeln, ebenso wie die Ionen, sind in Lösung, wenn man von der Erdanziehung absieht, im indifferenten Gleichgewicht, außerdem aber sind die Ionen sehr leicht beweglich und ändern daher bei der geringsten, einseitigen Belastung sofort ihren Platz.

Unzweifelhaft ist nun die chemische Zersetzung des Wassers als Folge einer auf die Wassermolekel ausgeübten Zugwirkung zu betrachten. Soll daher dieser Zug, den man sich nur als eine, von dem Kalium auf das Hydroxyl ausgeübte Kraft denken kann, trennende Wirkung hervorrufen, so muß mindestens eines von den Teilchen einen festen Stand haben.

Nachdem aber gerade dieser Stützpunkt den beiden Teilchen mangelt, kann eine Zersetzung des Wassers nicht vor sich gehen. Anders gestaltet sich der Vorgang, sobald festes, elementares Kalium oder Alkali in Frage kommt, da in diesem Falle jedes Kaliumteilchen, durch die Anziehungswirkung im Festkörper, eine feste Lage hat und von dieser aus eine Wasserzersetzung hervorruft.

Auf Grund dieser Auffassung läßt sich auch der Umstand erklären, daß zwischen stabilen Verbindungen in Lösungen nur additive Reaktionen möglich sind, worüber weiteres unter Kapitel VIII (Chemie) zu finden ist.

Die Dissociation erfolgt nun nicht in allen Lösungsmitteln gleich stark, ja in den meisten organischen Lösungsmitteln tritt sie sogar überhaupt nicht ein. Der Grund ist in dem verhältnismäßig zu großen Molekularvolumen der organischen Stoffe zu suchen.

Die Anziehungswerte, welche trennend wirken, bleiben dadurch kleiner, als die zwischen den Ionen selbst vorhandenen, zusammenhaltenden Kräfte. So hat Äther ein Molekularvolumen von 111 Einheiten, ist also in der Molekel 6 mal so groß als Wasser; seine Anziehungswirkung kann demnach ungefähr nur  $\frac{1}{62}$  von der des Wassers sein. Wird nun auch das Gewichtsverhältnis von Äther und Wasser in Rechnung gebracht, so ergibt sich der Quotient  $\frac{3 \cdot 5}{35}$ , der demnach kleiner ist als jener von Wasser, welcher 1 beträgt. Auf diesem Anziehungsmoment aber beruht die Dissociation.

Von allen organischen Lösungsmitteln ruft Methylalkohol noch die stärkste Dissociation hervor\*), doch ist auch dessen Anziehungsmoment kleiner als 1, nämlich  $\frac{1 \cdot 8}{6 \cdot 25}$ , immerhin jedoch günstiger als das von Äther. Die weitere Ausgestaltung der Ansichten über Dissociation finden sich im letzten Kapitel »Elektrolyse«.

---

## V. Kapitel.

### Osmose und Diffusion.

Eng anschließend an das vorige Kapitel ist das vorliegende, in welchem die gegenseitigen Wirkungen der Lösungen aufeinander Besprechung finden sollen. Die experimentelle Forschung bedient sich zweier Hilfsmittel, um die wirkenden Kräfte zu erkennen:

- 1) Der halbdurchlässigen Wände bei der Osmose, und
- 2) der Beobachtung der getriebenen, gelösten Teilchen für den Fall der Diffusion.

War man früher ziemlich allgemein geneigt, die nach einer der obigen Methoden erkennbar gemachten Kräfte auf Teilchenanziehung allein zurück-

\*) Chem. Ctr. Bt. 1896. I. 1154.

zuföhren, so wurden mit einem Male alle derartigen Erklärungen durch die Resultate Van't Hoff's über die Gasähnlichkeit der Lösungen unwahrscheinlich.

Gerade diese Forschungen zwangen zum Verlassen der statischen Erklärungsmethoden und zur Vertauschung derselben mit dynamischen Anschauungen.

Als eines der wichtigsten Resultate Van't Hoff's über osmotischen Druck ergab sich folgender Satz\*):

»Die Moleküle einer gelösten Substanz üben bei osmotischen Vorgängen gegen eine semipermeable Membran denselben Druck aus, mit welchem sie in Gasform drücken würden.«

Als weiteres wichtiges Resultat fand dann derselbe Forscher, dafs der osmotische Druck bei Temperatursteigerung des ganzen osmierenden Systems um  $\frac{1}{273}$  pro  $1^\circ$  Temperaturzunahme wächst, sich demnach wie ein Gas verhält.

Diese Sätze sind nun ziemlich einfach zu erklären, wenn man die in Kapitel III entwickelten Ansichten über Temperatur in Betracht zieht.

Der Begriff Temperatur verlangt, dafs gleich temperierte Körper, pro Flächeneinheit, gleiche Energiesumme ihrer Teilchen besitzen. Dieser Satz gilt aber auch für Lösungen, nur kommen dabei stets zwei verschiedene Körper in Frage:

- 1) Das Lösungsmittel.
- 2) Der gelöste Körper.

Es ist nun, ohne weiteren Beweis, klar, dafs alle Teilchen einer Lösung gleiche Temperatur besitzen oder mit anderen Worten: Die Energiesumme der Lösungsmittelteilchen, die zusammen eine Flächeneinheit bedecken, ist ebenso grofs, als diejenige der entsprechenden Anzahl Teilchen des gelösten Körpers. Ebenso wie für die Teilchen einer Flüssigkeit, gilt aber auch für ein Gas der Satz, dafs der Energieinhalt der gleichzeitig auf die Flächeneinheit treffenden Gasteilchen, bei gleicher Temperatur, gleich grofs sein mufs mit dem einer Flüssigkeit, und speziell bei einer Lösung, mit dem der entsprechenden Teilchen der verschiedenen Bestandteile.

Ein Gas kann nun ausgedehnt und zusammengedrückt werden, ohne dafs sich, wenn man dabei nur die Temperatur konstant erhält, der Energieinhalt der Teilchen pro Flächeneinheit ändert; wohl aber wird der Druck des Gases zu- oder abnehmen, denn dieser ist nicht nur abhängig vom Energieinhalt der Teilchen pro Flächeneinheit, sondern auch vom Raum, den das Gas einnimmt.

Nach dieser Klärung der Verhältnisse über Temperatur und Energieinhalt von Gas und Lösung lassen sich die Gründe für die gleiche Gröfse von osmotischem und Gasdruck wie folgt zusammenfassen:

\*) Formulierung von Lüpke. Ch. Ctr.-Bt. 1895. I. 993.

- 1) Die Energiesumme der gelösten Teilchen pro Flächeneinheit ist ebenso groß, als die der entsprechenden Gasteilchen bei derselben Temperatur.
- 2) Der Raum von Lösung und Gas ist der Voraussetzung nach der gleiche, wie auch die Anzahl der gelösten Teilchen und der Gasteilchen dieselbe ist.
- 3) Die im Gas und den gelösten Teilchen enthaltene Energie ruft durch ihre Gleichheit bei Einnahme gleichen Raumes auch gleichen Druck hervor.
- 4) Bei der zwischen einer Lösung und dem reinen Lösungsmittel stattfindenden Osmose wird der gesamte Druck des Lösungsmittels auf beiden Seiten der Membran weggenommen, da ja das Lösungsmittel dieselbe ungehindert passieren kann. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Membran für die gelösten Teilchen absolut undurchlässig ist und daher deren ganzen Druck erkennen läßt, ferner, daß der vom Lösungsmittel ausgefüllte Raum für die Entwicklung des Druckes der in Lösung gegangenen Teilchen als leer anzusehen ist; denn die gelösten Teilchen besitzen, ihrer Temperatur entsprechend, bestimmte Energie. Je kleiner daher der Raum ist, den sie einnehmen, desto größer ist der Druck auf ihre Umgebung, nämlich die Wasserteilchen, und diese wieder pflanzen den Druck so fort, daß er auf das ganze Volumen der Lösung einwirkt, sich daher der Volumvergrößerung entsprechend verkleinert.

Da nun Druckvergrößerung und Druckverkleinerung beide derselben Größe, dem Volumen, proportional sind, muß auch der Druck, den die gelösten Teilchen ausüben, gleich ihrem entsprechenden Druck in Gasform sein, und hieraus ergibt sich auch ganz ungezwungen, warum der osmotische Druck gasähnlich mit der Temperatur ansteigt. Wenn nämlich das osmierende System eine Temperaturerhöhung von  $1^{\circ}$  C. erfährt, so steigert sich die Energie der gelösten Teilchen wie bei einem Gas; der Druck von außen ändert sich — ebenso wie das Volumen — im Verhältnis zu seiner Größe nur geringfügig, so daß die Temperaturerhöhung eines osmierenden Systems mit der Erwärmung eines Gases bei gleichbleibendem Volumen übereinstimmen muß. Die Volumvergrößerung hat auf die gelösten Teilchen nur einen geringen Einfluß, da sich solche nur ganz vereinzelt vorfinden und daher im gleichen Volumen, nach wie vor, nahezu gleich viel Teilchen in Lösung sein werden.

Bisher waren es lediglich kinetische Vorgänge, die in Betracht gezogen wurden, bei dem natürlichen Vorgang tritt aber eine weitere Kraft, nämlich die Anziehung der Teilchen, in Wirksamkeit, und gerade diese wurde in letzter Zeit gänzlich über Bord geworfen.

Taucht man ein Gefäß mit halbdurchlässigem Boden und gefüllt mit wässriger Zuckerpflösung in reines Wasser, so wird zunächst die Membran gegen das reine Wasser zu aufgebaucht, die gelösten Zuckerteilchen aber,

für welche die Membran wie eine feste Wand wirkt, üben ihren Druck, in der Richtung von der Lösung zum reinen Lösungsmittel hin, als osmotischen Druck aus. Dieser Kraftwirkung direkt entgegen findet nun ein Eindringen von Wasser zur Zuckerlösung, statt, eine Bewegung, welche unmöglich ebenfalls von dem Druck der Zuckerteilchen herrühren kann, zumal die Membran für Wasser vollkommen durchlässig ist. Es wird deshalb die Annahme einer weiteren Kraft, die aber vom reinen Lösungsmittel zur Lösung wirkt, zwingend notwendig.

Solch eine Kraft ist jedoch leicht denkbar, wenn die Wasserteilchen in der Membran, von Seite der Zuckerlösung her, stärkere Anziehung erfahren, als vom Wasser und thatsächlich ist diese Annahme zutreffend, da die Zuckerlösung, wie überhaupt jede Lösung, herbeigeführt durch die Zusammenziehung beim Lösungsvorgang, größeren Binnendruck hat, als das reine Lösungsmittel. Das sagt aber mit anderen Worten: Die Lösungsteilchen üben pro Flächeneinheit einen stärkeren Zug aus, als die Teilchen des Lösungsmittels, und damit ist die Bedingung zu einer einseitigen Verschiebung, und zwar nach der Lösung hin, gegeben. Liegt daher die Normalfläche gerade in der Membran selbst, so wird durch diesen einseitigen Zug des Lösungsmittels zur Lösung eine Saugwirkung erzeugt. Läßt man dieses Einsaugen nur in beschränktem Mafse eintreten, wie es z. B. Pfeffer gethan hat, indem er die Zelle durch ein Manometer verschlofs, so wird nach und nach ein gewisser Druck entstehen, der ein weiteres Aufsaugen verhindert und so grofs ist, wie der einseitige, durch Binnendrucküberschufs hervorgerufene Zug auf Seite der Lösung. Er ist von Pfeffer als osmotischer Druck bezeichnet worden und stimmt in der That der Gröfse nach, mit diesem auch wirklich überein, da dem Druck der Teilchen von innen nach aufsen, stets ein gleich grofser Binnendruck entspricht.

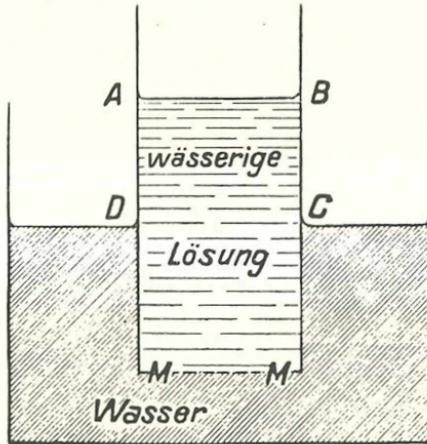
Ehe ein weitere Begründung dieses Satzes erfolgt, soll zunächst die Frage erwogen werden: Kann sich der osmotische Druck, der doch sonst durch den Binnendruck ausgeglichen wird, überhaupt derartig äußern?

Für die Beantwortung kommt die Aufhebung des gröfsten Theils des Binnendruckes durch das reine Lösungsmittel, und die Unfähigkeit der gelösten Substanz, sich durch die Membran hindurchzudrängen, in Betracht. Wenn sich auf beiden Seiten der Membran eine gleich starke Zuckerlösung befände, so wäre ein osmotischer Druck unmöglich, aber es wäre auch kein Grund für den Übertritt des Lösungsmittels von einem Raum in den anderen vorhanden, weil eben in beiden Fällen einseitiger Druck und Anziehungsüberschufs mangelten. Dafs aber osmotischer Druck und Binnendruckdifferenz gleichzeitig verschwinden, wenn zu beiden Seiten der Membran die gleiche Lösung vorhanden ist, spricht ebenfalls wieder für gleiche Gröfse beider Kräfte.

Dabei ist jedoch immer noch nicht abzusehen, warum sich der Druck der Zuckerteilchen in genau gleicher Gröfse, wie der Gasdruck äußern kann.

Es mangelt ja doch der Stützpunkt, von dem aus eine derartige Wirkung möglich wird, da ohne Widerstand ein Druck mechanisch nicht denkbar ist, ebenso wenig, als eine stets zurückweichende Wand, einer gleich rasch nachwirkenden Kraft ein Hindernis sein oder die Möglichkeit zur Arbeitsleistung bieten kann.

Folgendes Schema soll nun das Spiel zweier einander entgegengewirkender, gleich großer Kräfte bei der Osmose illustrieren:



Zwei Gefäße seien durch die Membran M getrennt. Im engen Gefäß befinde sich Zuckerlösung, im weiteren reines Wasser, sodass alle Bedingungen für Osmose gegeben sind.

Die Zuckerlösung soll nun einen, viele Atmosphären betragenden Druck ausüben, was aber ohne weiteres — hydrostatisch betrachtet — eine Unmöglichkeit ist; denn der größtmögliche Druck kann ja nur von der Flüssigkeitsmenge A B C D und deren Gewicht ausgeübt werden, es sei denn, dass man eine Saugwirkung annimmt, die jedoch höchstens einen Druck bis zu einer Atmosphäre hervorrufen kann. Der Wirklichkeit entsprechen jedoch weit größere Kraftäußerungen, daher muss irgend ein anderer Stützpunkt zur Ausübung stärkeren Druckes vorhanden sein, und ein solcher ist nur in Molekularkräften zu suchen. Unter diesen und ihren Wirkungen kann aber wieder nur die Binnendruckdifferenz in Frage kommen, da sie allein im Stande ist, einen genügend großen Widerstand zu leisten. Der Vorgang verläuft daher folgendermaßen:

Die für Zuckerteilchen undurchdringliche Membran bietet den Stützpunkt, von welchem aus die Binnendrucksdifferenz das Wasser ansaugen kann und zwar so lange, als der dem eindringenden Wasser entgegenwirkende Druck kleiner als die Binnendrucksdifferenz selbst wird. Zum Einsaugen aber benötigt man die Membran und die Zuckerteilchen als feste, die Binnendrucksdifferenz aushaltende Unterlage. Damit nun die, unter dem größeren Binnendruck stehende Lösung nicht zusammengedrückt wird, muss deren Energieinhalt und der Druck der Teilchen von innen nach

aufen, mit der Binnendrucksdifferenz, vermehrt um den Binnendruck des reinen Lösungsmittels übereinstimmen. Weil jedoch bei Osmose der letztere wegfällt, muß auch wieder die Binnendrucksdifferenz und der Druck der gelösten Teilchen einander gleich sein.

Bewiesen wird diese Gleichheit beider Größen weiterhin durch den Umstand, daß bei der Osmose eine Temperaturverschiebung nicht stattfindet, wie gezeigt werden soll.

Angenommen eine Zuckerlösung und Wasser bilden, bei gleicher Temperatur, ein osmierendes System, so wird sich einerseits ein osmotischer Druck entwickeln, der die Membran nach dem reinen Lösungsmittel hindrängt, andererseits aber Wasser in die Lösung überströmen, und diese, einer Druckkraft entgegenwirkende, Bewegung des Wassers erfordert eine bestimmte Arbeit. Trotz dieser, notwendigerweise aus der Energie der Teilchen stammenden, Arbeit findet eine Temperaturveränderung nicht statt. Der Energieverbrauch muß also anderweitig ausgeglichen werden, und dieser Vorgang mit dem Einströmen des Wassers innig verknüpft sein, da anderenfalls der genaue Ausgleich des Energieverlustes undenkbar wäre. Durch das Einströmen von Wasser zur Lösung aber wird diese verdünnt, ihr Binnendruck erfährt infolgedessen eine Verminderung und die Teilchen rücken auseinander. Diese Arbeitsleistung hätte naturgemäß eine Abkühlung zur Folge, wenn nicht andererseits das eingedrungene Wasser unter höheren Druck gesetzt und dadurch im Volumen verringert würde. Die Volumverkleinerung des Wassers entspricht aber einem Wärmegewinn. Wenn nun trotzdem bei der Osmose eine Temperaturveränderung nicht eintritt, so müssen beide Arbeitsmengen, um sich vollkommen auszugleichen, der Größe nach übereinstimmen. Dies wiederum ist aber nur denkbar, wenn die Verminderung des osmotischen Druckes durch die Verdünnung gleich ist mit der Verminderung des Binnendruckes durch die Ausdehnung der Lösungsteilchen.

Die Gleichheit der beiden Kräfte muß aus der Gleichheit der in Frage kommenden Arbeitsmengen gefolgert werden, da ja der Weg, über welchen Arbeit geleistet wird, für beide Kräfte der gleiche ist.

Diese Übereinstimmung von Binnendruck und osmotischem Druck entspricht aber nur den Folgerungen aus Kapitel III und steht mit einer großen Anzahl anderer Momente im Einklang, welche alle dasselbe fordern, nämlich Gleichheit des Druckes der gelösten Substanz mit der Binnendrucksdifferenz zwischen Lösung und reinem Lösungsmittel, sodafs weitere Beweise für diese natürliche und einfache Sache kaum mehr nötig erscheinen.

In Obigem findet dann auch der Umstand seine Erklärung, daß sowohl Binnendruck, wie osmotischer Druck, der Anzahl der pro Volumeneinheit gelösten Teilchen proportional sind. Durch Lösung wird einerseits der Binnendruck des Lösungsmittels vergrößert, während andererseits die Lösung im gleichen Maße einen Energiezuwachs pro Volumeneinheit erfährt,

was mit einer Vergrößerung des osmotischen Druckes gleichbedeutend ist. Da jedoch letzterer nur für höchst verdünnte Lösungen in Frage kommen kann, wird die Verdrängung von Lösungsmittelteilchen durch Salzteilchen, beim Lösungsvorgang, einen irgendwie nennenswerten Einfluss nicht ausüben können.

Betrachtet man den osmotischen Druck unter den oben entwickelten Gesichtspunkten, so ergibt sich auch die Erklärung des Parallellismus von osmotischem Druck mit Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen höchst einfach.

### 1. Siedepunkterhöhung.

Aus einer wässrigen Salzlösung verdampft beim Sieden nur Wasser, während die zurückbleibende Lösung an Konzentration zunimmt. Der aus einer Lösung entwickelte Dampf hat bei Normaldruck stets die gleiche Temperatur von  $100^{\circ}\text{C}$ . und stimmt sohin mit dem aus reinem Wasser entstehenden Dampf überein. Der höhere Siedepunkt der Lösung hat demnach auf die Temperatur ihres Dampfes keinerlei Einfluss. Da außerdem der Atmosphärendruck für eine Lösung ebenso groß ist, wie für reines Wasser, so kann die Dampfentwicklung, da wie dort, unter ganz gleichen Verhältnissen vor sich gehen. Die Temperatur, d. h. die Energie pro Volumeneinheit des Dampfes weist aber ebenfalls für beide Fälle gleiche Höhe auf, womit gesagt ist, dass auch die Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit in beiden Dämpfen übereinstimmen muss. Hieraus lässt sich unmittelbar eine Gleichheit der Energie der Einzelteilchen beider Dämpfe folgern und damit diese erzielt werden kann, müssen die Teilchen aus reinem Wasser mit der gleichen Energie entweichen, wie aus irgend einer Lösung, ein Fall, der nur denkbar ist, wenn Lösung und reines Lösungsmittel beim Siedepunkt gleichen Binnendruck besitzen. Da aber bei gleicher Temperatur die Lösung einen höheren Binnendruck aufweist, als das Wasser, so muss zur Erzielung des Ausgleiches der Siedepunkt der Lösung entsprechend steigen. Daher kann auch die Siedepunktserhöhung als Maß für Binnendruck, wie osmotischen Druck dienen, und aus demselben Grunde müssen auch Siedepunktserhöhung und osmotischer Druck für äquimolekulare Lösungen einander gleich sein.

### 2. Gefrierpunktserniedrigung.

Ein dem Siedevorgang entsprechender Prozess ist das Gefrieren von Lösungen; denn auch hier scheidet sich aus einer Lösung das reine Lösungsmittel aus und bewirkt dadurch die Konzentration derselben. Da nun die Lösung gegenüber Wasser noch einen dem höheren Binnendruck entsprechenden Energieüberschuss enthält, so muss letzterer, um die Bildung von reinem gefrorenem Wasser zu ermöglichen, durch Unterkühlung weggenommen werden. Nachdem aber gleich molekulare Lösungen gleichen Binnendruck besitzen, müssen auch hier wieder Gefrierpunktserniedrigung

und osmotischer Druck, sowie Siedepunktserhöhung und Binnendruckszunahme übereinstimmen.

All' diese Folgerungen aber stehen im Einklang mit dem in Kapitel III entwickelten Ansichten, wonach Binnendruck und Druck der Teilchen nach aufsen im Gleichgewichte stehen müssen.

Als Schlufs dieser Abhandlung sollen die Diffusionserscheinungen, d. h. osmotische Vorgänge ohne Mitwirkung einer Membran, abgehandelt und ebenfalls auf eine Wechselwirkung von Binnendruck und kinetischer Energie der Teilchen zurückgeführt werden.

Da die Diffusion zwischen stufenweise sich ändernden Konzentrationen stattfindet, wird zur klaren Erkenntnis ihrer Entstehung und ihres Verlaufes die Betrachtung äusserst nahe gelegener Lösungsschichten notwendig sein. Das für die Diffusion charakteristische Fehlen einer Membran zwischen derartigen Schichten hat zur Folge, dafs sich der osmotische Druck direkt in Arbeit umsetzen und die Lösungsteilchen zweier Schichten nach entgegengesetzten Richtungen vorwärts treiben kann.

Nun ist der Binnendruck der beiden Lösungen so grofs, als der Druck der entsprechenden Teilchen von innen nach aufsen, und es werden daher in zwei sich unendlich nahe liegenden Schichten, von denen die eine aus reinem Lösungsmittel bestehe, während die andere eine ziemliche Konzentration besitze, folgende Kräfte zur Wirkung kommen :

Lösung wie Lösungsmittel besitzen gleiche Energie der Teilchen pro Flächeneinheit, d. h. gleiche Temperatur, wogegen der Binnendruck und ebenso der Druck der Teilchen nach aufsen, für beide Schichten verschieden ist. Diese Differenz der Drucke übt nun ihre Wirkung auf die in der Berührungsfäche beider Schichten liegenden Teilchen aus.

Stellt man sich dann ferner die Lösung aus lauter gleichen Durchschnittsmolekeln bestehend vor, so ziehen diese die Lösungsmittelteilchen stärker an, als sie selbst angezogen werden. Durch diese Störung des Gleichgewichtes beeinflusst, wandern daher Lösungsmittelteilchen, der stärkeren Anziehung folgend, zur Lösung, und Teilchen dieser hinwieder werden, indem sie diese Anziehung ausüben, ohne einen festen Standpunkt zu besitzen, zum Lösungsmittel übertreten.

Wie bei der Osmose wird aber auch hier durch die Verdünnung der konzentrierten Schichten eine Verminderung, durch Aufstärkung der schwächeren Lösungsmittelschichten eine Erhöhung des Binnendruckes eintreten und die hiebei geleisteten Arbeiten müssen sich, da sie bei gleicher Gröfse entgegengesetzte Richtung besitzen, gegenseitig aufheben.

Das äusserst langsame Diffundieren in ruhig stehenden Lösungen findet seine Erklärung in dem geringen Konzentrationsunterschied der nebeneinanderliegenden Schichten.

Mit Hilfe dieser Auffassung der Diffusion ist nun eine ungezwungene Erklärung nachstehender Hauptsätze möglich :

- 1) Diffusion findet statt, so lange ein Konzentrationsunterschied in der Flüssigkeit vorhanden ist.

Die infolge des Konzentrationsunterschiedes vorhandene Binnendrucksdifferenz ermöglicht es den Schichten verschiedener Dichte sich gegenseitig auszugleichen, so dafs zum Schlusse eine in allen Teilen gleichmäfsig konzentrierte Flüssigkeit resultiert.

- 2) Nach dem Fick'schen Gesetz\*) ist die Salzmenge, welche durch einen gegebenen Querschnitt diffundiert, dem Unterschied der Konzentration zweier unendlich nahe an einander liegender Querschnitte oder dem Konzentrationsgefälle proportional.

Dieser Satz ergibt sich sofort aus dem Umstand, dafs der Druck der Teilchen nach aufsen und der Binnendruck dem Konzentrationsgefälle direkt proportional sind.

- 3) In Gallerten diffundieren die Körper ebenso rasch, als im Wasser.

Da das Lösungsmittel auf beide Seiten der Berührungsschicht mit gleicher Stärke einwirkt, werden diese Wirkungen sich gegenseitig aufheben und gar nicht in Frage kommen. Maßgebend für die Gröfse der Binnendrucksdifferenz ist daher nur der Anziehungsüberschufs, der durch den gelösten Stoff hervorgerufen wird.

Es erübrigt nun noch die ganz interessanten Vorgänge bei der Diffusion gemischter Salze zu betrachten.

Bei Versuchen über diese Materie hat es sich gezeigt, dafs die Diffusionsgeschwindigkeit eines Salzes zunimmt, wenn es mit einem langsamer diffundierenden Salz zusammengemischt wird und umgekehrt.

Es erklärt sich diese Thatsache daraus, dafs jedes der beiden Salze zunächst dem Konzentrationsgefälle entsprechend wandern wird und zwar im ersten Moment, nach Maßgabe seiner Wanderungsgeschwindigkeit in reiner Lösung. Hiedurch erhält aber eines der Salze einen Vorsprung und dieser vermindert den Konzentrationsunterschied für das zurückbleibende Salz, das seinerseits wieder denjenigen des vorausgeeilten Salzes vergrößert.

Da aber der Konzentrationsunterschied einzig und allein das treibende Moment ist, so muß demnach das von Hause aus rascher diffundierende Salz eine Beschleunigung erfahren, für das langsamere aber eine weitere Verlangsamung eintreten.

---

\*) Ostwald Lehrbuch 2. Aufl. I. 675.

## VI. Kapitel. Elektrizität.

### A. Kontaktelektrizität.

Elektrizität ist unstreitig eine Energieform, da sie Arbeit zu leisten vermag und aus dieser wiederum entsteht. Sie bildet sonach einen gewissen Bestandteil des Energieinhaltes eines elektrisch geladenen Körpers und muß daher auf die Energie der Lage der Teilchen desselben einwirken. Sie ist außerdem befähigt, Fernwirkungen hervorzurufen, deren Entstehung und Verlauf sich mit dem Gravitationsgesetze decken, und alle diese Thatsachen drängen zu dem Schlusse, daß auch auf diesem Gebiete die Teilchenanziehung keine unwichtige Rolle spielt, um so mehr, als die Lippmann'schen Versuche über Kapillarelekttrizität und die Arbeit H. F. Webers über den Zusammenhang von Diffusion, Osmose und Elektrizität, keinen Zweifel aufkommen lassen, daß einerseits Oberflächenspannungsunterschiede, andererseits osmotischer Druck die Ursachen einer jeden Potentialdifferenz sein müssen.

Zu den einfachsten, hier einschlägigen Vorgängen, gehört die Kontaktelektrizität und speziell die Ladung, welche die durch Berührung zweier isolierter Metallplatten verschiedenen Metalles entsteht, gibt ein klares Bild von dem Wesen der Elektrizität.

Bringt man eine isolierte Kupferplatte mit einer Zinkplatte in Berührung und trennt alsdann die beiden wieder, so sind beide Metalle elektrisch geworden, und zwar wird Zink das höhere Potential aufweisen und positiv elektrisch sein, das Kupfer dagegen entsprechende negative Ladung besitzen. Beide Platten sind sonach in ihrem Energiezustand, und zwar gerade im entgegengesetzten Sinn, verändert, so daß sich durch Ausgleich der Ladungen, mittelst eines Leiters, wieder zwei unelektrische Metalle erhalten lassen, während ein momentaner Strom den verbindenden Leiter in Richtung vom Zink zum Kupfer durchfließt.

Zink und Kupfer besitzen nämlich, jedes für sich, einen bestimmten Binnendruck, hervorgerufen durch einseitige Anziehung der Teilchen an der freien Oberfläche. Kommen daher beide Metalle mit einander in Kontakt, so wird an den unmittelbaren Berührungspunkten die Anziehung nicht mehr einseitig, und daher Binnendruck erzeugend, sein, sondern es wird zwischen Zink und Kupfer ebenfalls Anziehung erfolgen und dadurch ein Teil des Binnendruckes beider Metalle an den Berührungspunkten weggenommen werden. Da jedoch den Teilchen verschiedener Körper, infolge von Masse und Volumenverschiedenheit, eine verschieden große Oberflächenspannung zukommt, muß sich bei der Berührung verschiedener Metalle ein Anziehungsüberschuß auf Seite des einen Metalles geltend machen.

Die ungleich große Anziehung, die auf die Berührungsfläche von beiden Seiten ausgeübt wird, hat aber zur Folge, daß sich das Volumen

der verschiedenen Teilchen ändert und ein Gleichgewichtszustand gegenüber der Berührungsfläche eintritt, d. h. beide Metalle erfahren eine Verminderung der Oberflächenspannung und damit eine Entfernung ihrer Teilchen, die sich auf dem ganzen Körper verteilt. Die Vergrößerung des Teilchenabstandes wird dann die Anziehung der beiden Metalle unter einander verkleinern, bis zuletzt nach entsprechender Ausdehnung der Metalle ein Ruhezustand eintritt.

Als weitere Wirkung hat die Abstandsvergrößerung die Änderung der Energie der Lage und der Bewegungsenergie der Teilchen zur Folge, jedoch so, daß beide Kräfte, nach wie vor, ihr gegenseitiges Gleichgewicht aufrecht erhalten.

Von den beiden sich berührenden Metallen erleidet nun, entsprechend dem kleineren Widerstand, dasjenige mit geringerem Binnendruck eine stärkere Ausdehnung, als jenes mit höherer Oberflächenspannung. Trennt man jetzt die beiden Platten, so kann ein Ausgleich der Energie nicht mehr erfolgen, jedes der beiden Metalle wird eine seinem derzeitigen Energieinhalt entsprechende Oberflächenspannung aufweisen und diese muß von derjenigen des Körpers im unelektrischen Zustand verschieden sein. Das Element mit dem geringeren Binnendruck, z. B. Zink hat eine starke Ausdehnung erfahren, gewinnt dadurch an Energiezuwachs und ist daher befähigt, eine geringere Oberflächenspannung anzunehmen. Dem gegenüber hat das Kupfer, mit seinem weit höheren Binnendruck, einen kleineren Energieinhalt aufzuweisen, als im unelektrischen Zustand, und macht sich solches nach der Trennung als Energieabnahme und Vergrößerung der Oberflächenspannung geltend. Da sich beide Metalle unter dem Einfluß gleicher Anziehung geändert haben, so ist auch die Vergrößerung resp. Verkleinerung der Oberflächenspannung zahlenmäßig gleich groß und kann durch einen Leiter vollkommen ausgeglichen werden.

Der elektrische Zustand stellt sich hiernach als eine Erhöhung resp. Verminderung des Energiezustandes eines Leiters, gegenüber dem unelektrischen Normalzustand dar. Solch eine Energieverschiebung muß aber unbedingt mit einer Wärmeänderung des Körpers Hand in Hand gehen. Besitzen daher beide Platten vor der Berührung gleiche Temperatur, d. h. gleichen Energieinhalt der Teilchen pro Flächeneinheit, so wird sich dieser Zustand zwar während der Berührung selbst nicht ändern, da die Verringerung der Schwingungsweite in der größeren Anziehung etc. ihren Ausgleich findet. Im Augenblick der Trennung dagegen, tritt, mit dem Aufhören der stärkeren Anziehung, bei der einen Platte Erhöhung der Oberflächenspannung (wenn auch nicht bis zur normalen Größe) ein und ruft eine Temperaturerhöhung hervor, während auf der anderen Platte eine Vergrößerung der Oberflächenspannung entsteht, die jene im unelektrischen Zustand an Größe noch übertrifft und somit eine Abkühlung zur Folge hat.

Nach der Entladung aber mufs die umgekehrte Wärmeverschiebung eintreten.

Mit Hilfe dieser Anschauung fällt es nun nicht mehr schwer, den Vorgang der Ladung zweier Metalle durch Berührung rechnerisch zu verfolgen, wie das beispielsweise für Zink und Kupfer durchgeführt werden soll.

Für die beiden sich berührenden Metalle kommen die Anziehungen

- 1) Zn — Zn                      2) Cu — Cu  
 3) Zn — Cu                      4) Cu — Zn in Frage.

Zur Berechnung dienen folgende Zahlen :

	G	V	R	X
Für Zn	64.9	9.5	1.31	18.4
» Cu	63.2	7.1	1.19	22.4
Anziehung				Binnendruck
Zn — Zn	172			344
Cu — Cu	250.1			500.2
Zn — Cu	232.7	} 459.2		
Cu — Zn	226.5			

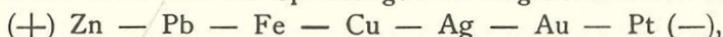
Aus diesem Befund geht nun direkt hervor, dafs die Anziehung zwischen Zink und Kupfer gröfser ist, als der Binnendruck des Zinkes; dagegen kleiner, als derjenige des Kupfers. Es mufs sonach bei Zink eine Oberflächenspannungsverminderung, das ist positive elektrische Ladung auftreten, während Kupfer negativ elektrisch wird. Würde die Anziehung zwischen den beiden Metallen auch den Binnendruck des zweiten Metalles übertreffen, so würde dieses dennoch negative Ladung und eine Vergrößerung der Oberflächenspannung erfahren, da durch die Ausdehnung der obersten Metallschicht bei der Berührung, die Anziehung zwischen beiden Metallen rascher kleiner wird, als der eine Binnendruck.

Hierher gehört nun auch die Berechnung der Spannungsreihe, die sich leicht aus den Binnendruckten der entsprechenden Metalle ergibt, da das Metall mit dem höheren Binnendruck stets negativ elektrisch wird.

Für die best bestimmten Elemente der Spannungsreihe berechnen sich nachstehende Werte :

	Binnendruck
Pb — Pb	462.—
Fe — Fe	488.8
Au — Au	946.8
Cu — Cu	500.2
Pt — Pt	1091.6
Ag — Ag	521.—
Zn — Zn	344.2

Hiernach stellt sich die Spannungsreihe folgendermassen dar :



und deckt sich somit vollständig mit den Pfaff'schen Befunden\*), so dafs

\*) Müller Pouillet Physik. 9. Aufl. III. 343.

durch diese Berechnung auch die vorstehenden Folgerungen über elektrische Ladung an Wahrscheinlichkeit gewinnen.

Ganz ähnlich sind die Vorgänge in einer Volta'schen Säule, überhaupt bei Berührung von Metall und Flüssigkeit, wie sich dies an dem von Volta zuerst verwendeten, aus Zink, Kupfer und Schwefelsäure bestehenden Elemente nachweisen läßt.

In der Volta'schen Säule stellt Kupfer den positiven, Zink aber den negativen Pol dar. Sollen nun für Flüssigkeiten und Festkörper dieselben Grundsätze gelten wie für die Kontaktvorgänge zweier Metalle, so besagt dies, daß Kupfer eine stärkere Anziehung und somit größere Binnendruckverminderung erfährt als Zink und daher eine entsprechende Menge elektrischer Energie als potentielle Energie besitzt.

Diese Thatsache hat bis jetzt, fast ausschließlich im Vergleich mit Metallkontakt, nur eine ganz gewundene Erklärung gefunden, die jedoch durchaus unnötig ist, wie die folgende Rechnung, unter Zuhilfenahme der obigen Vorstellung, zeigt.

Für den rechnerischen Nachweis empfiehlt es sich, die Schwefelsäure zwischen den Metallen als Festkörper zu betrachten, so daß nachstehende Anziehungen in Frage kommen:

- 1) Zn           zieht  $H_2SO_4$  an.
- 2)  $H_2SO_4$    »   Zn       an.
- 3) Cu           »    $H_2SO_4$  an.
- 4)  $H_2SO_4$    »   Cu       an.

Die Summe der Anziehungsfaktoren je zweier zusammengehöriger Paare muß, bei Richtigkeit der Aufstellungen über Elektrizität, für Kupfer größer sein, als für Zink, um die Stromrichtung zu ermöglichen.

Zur Berechnung wird für Schwefelsäure eine Durchschnittsmolekel, die als Festmolekel betrachtet werden kann, ermittelt.

	G	V	R	X
Für Zn	65	9·1	1·295	19·1
» Cu	63	7·1	1·190	22·6
» $H_2SO_4 + 20H_2O$	458	396·—	4·556	1·5

Anziehung:

Zn	— $H_2SO_4 + 20H_2O$	36·3
$H_2SO_4 + 20H_2O$	— Zn	256·—
		292·3
Cu	— $H_2SO_4 + 20H_2O$	43·2
$H_2SO_4 + 20H_2O$	— Cu	314·1
		357·3

Wie die Zahlen zeigen, überwiegt wirklich die Anziehung bei Kupfer gegenüber der bei Zink, ebenso wie diejenige von Eisen, Platin etc. die Anziehung zwischen Schwefelsäure und Zink übertreffen würde.

Jedes in der Spannungsreihe tiefer stehende Metall besitzt dem Zink gegenüber einen größeren Binnendruck, welcher auf größerer Anzahl der Teilchen pro Normfläche, oder auf größerer Anziehung der Einzelteilchen beruhen kann und in beiden Fällen wird sich dieses Überwiegen des Binnendruckes auch gegenüber dem für alle Metalle gleichen dritten Körper, der Schwefelsäure, geltend machen.

Damit ist jedoch nur die Klemmanspannung zwischen Zink und Kupfer in Schwefelsäure erläutert, es fehlt daher immer noch eine Erklärung für das treibende Element des konstanten Stromes, die jedoch erst im letzten Kapitel IX gegeben werden kann.

Alles bisher Gesagte beschäftigt sich fast ausschließlich damit, die Ursache der Entstehung elektrischer Ladungen nachzuweisen, während im Folgenden das Wesen derselben genauere Betrachtung finden soll, zumal die Frage über die rasche Fortpflanzung elektrischer Energie, sowie der Umstand, daß die Elektrizität sich scheinbar nur auf der Oberfläche der Körper anzusammeln vermag, bislang noch keine befriedigende Erklärung gefunden haben:

Elektrische positive Ladung ist Energiezunahme des geladenen Körpers, welche in zweierlei Form vorhanden sein kann:

1. Als kinetische Energie der Teilchen des ganzen Körpers. Als solche ruft sie die Verminderung der Oberflächenspannung und die Vergrößerung der Energie der Lage der Teilchen hervor.
2. Als Vergrößerung der Energie der Lage der Teilchen. Diese Zunahme wird durch Verminderung der Oberflächenspannung ohne Änderung der kinetischen Energie der Teilchen bewirkt.

Punkt eins ist der Vorgang der Erwärmung und stellt einen stabilen Zustand dar, der nur durch Energiezuwachs oder Energieverlust geändert werden kann, während im Fall zwei ein labiler Zustand, eine Zwangslage geschaffen wird, die den Körper befähigt, selbständig Energie abzugeben. Während die Erwärmung zunächst auf ein Teilchen übertragen wird und von diesem ausgehend nach außen wirkt, beginnt die elektrische Ladung mit einer Druckentlastung von außen und wirkt von da aus nach innen. Den Vorgang kann man sich klar machen, indem man einerseits ein mit einem Gas gefülltes, durch einen verschiebbaren Stempel verschlossenes Gefäß annimmt und den Stempel durch Erwärmung sich verschieben läßt, während man ein zweites Mal den Kolben herauszieht und so das Gas unter Abkühlung verdünnt. Im ersteren Fall wird der Kolben seinen Stand solange beibehalten, als eine Änderung der äußeren Einflüsse nicht eintritt, während im zweiten Fall durch das Nachlassen der Kraft, die den Kolben herauszog, dieser wieder den Stand vor der Verdünnung einzunehmen versucht. Elektrische Ladung ist somit die von außen her bewirkte Vergrößerung oder Verkleinerung der Oberflächenspannung eines Körpers, ohne vorhergehende Änderung der kinetischen Energie seiner Teilchen.

Der mechanische Vorgang ist dabei folgender:

Ein Festkörper, oder ein Körper mit großer innerer Reibung, der zugleich Leiter der Elektrizität ist, werde positiv elektrisch geladen. Dieses Laden beruht nun auf einer Verminderung des Binnendruckes, d. h. in einem Wegrücken der obersten Teilchenschicht von der darunterliegenden. Mit dieser Vergrößerung des Teilchenvolumens der obersten beiden Schichten ist Arbeitsleistung verbunden, die sich als Energie der Lage der Teilchen anhäuft, ohne die kinetische Energie derselben zu vergrößern. Ein derartiger Vorgang könnte nun leicht als rückläufig aufgefaßt werden, was aber ausgeschlossen ist, da ja, wie in Kapitel III gefunden wurde, der Druck der einzelnen Teilchen von innen nach außen, entsprechend der Anziehung, abnimmt. Die Temperatur muß allerdings sinken, da die Anzahl der Teilchen pro Normalfläche eine Abnahme erfährt, und man könnte nun nach dem oben angeführten Beispiel der Gasausdehnung erwarten, daß durch Erwärmung auf die ursprüngliche Temperatur der ehemalige Zustand wieder hergestellt werde, was aber keineswegs zutrifft.

Man kann sonach sagen:

Mit der elektrischen Ladung ändert sich das Teilchenvolumen eines Körpers, während sein Teilchengewicht bestehen bleibt, sodaß ein neuer, sehr labiler Körper, mit neuen, physikalischen Eigenschaften entsteht. Erwärmt man jetzt diesen geladenen Körper, so wird dadurch seine kinetische Energie vergrößert, weshalb er sich ausdehnt und zwar stärker, als im unelektrischen Zustand. Trotz der Erwärmung resultiert aber, nach wie vor, ein elektrischer Körper.

Als Haupteigenschaft im geladenen Zustand ist die Labilität des Körpers hervorzuheben, d. h. seine Fähigkeit in den ungeladenen Körper momentan überzugehen. Diese Fähigkeit spielt eine sehr wichtige Rolle bei der Fortpflanzung der Elektrizität und bedingt deren Geschwindigkeit.

Die Druckentlastung an der Oberfläche hat nun bei Leitern eine Einwirkung auf die Teilchen im Innern des Körpers, denn es tritt unter dem verminderten Druck eine Ausdehnung und ein Auseinanderrücken aller Teilchen ein, was dazu beiträgt, die an einem Punkt erfolgte elektrische Ladung über den ganzen Körper zu verteilen.

Geht man in der Betrachtung dieser Verhältnisse einen Schritt weiter, so findet sich sehr bald der Grund für die Anschauung, daß »die Elektrizität auf der Oberfläche der Leiter sitze«, eine Auffassung, die mit den Fragen über die Kapazität innig verbunden ist. Letzere findet sich in Müllers Lehrbuch der Physik\*) folgendermaßen definiert: »Die Kapazität eines Leiters wird gemessen durch die Menge der Elektrizität, die man braucht, um den Leiter vom Potential Null auf das Potential eins zu bringen.«

Ferner: »Während die Wärme-Kapazität des Körpers eine konstante ist, welche nur von dem materiellen Inhalt desselben abhängt, . . . verhält

\*) Müller Pouillet Physik. 9. Aufl. III. 214.

sich dies bei der elektrischen Kapazität eines Leiters ganz anders. Diese ist vom materiellen Inhalt ganz unabhängig, dagegen abhängig von Gröfse, Gestalt und von der Lage gegen andere Leiter.«

Abgesehen von der Lage zu anderen Leitern, sind also Gröfse und Gestalt bedingend für das elektrische Fassungsvermögen, was nach den vorliegenden Aufstellungen über das Wesen der Elektrizität leicht erklärlich ist.

Das Fassungsvermögen wird gemessen durch eine bestimmte Binnendruckabnahme. Je gröfser nun die Oberfläche des in Frage kommenden Leiters ist, desto geringer mufs sich diese Druckverminderung auf der Flächeneinheit bemerkbar machen und dementsprechend entsteht auch nur geringe elektrische Spannung. Selbstverständlich ist es auch, dafs die Materie des Leiters, entgegen dem Wärmefassungsvermögen, gar nicht in Frage kommt, denn es wird ein gewisser Betrag des Binnendruckes hinweggenommen, unbeeinflusst von der Gröfse desselben, also auch unbeeinflusst von der Materie, die ihn erzeugt. Ist der Binnendruck grofs, so wird der Weg, über welchen Ausdehnung erfolgt, eben klein sein und umgekehrt. Anders steht es, wenn an ein und demselben Leiter verschiedene Oberflächenspannungen vorkommen, und dieser Fall tritt stets ein, wenn der Leiter nicht kugelförmig gestaltet ist.

Die Kugel hat bei gleicher Materie allseitig gleiche Oberflächenspannung, während diese bei allen anderen Formen mit der Krümmung wechselt. Nun ist es aber sehr einleuchtend, dafs die Ladung versucht, wenn möglich gleiche Oberflächenspannung auf dem ganzen Körper herzustellen und das ist nur denkbar, wenn an den stark gekrümmten Stellen, die höhere Oberflächenspannung aufweisen, stärkere Verminderung der Spannung durch positive Ladung erfolgt, demnach mufs die stärkere positive Ladung an den stärkst gekrümmten Flächen auftreten.

Auf diese Art ist ein Teil jener Umstände erklärt, die zu der Anschauung führten, dafs die Elektrizität auf der Oberfläche der Leiter sitze.

Für die Auffassung der elektrischen Ladung, als Veränderung der Oberflächenspannung, sprechen nun vor allem die Versuche von Lippmann, und sollen dieselben unter dem Gesichtspunkt des vorstehend Gesagten betrachtet werden. Das Resultat der Versuche ist in Kürze folgendes: In einem System, in welchem Quecksilber durch verdünnte Schwefelsäure getrennt ist, wird die Oberflächenspannung durch Zuführung von Elektrizität zu den beider Quecksilbermengen verschieden geändert. Wird die eine Hälfte des Quecksilbers von dem gleichen Element aus positiv geladen, die andere dagegen negativ, so nimmt die Oberflächenspannung des positiv geladenen Teils ab, die des negativ geladenen dagegen zu.

Die Erklärung dieser Thatsache ist sehr einfach: Quecksilber und Schwefelsäure wirken anziehend aufeinander ein und bilden einen bestimmten Meniskus und bestimmte Oberflächenspannung, zumal wenn beide Quecksilbermengen leitend verbunden werden. Dadurch wird das auf beiden

Seiten gebildete Potential ausgeglichen, damit ein stabiler Zustand erzeugt und so das anfängliche Schwanken bei nicht geschlossener Kette, das Lippmann beobachtete, erklärlich. Wird nun die eine Quecksilbermenge positiv geladen, die andere dagegen negativ, so muß sich der Oberflächenzustand des Quecksilbers ändern und zwar auch dann, wenn keine Spur von Wasserstoffentwicklung auftritt. Der minus Pol nimmt eben höhere Oberflächenspannung an, während sich die des plus Pols vermindert. Das setzt sich nun proportional der Potentialdifferenz bis zu einem gewissen Punkt fort, worauf dann die Oberflächenspannung am minus Pol wieder abnimmt. Es ist dieser Vorgang höchst wahrscheinlich als eine Folge von Elektrolyse und Polarisierung anzusprechen, vielleicht ist aber auch bei bestimmtem Potential die durch Berührung von Quecksilber und Schwefelsäure herbeigeführte Oberflächenspannungsverminderung gerade ausgeglichen.

Als weiterer wichtiger Punkt folgt hier die Fortpflanzung der Elektrizität in festen Leitern.

Besitzen zwei Leiter stets gleich bleibende, d. h. der Masse nach unendliche, entgegengesetzte Ladungen, so muß innerhalb einer leitenden Verbindung beider ein dauernder Ausgleich der beiden Energiemengen stattfinden.

Der Vorgang wird am klarsten, wenn man sich denselben in zwei Stadien vor sich gehend denkt.

Zunächst wird der positiv geladene Körper mit einem isolierten Leiter verbunden und dieser nimmt dadurch positive Ladung und Binnendruckverminderung an. Hierauf trennt man den Leiter von dem plus geladenen Körper und setzt ihn mit dem minus geladenen in Verbindung, worauf der umgekehrte Prozeß vor sich geht, d. h. der Leiter verliert seine Binnendruckverminderung, wird unelektrisch und zuletzt negativ geladen.

Dasselbe Spiel der Kräfte findet nun auch statt, wenn beide Pole konstant verbunden sind. Jeder beliebige Querschnitt wird, in sehr rascher Aufeinanderfolge, stets dem Sinne nach wechselnde Zustände annehmen, so lange sich die beiden entgegengesetzten Ladungen nicht ausgeglichen haben, und dieses immerwährende Ändern der Binnendruckgröße im Leiter nennt man Strom.

Die Gesetze solch eines Stromes lassen sich, von den Fernwirkungen abgesehen, sehr einfach zusammenfassen, wie dies Ohm gezeigt hat; nur gilt es, die hier einschlägigen Begriffe im Sinne der Arbeit zu definieren.

Strom ist die pro Zeiteinheit beförderte Energiemenge, und diese ist abhängig vom Gesamtgefälle und dem Widerstand.

Energieaustausch oder Energieverteilung kann nur erfolgen, wenn Körper verschiedener Energiegröße vorhanden sind. Wären z. B. zwei gleiche Leiter gleichartig zu gleicher Spannung geladen, so könnte, wenn sie leitend verbunden werden, kein Strom auftreten, da das treibende Element genau wie bei gleich temperierten Körpern vollständig mangelt. Ist nun aber der Sinn der Ladung ein entgegengesetzter, so besitzt der eine

Leiter Energiezuwachs und Binnendruckverminderung, während der andere Energiemangel und — damit verbunden — Binnendruckvermehrung aufweist. Bei leitender Verbindung beider wird die Energie der Lage ausgelöst und der positiv geladene Leiter beginnt sich zusammenzuziehen und zwar auf Kosten der Ausdehnung, die zunächst der zwischengeschaltete, und dann der negativ geladene Leiter erfährt. Sind Leiter und Ladungen der Größe nach gleich, so resultiert ein unelektrisches System, wird dagegen die Ladung ununterbrochen auf beiden Seiten zu einer gewissen Höhe ergänzt, so muß der Ausgleich ein kontinuierlicher sein und zu einem Dauerstrom führen. Das Gefälle besteht somit in dem Unterschied der Binnendrucke vom Normalzustand.

Der zweite maßgebende Faktor ist der Widerstand, den ein Leiter dem Stromdurchgang entgegensetzt.

Dabei wird immer nur von Leitern erster Klasse die Rede sein, während Flüssigkeiten bei dem Kapitel Elektrolyse ihre Abhandlung finden.

Der Widerstand stellt sich stets als Verlust der übertragenen Energieform dar und ist somit eine dynamische Größe. Von dieser Thatsache ausgehend kann nur in einem Arbeitsvorgang die Ursache für jenen Energieverlust gefunden werden, und es ist sehr naheliegend, die Arbeitsleistung in der Entfernung und Näherung der Teilchen, über ihren Normalzustand hinaus, zu suchen.

Betrachtet man den Querschnitt eines linearen Leiters, so muß derselbe, um einen Ausgleich der Energie herbeizuführen, zunächst positiv geladen werden. Hiezu ist jedoch Arbeit erforderlich, da die Teilchen, des als Oberfläche gedachten Querschnittes, von einander entfernt werden müssen. Die positiv geladene Fläche wird nun vom negativen Pol beeinflusst und zwar leistet die — durch die positive Ladung der Teilchen erzielte — Energie der Lage solange Arbeit, bis der unelektrische Zustand hergestellt ist, dann aber wird die negative Ladung in Thätigkeit treten und die Teilchen des Querschnittes zusammendrücken. Der umgekehrte Prozeß erfolgt nun wieder für den Fall der positiven Ladung und so fort, bis das Strömen beendet ist.

Kurz zusammengefaßt besteht sowohl die Energiebewegung, als auch der Widerstand in einer Dehnung und darauffolgenden Pressung der Teilchen, wobei stets auf halbem Weg Arbeitsleistung von der Stromquelle aus erfolgt, während die andere Wegstrecke durch die zuerst vorhandene Energie der Lage und deren Arbeitsfähigkeit überwunden wird. Diese rasche Aufeinanderfolge von Dehnung und Pressung bedingt nun im Leiter eine gewisse Oscillation der Teilchen, (die teils Fernwirkung hervorruft), teils als Wärme erkennbar wird.

Betrachtet man im Weiteren die Größen, von welchen der Widerstand abhängig ist, so ergibt sich, daß derselbe mit der Länge des Leiters wächst, und mit der Vergrößerung des Querschnittes abnimmt. Die Wirkung des Querschnittes ist schon dadurch gekennzeichnet, daß er mit

zunehmender Vergrößerung — gleiche Substanz und Temperatur vorausgesetzt — entsprechend mehr Teilchen enthält und daher auch, bei einmaliger Ladung auf bestimmtes Potential, eine entsprechend grössere Menge Energie zu fassen vermag. Das Potential aber ist gegeben durch dasjenige des Poles selbst.

Je grösser nun der Querschnitt eines Leiters wird, desto grösser ist auch dessen Kapazität, d. h. die Energiemenge, die er auf einmal aufnehmen kann und die ihn in der Zeiteinheit durchfliesst. Je mehr Energie aber auf einmal befördert wird, desto seltener mufs der Querschnitt bei gleich starkem Strom geladen und entladen werden, desto grösser mufs aber auch, bei gleichem Gefälle, die ihn durchfließende Energiemenge und desto geringer daher der Widerstand sein.

Ähnliche Verhältnisse kommen aber auch für die Länge eines Leiters in Betracht, denn je stärker diese wächst, desto mehr Querschnitte sind in ihr nebeneinander gelagert, und um so öfter mufs daher der Ausgleich »positiv-negativ« erfolgen. Dementsprechend wird sich jedoch auch der Fortschritt der Energie verlangsamen, der Strom abschwächen und damit der Widerstand vergrössern.

Als drittes Moment kommt noch die Materie in Frage, deren Einfluss jedoch noch nicht genügend ergründet ist, und über welche weitere Beobachtungen und Betrachtungen im Gange sind. Somit ist an Hand der Gravitationstheorie nachgewiesen, dafs der Widerstand, den der Strom erleidet, mit der Länge des Leiters zunimmt, dagegen mit wachsendem Querschnitt sich vermindert, und dieser Befund deckt sich vollkommen mit dem Ohm'schen Gesetz

$$J = \frac{\Sigma}{\frac{e}{Q}} \cdot \text{const.}$$

Die Stromstärke, d. h. die pro Zeiteinheit beförderte Energiemenge, vergrössert sich mit der Zunahme des Gefälles, denn mit ihr wächst auch die Energiemenge, welche bei einmaliger Ladung pro Querschnitt befördert wird, entsprechend an.

Die Energiemenge ist aber um so grösser, je kleiner der Widerstand wird, d. h. je mehr Energie bei bestimmtem Gefälle auf einem Querschnitte angehäuft ist und je weniger solche Querschnitte in der Länge zu durchlaufen sind.

War bisher immer nur von linearen, cylindrischen Leitern die Rede, so mufs bei verschiedenen gestalteten Leitern noch darauf hingewiesen werden, dafs sich der Widerstand jedes Querschnittes mit seiner spezifischen Gröfse zu dem aller übrigen addiert, dafs also der Widerstand eine additive Gröfse ist. Auf diese Weise unterscheidet sich auch das Strömen der Energie vom Fliefsen des Wassers in Röhren, wo der kleinste Querschnitt für den Ausflufs bestimmend ist.

## B. Thermoelektrizität.

Thermoströme stellen, wie auch alle übrigen elektrischen Ströme, einen Energieausgleich dar und zwar findet derselbe, den besterforschten Beispielen zufolge, zwischen gleichartigen Metallkontaktstellen statt, deren eine höhere, die andere niedere Temperatur besitzt. Die so erzielten Ströme sind konstant, so lange der Temperaturunterschied der Kontaktstellen andauert, und entstehen unter Wärmeverbrauch an dem höher temperierten Kontakt. Hiefür spricht, dafs der Strom eine Energieübertragung darstellt, und dafs die zweite, kältere Lötstelle unter dem Einflufs des Stromdurchganges erwärmt wird, wobei die geleitete Wärme, wegen ihrer langsamen Fortpflanzung, gar nicht in Frage kommt. Dafs die elektrische Energie direkt aus Wärmeenergie entsteht, läfst sich auch noch daraus folgern, dafs bei der Berührung eines kalten und eines warmen Stückes gleichen Metalles Strom entsteht, der mit dem Temperaturunterschied der sich berührenden Stücke abnimmt und bei gleicher Temperatur aufhört. Dieser Strom kann also gewifs nur auf Kosten des Temperaturgefälles an der Berührungsstelle und des dadurch hervorgerufenen Energieunterschiedes entstehen.

Da die Ströme darnach durch Wärmeunterschiede hervorgerufen werden, so mufs irgend ein Gefälle vorhanden sein, und in dieser Tatsache liegt wohl das verbindende Glied zwischen Kontakt- und Thermoelektrizität. Betrachtet man die Spannungsreihen dieser beiden, so zeigen sich erhebliche Verschiedenheiten, was bei den verschiedenen spezifischen Wärmen und spezifischen Gewichten der fraglichen Körper nicht verwunderlich ist.

In der thermoelektrischen Reihe nehmen vor allem Wismut und Antimon ganz besondere Stellungen ein. Wismut, durch sein hohes Atomgewicht für Volumänderungen weniger befähigt, besitzt auferdem noch eine verhältnismäfsig geringe Anzahl der Teilchen pro Flächeneinheit, so dafs bei Temperaturänderungen nur geringe Binnendruckveränderungen auftreten. Aus diesen Gründen kann Wismuth in der thermoelektrischen Reihe sogar über das Platin hinausrücken, ebenso wie sich Blei demselben nähert. Das Gegenteil mufs nun bei Antimon stattfinden, denn es hat für sein Teilchengewicht ein sehr großes Volumen, und der Einflufs der Ausdehnung auf den Binnendruck kommt dadurch überaus stark zur Geltung, so dafs Antimon sogar über Zink hinaufrückt. Der Unterschied der beiden Spannungsreihen findet also in dem Verhältnis von Teilchengewicht zu Teilchenvolumen ebenfalls wieder eine ungezwungene Erklärung.

Da für Thermoelektrizität wie für Kontaktelektrizität das Gefälle der treibende Faktor ist, so geben die experimentell bestimmten Stromrichtungen Veranlassung zu der Folgerung, dafs das Gefälle zwischen den Metallen an der warmen Lötstelle gröfser ist, als an der kalten. Zugleich wäre damit aber auch gesagt, dafs das Potentialgefälle zwischen warmen Metallen ein höheres ist, als zwischen denselben kalten Metallen.

Nimmt man ein Element aus Wismut und Zink, so fließt der Strom im Widerspruch mit der Kontaktelektrizität an der kalten Lötstelle vom Zink zum Wismut. Ist nun aber das Gefälle an der warmen Lötstelle größer als an der kalten, so ist damit diese Strömung erklärt.

Ehe die Thermoelktrizität selbst einer weiteren Betrachtung unterzogen werden soll, muß noch ein anderer Punkt besprochen werden, der bisher übergangen worden ist, nämlich der Grund, warum bei Berührung zweier Metalle nur ein momentaner Strom entsteht. Beim einfachen Kontakt Zink-Kupfer werden beide Metalle entgegengesetzt geladen, d. h. Zink erleidet Oberflächenspannungsverminderung und damit Ausdehnung, während Kupfer eine Pressung und damit Vergrößerung der Oberflächenspannung erfährt. Da in beiden Fällen weder Wärme von außen zugeführt, noch weggenommen wird, so muß die Volumänderung eine Energie- d. h. Temperaturverschiebung zur Folge haben. Das ausgedehnte Zink verliert an Anzahl der Teilchen pro Flächeneinheit und somit an Temperatur, aus dem gleichen Grund erwärmt sich dagegen das Kupfer. Diesem Temperaturunterschied steht nun die Kontaktwirkung als verteilende Kraft gegenüber und deshalb kann, solange kein Schließungsbogen vorhanden ist, die Temperatur und deren Einfluß auch nicht ausgeglichen werden. Schließt man aber den Ring, so werden beide Platten unelektrisch und die Temperatur beider wieder gleich. So lange ein Stromschluss vorhanden ist, fehlt die Fähigkeit, neue Verteilung von Energie herbeizuführen, da sich jeder stärkere Zug durch den Schließungsbogen auf die andere Seite der Kontaktstelle fortpflanzt und diese entgegengesetzt ladet. Öffnet man den Schließungsbogen und schließt aufs neue, so erhält man, allerdings, abermals einen momentanen Strom. Es ist somit ersichtlich, daß Temperatur und damit Wärme und Elektrizität einander wechselseitig gegenüberstehen und daher auch leicht in einander überführbar sind.

Die obengenannten Faktoren sind es nun auch, die den Strom der Thermolemente erzeugen, doch ist der Vorgang, der zwei Berührungsstellen halber, ziemlich verwickelter Natur. Im Thermoelement sind, wie oben erwähnt, zwei Potentialunterschiede gegeneinander geschaltet. Der Potentialsprung der warmen Lötstelle aber ist höher, als der der kalten. Es erfährt also Zink an der warmen Berührungsstelle eine ziemliche Binnendruckverminderung und dementsprechend sinkt die Temperatur. Andererseits wird die Oberflächenspannung bei Wismut vergrößert und die Temperatur erhöht. Dieser Potentialunterschied wirkt nun auf den an der kalten Lötstelle vorhandenen ein, dort entsteht ebenfalls Binnendruckverminderung beim Zink, was Abkühlung hervorruft, und Binnendruckserhöhung bei Wismut, die mit einer Erwärmung verknüpft ist. Beide Lötstellen sind nun gegeneinander geschaltet und es macht sich die Wirkung des warmen auf das kalte Zink durch elektrische Leitung geltend, indem ein elektrischer Strom entsteht, wodurch das kalte Zink sich noch weiter ausdehnt und abkühlt. Diese Abkühlung hat aber kein Gegengewicht mehr im Kon-

takt, da dessen Gröfse nur der kalten Lötstelle entspricht und es muß sonach das durch den Kontakt mit kaltem Zink erwärmte Wismut eine Abkühlung und Verminderung seiner negativen Ladung erfahren. Ist diese Wirkung stark genug, um die ganze Potentialdifferenz der kalten Lötstelle aufzuheben, so wird Wismut unelektrisch und zuletzt positiv geladen. Dieser Vorgang benötigt aber den grössten Teil des Potentialunterschiedes an der warmen Lötstelle und es erfolgt nun der Ausgleich zwischen dem plus geladenen kalten und dem minus geladenen warmen Wismuth. Würde die Ladung des kalten Metalles so groß sein, als die des warmen, nur mit anderen Vorzeichen, so könnte bei Entladung und Stromschluß am warmen Wismut so viel Wärme verbraucht werden, als vordem durch Kontakt freigeworden ist, und es könnte nur ein momentaner Kontaktstrom entstehen. Nun liegt es aber in der Sache selbst begründet, daß das kalte Wismut nie der Gröfse nach, das Potential des warmen Wismut, sondern höchsten Falls den Wert  $(Zn_W - Bi_W) - (Zn_K - Bi_K)$  erreichen kann. Es muß daher auch nach dem Ausgleich der Elektrizität beim warmen Zink ein Mangel an Energie und eine Abkühlung vorhanden sein, die nun durch Wärmezufuhr ausgeglichen wird. Ist das warme Zink wieder auf der Anfangstemperatur angelangt, so stellt sich auch das frühere Potential an der warmen Lötstelle wieder her und es beginnt von neuem Energieaustausch. Auf diese Art wird an der erwärmten Kontaktstelle Wärme aufgenommen und in Form von Elektrizität zur kalten Lötstelle übergeführt.

Es fragt sich nun: Wo bleibt die elektrische Energie, wenn sie nicht zur warmen Lötstelle zurückkommt?

Der Grund hiefür ist in dem unter dem Namen Peltier-Effekt bekannten Erscheinungen an der kalten Lötstelle zu suchen. Erwiesenermaßen erzeugt der gegen eine Berührungsstelle zweier Metalle geleitete Strom in der Berührungsstelle Wärme, dagegen Abkühlung, wenn er mit dem Potentialgefälle fließt.

Beide gerade umgekehrt wie in einem Thermoelement verlaufende Vorgänge, sollen, obgleich im Vorstehenden schon grösstenteils erklärt, doch noch, der Vollständigkeit halber, kurze Erläuterung finden.

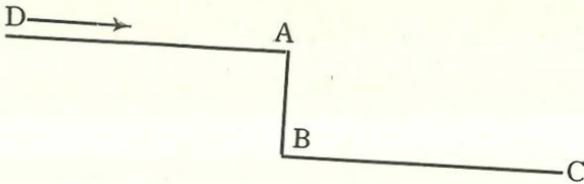
1) Ein Strom fließt gegen ein Potentialgefälle und erwärmt die Kontaktstelle.

Die erste Bedingung für diesen Vorgang ist, daß der Potentialsprung, der den Strom erzeugt, höher ist, als der zu überwindende Potentialsprung. Das höhere Potential ruft eine Erhöhung der Binnendruckverminderung des minus geladenen, also zusammengedrückten Körpers hervor, denn es muß dessen minus Ladung ausgeglichen und außerdem in eine positive Ladung verwandelt werden. Dazu gehört Energie und diese ist als Energie der Lage in dem gehobenen Punkt angesammelt, wird daher bei Entladung als Arbeit und Wärme zur Geltung kommen. Strom ist aber, nach früheren Ausführungen, nur ein sehr rascher Wechsel von Ladung und Entladung, daher muß bei jeder Ladung Energie von Seite des höheren Potentials

verbraucht und hernach, bei der Entladung, Wärme an der Kontaktstelle erzeugt werden. Der entgegengesetzte Vorgang findet statt

2) wenn der Strom mit dem Gefälle des zweiten Potentialsprunges fließt.

Hier ist das treibende Potential, seiner Größe nach, unabhängig von dem zweiten Kontakt, beide Potentialdifferenzen addieren sich vielmehr und bedingen das Gesamtgefälle und die Stromstärke. Von der Ladung des ersten Kontaktes gelangt nun ein Teil der positiven Ladung an den höchsten Punkt des zweiten Gefälles, das schon eine der Gefällshöhe A B entsprechende Oberflächenspannungsverminderung des Astes A D herbeigeführt hat, während B C



negative Ladung empfing. Hiedurch wird oben der Punkt A noch stärker positiv geladen und damit noch stärker abgekühlt, während B C seine ursprüngliche Ladung beibehält. Nun geht die positive Ladung auch auf den Ast B C über, hebt dessen Niveau und dehnt ihn aus, sodafs zuletzt auch hier Energiemangel und Abkühlung eintritt. Beide Vorgänge erfolgen danach unter Abkühlung, wie dies auch die Versuche von Peltier erfordern.

Aufser verschiedenen Metallen können auch verschieden temperierte Stücke desselben Metalles Thermostrome hervorrufen und gerade diese Vorgänge lassen den engen Zusammenhang von Wärme und Elektrizität sehr klar erkennen.

Es ist Thatsache, dafs der Strom, der durch Berührung verschieden temperierter Stücke des gleichen Metalles entsteht, an der Berührungsstelle vom warmen zum kalten Metall fließt. Dieser Umstand widerspricht anscheinend der Annahme, dafs Kontakt und Gefälle als treibende Kraft im Thermoelement anzusehen sind; denn das warme Metall (z. B. Platin) zieht ja schwächer an, als das kalte und hat auferdem den geringeren Binnendruck, sodafs ein Strom in umgekehrter Richtung zu erwarten wäre. Da aber unbedingt Wärme vom warmen zum kalten Platin übergeht, so ist damit schon gesagt, dafs die erzielte Ladung sich anders verhält wie bei Kontaktelektrizität und im Stande ist, den Wärmeausgleich zu verhindern, dafs also die Energie der Wärme und deren Gefälle gröfser ist, als das umgekehrt wirkende Potential.

Der Hauptstrom entsteht nun wie folgt: Wärme, d. h. Energie geht vom warmen zum kalten Metall über, wobei sich der Übergang von Schicht zu Schicht vollzieht. Die kalte Oberfläche des einen Stückes erwärmt sich auf Kosten der warmen Oberfläche des anderen Stückes. Hiedurch tritt Verminderung der Oberflächenspannung in der obersten Schicht des kalten

Stückes ein, die sich aber momentan fortpflanzt und die positive Ladung des ganzen Stückes erzeugt. Besteht zwischen kaltem und warmen Metall leitende Verbindung, so wird auch das warme Metall, das durch die Abkühlung an der Oberfläche negative Ladung empfing, beeinflusst. Nimmt man jetzt von beiden Ladungen noch die entgegengesetzte Kontaktladung weg, so gleicht sich der bleibende Gefällsrest aus. Die zum kalten Metall übergegangene Wärme wird nun zur Binnendruckverminderung aufgebraucht, daher die Oberfläche wieder in den ursprünglichen Zustand zurückversetzt und, so lange noch Temperaturgefälle vorhanden ist, auch befähigt, weiteren Strom zu liefern.

---

## VII. Kapitel.

### Das periodische System.

Der Hauptgedanke, der im periodischen System zu Tage tritt, läßt sich zusammenfassen in dem einen Satz: Die Eigenschaften der Elemente sind periodische Funktionen ihrer Atomgewichte. Zu den Eigenschaften der Elemente gehört aber vor allem ihr spezifisches Volumen, das Atomvolumen, und aus diesem, im Zusammenhang mit dem Gewicht ergeben sich alle Eigenschaften der Elemente, wie Schmelzpunkt, chemische Eigenschaften u. s. w.

Hält man dazu das in den vorstehenden Kapiteln Entwickelte, so kommt man zu der Frage: Ist das Atomvolumen eine ebenso a priori gegebene Größe wie das Atomgewicht, oder stammt dasselbe aus dem Atomgewicht und ist durch dieses bedingt?

Die meisten einschlägigen Momente deuten ja auf letzteres hin, und auch Lothar Meyer war der Meinung, daß mit dem Atomgewicht das Volumen eines Elementes bestimmt sei, doch fehlt dieser Ansicht noch immer die Erklärung des Zusammenhanges der beiden Größen.

Nimmt man eine Atomgravitation an, so ist ohne weiteres klar, daß das Atomgewicht allein diese Periodizität nie und nimmer hervorbringen kann, daher muß ein, in unseren irdischen Verhältnissen gelegenes Moment hereinspielen. Es kann dies demnach nur irgend eine vom Menschen geschaffene konstante sein, durch die dann ein entsprechend verzerrtes Bild entsteht, wie es das periodische System darstellt. Die konstante aber resultiert aus dem Umstand, daß die Atomvolumina aller Elemente bei einer und derselben Temperatur bestimmt worden sind, weshalb der Energieinhalt des gleichen Volumens aller Elemente gleich sein muß. Nun sind die maßgebenden Faktoren für den Energieinhalt pro Volumeneinheit:

- 1) Die Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit, und
- 2) Die Energie der Einzelteilchen.

Die Gesamtenergie stellt sich sonach dar als Produkt aus Energie  $E$  des Einzelteilchens und der Anzahl  $X$  derselben pro Volumeneinheit, und dieses Produkt mufs konstant sein.

$$E \cdot X = \text{konstant.}$$

Auf diesen Wert übt nun das Atomgewicht seinen Einfluss aus, nämlich insofern, als bei gleichbleibendem Volumen, also auch gleichem  $X$ , die Energie der Einzelschwingung und damit die Energie  $E$  des Einzelteilchens wächst. Die selbstverständliche Folge ist eine Zunahme des Produktes  $E \cdot X$ . Jede Erhöhung der Energie würde aber der Voraussetzung gleicher Temperatur widersprechen, es mufs daher bei Zunahme des Atomgewichtes, um den Energieinhalt pro Volumeneinheit auszugleichen, eine Veränderung des Volumens eintreten, welche in zwei Richtungen erfolgen kann. Das Volumen mufs entweder vergrößert werden, oder aber eine Verkleinerung erfahren und beide Einflüsse werden zu dem Temperaturausgleich führen. Im ersten Fall — Vergrößerung — wird  $X$  und damit schon an und für sich die Energiesumme verringert. Hiezu tritt jedoch noch eine weitere Verkleinerung, indem der Einfluss der Gewichtszunahme durch die Anzahlverkleinerung abnimmt. Dem steht nun eine ebenfalls aus der Volumvergrößerung entsprungene Energieverschiebung gegenüber, nämlich die Energiezunahme des Einzelteilchens durch Vergrößerung des Weges und damit der Energie der Einzelschwingung. Es wird sonach durch Volumvergrößerung zweierlei geleistet:

- 1) Verminderung der Teilchenzahl  $X$  im Normalvolumen.
- 2) Vergrößerung der Energie des Einzelteilchens.

Beide Wirkungen sind aber entgegengesetzt. Wenn sich nun trotzdem, durch Volumänderung der normale Temperaturzustand herstellen lassen soll, so ist dies nur denkbar, wenn eine der Wirkungen gröfser als die andere, also  $E' \geq X'$  ist, wobei  $E'$  und  $X'$  die entsprechenden Änderungen der Gröfse von  $E$  und  $X$  bei Zunahme des Atomvolumens um eine Einheit sind. Das Umgekehrte ist natürlich der Fall, wenn das Volumen verkleinert wird, denn dann vermindert sich  $E$  und  $X$  nimmt zu.

Ist daher die Änderung beider Werte nicht entgegengesetzt gleich groß, so ist sofort die Bedingung zu Schwankungen des Atomvolumens bei einer Änderung des Atomgewichtes gegeben.

Zunächst soll also gezeigt werden, dafs beide Gröfsen sich mit dem Volumen verschieden ändern. Das Volumen bestimmt den Energieinhalt des Einzelteilchens derart, dafs mit zunehmendem Weg der Einzelschwingung auch die Energie derselben wächst, sodafs  $E$  proportional dem Radius  $R$  des zugehörigen Volumens ist, wobei alle anderen Bedingungen als gleichbleibend vorausgesetzt sind. Nimmt man nun verschiedene Elemente und berechnet aus deren Volumen den Radius  $R$  einerseits und die Anzahl  $X$  andererseits, ferner die Zunahme resp. Abnahme  $X'$  und  $R'$  beider Gröfsen bei Vergrößerung des Volumens um eine Einheit, so zeigt sich, dafs die Änderung durchaus nicht parallel erfolgt; z. B.:

C	V = 3.6	R' = 0.151	X' = 9.9	$\frac{R' \cdot 1000}{X'} = 15$
Si	V = 11.2	R' = 0.042	X' = 1.0	» = 42
K	V = 45.5	R' = 0.016	X' = 0.08	» = 200
Rb	V = 56.1	R' = 0.014	X' = 0.06	» = 233

Rechnet man sämtliche Werte von R' auf 0.151 um und multipliziert X' mit den erhaltenen gleichen Quotienten, R'a : R'b, so ergibt sich:

C	V = 3.6	R' = 0.151	X' = 9.9
Si	V = 11.2	R' = 0.151	X' = 3.6
K	V = 45.5	R' = 0.151	X' = 0.75
Rb	V = 56.1	R' = 0.151	X' = 0.65

Die nun gerechneten Werte für X' müßten aber alle 9.9 betragen, wenn die Änderung von R und X sich gleichheitlich vollzöge.

Anschaulich wirkt eine im obigen Sinne durchgeführte Zusammenstellung möglichst vieler Elemente, wobei der Faktor  $\frac{R' \cdot 1000}{X'}$  mit dem Teilchenvolumen parallel laufen muß.

Element	V	R'	X'	$\frac{R' \cdot 1000}{X'}$
				X'
Li	12	0.037	0.8	46
Be	5.6	0.071	3.8	18
B	4.0	0.071	3.8	18
C	3.6	0.151	9.9	15
Na	23.7	0.026	0.3	87
Mg	13.8	0.038	0.8	47
Al	10.6	0.042	0.9	47
Si	11.2	0.042	1.0	42
P	13.5	0.038	0.8	47
S	15.7	0.034	0.6	57
Cl	25.6	0.024	0.23	104
K	45.5	0.016	0.08	200
Ca	25.4	0.024	0.23	104
V	9.3	0.047	1.03	45
Cr	7.7	0.057	2.20	26
Mn	6.9	0.057	2.30	25
Cu	7.2	0.057	2.20	26
Zn	9.1	0.047	1.03	36
Ga	11.7	0.042	0.90	47
As	13.2	0.038	0.80	47
Se	17.1	0.031	0.50	62
Br	26.9	0.024	0.21	114
Rb	56.1	0.014	0.06	233
Sr	34.1	0.019	0.15	126

Dieses Zahlenmaterial läßt nun Manches erkennen, das aus der Zusammenstellung nur weniger Werte kaum ersichtlich wäre. So zeigt es sich, daß mit zunehmendem Volumen der Einfluß des Radius bis zu einem bestimmten Maximum wächst, was aus der Vergrößerung des Quotienten  $\frac{R' \cdot 1000}{X'}$  hervorgeht, dann aber tritt die Wirkung der Teilchenzahl und deren Änderung in den Vordergrund. Derartige Schwankungen sind so zu erklären, daß sich mit zunehmendem Gewicht die Energie des Einzelteilchens und damit die Gesamtenergie pro Volumeneinheit erhöht, so daß eine Volumenvergrößerung eintritt, welche durch Verminderung der Anzahl der Teilchen die Energiesumme wieder auf Normaltemperatur bringen muß. Bei weiterer Vergrößerung des Atomgewichtes kommt dann der Punkt, wo die Änderung von X kaum mehr bemerklich ist. Dem Einfluß des Gewichtes kann also durch weitere Volumvergrößerung keine Gegenwirkung von genügender Größe mehr geleistet werden, denn das Gewicht wirkt bei jeder Vergrößerung des Radius zu Gunsten der Energiezunahme und die Verringerung der Anzahl ist dagegen kaum merklich. Es kann folgedessen nur durch Umkehr, d. h. Volumverminderung und Verkleinerung der Einzelenergie von neuem ein Ausgleich geschaffen werden. Auch die Verkleinerung des Volumens ist nicht in allen Fällen ausreichend, da X und damit der Einfluß des Gewichtes von einem bestimmten Volumen ab derartig wächst, daß keine Energieverminderung durch Volumverkleinerung mehr erreichbar ist. Jedem Atomgewicht entspricht sonach ein ganz bestimmtes Atomvolumen.

In dieser Auffassung liegt nun auch die sofortige Erklärung für die Form der Kurve bei der graphischen Darstellung von Atomgewicht und Atomvolumen. An allen höchsten Punkten ist eine ziemlich spitz zulaufende Form bemerkbar, an den tiefst gelegenen Stellen dagegen ein allmählicher Übergang vom Sinken zum Steigen. Bei den höheren Volumina's und den gerade hiezu geeigneten Elementen kann der, für jede Gewichtseinheit als gleich zu betrachtende, Energiezuwachs nur durch starke Volumänderung erzielt werden. Hiezu kommt noch, daß die Differenz der Atomgewichte zwischen den höchst gelegenen Alkalien und den ihnen benachbarten Halogenen eine ziemlich große ist:

H = 1	Li = 7	Differenz	6
Fl = 19	Na = 23		4
Cl = 35.5	K = 39		3.5
Br = 80	Rb = 85.5		5.5
J = 127	Cs = 133		6.0

Viel näher liegen jene der Erdalkalien und daher auch die geringe Verschiedenheit ihres chemischen Charakters. Am dichtesten sind die Elemente an den tiefsten Punkten der Kurve gelagert bei Bor und Kohlenstoff, bei Aluminium und Silicium, in der Eisen- und Platingruppe. Dazu kommt noch, daß an Stellen kleinen Volumens, bei einer geringen

Änderung desselben, die Wirkung in Bezug auf X sofort viel stärker wird, als an jenen Stellen, wo schon ein großes Volumen bei den nächst liegenden Elementen vorhanden ist.

Auf Verbindungen ist diese Betrachtung nicht ohne Weiteres anwendbar.

## VIII. Kapitel.

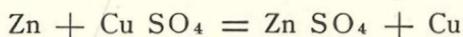
### Chemie.

In den vorstehenden Kapiteln war fast ausschließlich von physikalischen Teilchen die Rede, deren Beziehungen zu einander sich ziemlich einfach darstellen ließen. Um Vieles verwickelter jedoch gestaltet sich die Bindung verschiedener Elementaratome nach chemischen Grundsätzen.

Zunächst muß jener Satz der Einleitung von neuem hervorgehoben werden, welcher betont, daß auch chemische Verbindung auf Gravitation der Teilchen beruht und daß in dieser das treibende Moment aller chemischen Vorgänge zu suchen ist. Da durch eine derartige Auffassung die Chemie auf eine rein mechanische Grundlage gestellt ist, muß jede Arbeitsleistung, also auch jede chemische Verbindung, als ein in der Richtung der größeren Kraft erfolgender Prozeß aufgefaßt werden. Auf die Vorgänge der Chemie angewendet heißt das: Eine chemische Umsetzung erfolgt im Sinne der größeren Anziehungssumme der Teilchen.

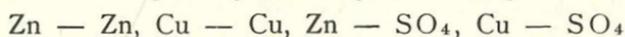
Schreitet man zum zahlenmäßigen Nachweis dieses Satzes, so macht sich der Umstand, daß die Atomvolumina resp. die Volumina der sich in Verbindung befindlichen Radikale nicht bekannt sind, unlieb bemerkbar. Diesem Übelstand kann aber annähernd abgeholfen werden, wenn man das Molekularvolumen im Verhältnis der versuchlich ermittelten Atomvolumina teilt, oder bei organischen Substanzen die Atomvolumina (nach Kapp) beim Siedepunkt addiert und deren Summe benützt. In vielen Fällen genügt auch die Addition der Atomvolumina im elementaren Zustand.

Ziemlich einfache und in ihrem Vorgang genau erforschte Prozesse sind jene der Cämentation, und es soll daher die Berechnung derartiger Umsetzungen, welche alle im Sinne der Gleichung



verlaufen, an erster Stelle erfolgen.

Hiebei kommen folgende gegenseitige Anziehungsmomente in Betracht:



Soll nun der Obersatz richtig sein, so muß die Summe der Anziehungen  $(\text{Cu} - \text{Cu}) + (\text{Zn} - \text{SO}_4)$  größer sein als die von  $(\text{Zn} - \text{Zn}) + (\text{Cu} - \text{SO}_4)$ .

Zur Berechnung sind nachstehende Werte benützt:

	G	V	R
Zn	65	9.1	1.294
Fe	56	7.2	1.195
Cu	63	7.2	1.195
Co	112	12.9	1.453
SO <sub>4</sub>	96	63.7	2.477

Die zu berechnenden Anziehungen ergeben entsprechend der Gleichung

$$\frac{G_1 + G_2}{(R_1 + R_2)^2}$$

folgende Werte

Für Zn — Zn	19.4	Für Zn — SO <sub>4</sub>	11.3
» Cu — Cu	22.1	» Cu — SO <sub>4</sub>	11.8
» Cd — Cd	26.7	» Cd — SO <sub>4</sub>	13.5
» Fe — Fe	19.6	» Fe — SO <sub>4</sub>	11.3

Setzt man diese Befunde in die chemische Formelgleichung ein, so ist:

$$\frac{\text{Zn} + \text{Cu SO}_4 = \text{Cu} + \text{Zn SO}_4}{19.4 + 11.8 < 22.1 + 11.3 = + 2.2}$$

$$\frac{\text{Zn} + \text{Fe SO}_4 = \text{Fe} + \text{Zn SO}_4}{19.4 + 11.3 < 19.6 + 11.3 = + 0.2}$$

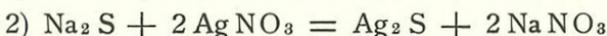
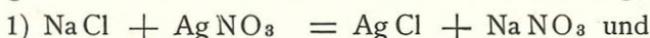
$$\frac{\text{Zn} + \text{Cd SO}_4 = \text{Cd} + \text{Zn SO}_4}{19.4 + 13.5 < 26.7 + 11.3 = + 5.1}$$

$$\frac{\text{Fe} + \text{Cu SO}_4 = \text{Cu} + \text{Fe SO}_4}{19.6 + 11.8 < 22.1 + 11.3 = + 2.0}$$

In allen Fällen erfolgt das Auftreten der gröfseren Anziehungssumme im Sinne der Formelgleichung, was dem Obersatz entspricht. Auch die Reihenfolge in der Verdrängung spricht sich in dem Zahlenergebnis aus.

Diese eine Art von Umsetzung kann aber noch nicht zum Beweis genügen, es müssen vielmehr verwickeltere Prozesse verfolgt werden. Hierzu aber lassen sich Fällungsvorgänge sehr gut verwenden, da man es bei denselben mit Substanzen zu thun hat, die alle nahezu gleiches Volumen für die einzelnen Teilchen vor und nach der Umsetzung aufweisen. Diese geringe Änderung des Volumens ist aber für die Richtigkeit der Rechnung von Vorteil, da alsdann der Fehler, der durch Addition der Atomvolumina begangen wird, zum gröfsten Teil verschwindet.

Im Folgenden finden nun zwei Reaktionen Betrachtung, nämlich:



Die zugehörigen Zahlen sind:

	G	V	R
Na	23	23·7	1·781
Cl	35·5	25·6	1·828
S	32	15·7	1·553
NO <sub>3</sub>	62	43·0	2·173
Ag	108	10·2	1·344

Daraus berechnen sich folgende Anziehungen:

Na — Cl	4·5	Na — NO <sub>3</sub>	5·4
Ag — Cl	14·2	Ag — NO <sub>3</sub>	13·7
Ag <sub>2</sub> — S	33·4	Na <sub>2</sub> — S	9·9

Den Wert für Ag<sub>2</sub>S und Na<sub>2</sub>S erhält man, wenn man die Anziehungen Ag — S und Na — S verdoppelt.

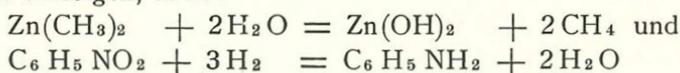
In die Gleichung eingesetzt ergibt sich:

$$\frac{\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} + \text{NaNO}_3}{4.5 + 13.7 < 14.2 + 5.4 = + 1.4}$$

$$\frac{\text{Na}_2\text{S} + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{NaNO}_3}{9.9 + 27.4 < 33.4 + 10.8 = + 6.9}$$

Da nun mit der größeren Anziehung eine Zusammendrückung und Energieverschiebung verbunden ist, wie dies später noch genauer gezeigt werden soll, so ist daraus und aus der Ansicht über Lösung (Kap. IV) sofort ersichtlich, daß der Satz von Bertholet, wonach bei chemischer Umsetzung der schwerer lösliche Körper die Reaktionsrichtung bestimmt, sich auch durch Annahme von Gravitationswirkung erklären läßt, nur ist dabei die Ursache zur Wirkung gemacht und umgekehrt. Demnach müßte es heißen: Weil die betreffende Umsetzung erfolgt, entsteht ein schwerlöslicher Körper, denn die Teilchenmasse bleibt gleich, das Volumen verkleinert sich, damit vergrößern sich aber das Einzelanziehungsmoment und die Anzahl der Teilchen pro Flächeneinheit, d. h. der Binnendruck.

Auf die gleiche Art lassen sich nun auch organische Reaktionen rechnerisch verfolgen, z. B.:

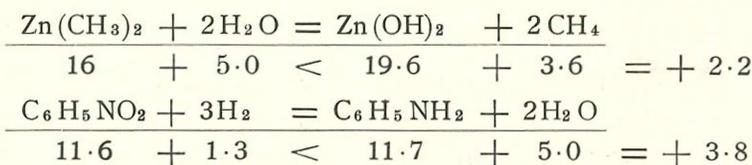


	G	V	R
H	1	5·5	1·092
Zn	65	9·1	1·294
CH <sub>3</sub>	15	27·5	1·873
OH	17	17·5	1·610
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	91	100·5	2·884

Anziehungen:

Zn — (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	= 16·0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N — O <sub>2</sub>	= 11·6
H — OH	= 2·5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N — H <sub>2</sub>	= 11·7
Zn — (OH) <sub>2</sub>	= 19·6	H — H	= 0·42
H — CH <sub>3</sub>	= 1·8		

Demnach



Selbst ganz verwickelte organische Umsetzungen können solcherart berechnet werden und sie ergeben alle das den Thatsachen entsprechende Resultat. Was nun für die Umsetzung zwischen Salzen gilt, ist in noch höherem Mafß für organische Substanzen zutreffend, da das Volumen bei vielen Umsetzungen nur wenig geändert wird.

Nach diesen Berechnungen kann man Affinität und ähnliche Hilfsbegriffe einfach als Atomgravitation ansprechen und kommt damit zu einer rein mechanischen, unserer Vorstellung zugänglichen Erklärung der Chemie.

Atomgravitation als treibendes Moment bewirkt aber eine Volumveränderung der Substanz und damit eine Energieverschiebung, also auch eine Änderung der Eigenschaften der neugebildeten Molekeln, gegenüber den erstvorhandenen. Es soll daher zunächst der mechanische Vorgang der Verbindung von Atomen klar gestellt werden.

Außer der Anziehung, welche von Teilchen zu Teilchen wirkt, besitzt auch jedes derselben noch einen gewissen Energieinhalt, der sich solcher Anziehung und der damit verbundenen Annäherung widersetzt, und in der Wechselwirkung dieser beiden Kräfte sind alle Erscheinungen der Chemie begründet. Durch Schwingung füllt jedes Atom einen gewissen, seiner Energie entsprechenden Raum aus und übt nach außen, ähnlich wie auch die Molekel, einen Druck aus. Letzterer aber hängt, wie früher schon abgeleitet wurde, zusammen mit dem Quadrat des Radius und zwar im gleichen Sinn, wie die Anziehung. Je kleiner das Volumen, bei gleicher Energie wird, desto mehr steigt der Druck von innen nach außen und zugleich tritt eine Temperaturänderung auf.

Um alle diese Änderungen in ihrer Wechselwirkung zu erkennen, kann man das gut durchforschte Beispiel der Bildung von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff benützen.

Bei Bildung von gasförmiger Salzsäure entsteht aus einem Volumen  $\text{H}_2$  und einem Volumen  $\text{Cl}_2$ , zwei Volumina  $\text{HCl}$ , wobei gleiche Temperatur und gleicher Druck der Gase vorausgesetzt ist. Da vor und nach der Reaktion gleicher Druck und gleiche Temperatur herrschen sollen, so muß die Energie der Salzsäuremolekeln mit jener der Chlor- und Wasserstoffmolekeln übereinstimmen, trotzdem die Energie um die, während der Reaktion frei gewordene Wärme verringert worden ist. Diese Energie stammt daher von den Atomen, jedoch nicht allein aus deren Bewegungsenergie, sondern auch aus deren Energie der Lage, d. h. aus der Anziehungsarbeit der Atome. Nun ist die Anziehung der Teilchen in chemischer

Verbindung größer als die im freien Zustand, da ja die Reaktion im Sinne der größeren Anziehung erfolgt, wie sich aus folgenden Zahlen ergibt:

	G	V	R	
H	1	5.5	1.092	
Cl	35.5	25.6	1.828	
Anziehung:		H — H = 0.42		} 5.72
»		Cl — Cl = 5.30		
»		2(H — Cl) = 8.60		

Diese Anziehungsvergrößerung leistet über einem bestimmten Weg Arbeit und bedingt dadurch die Bildungswärme bei Gasen, während im flüssigen Zustand noch ein weiteres Moment hinzukommt, von dem jedoch erst später die Rede sein soll.

Beide sich verbindende Teilchen kommen in gegenseitige Anziehung und zwar so, daß die ganze Schwingung unter dem Einfluß der Anziehung steht. Die hiedurch bedingte Annäherung erfolgt nun bei beiden Teilchen zugleich und damit wächst deren Druck von innen nach außen im gleichen Sinn, wie die Anziehung.

Auf den ersten Blick möchte man versucht sein, zu glauben, daß hiedurch überhaupt ein Gleichgewichtszustand nicht erzielt werden könnte. Dies ist aber dennoch der Fall, denn wie bei den Aggregatzuständen gezeigt wurde, muß der Druck der Teilchen von innen nach außen gleich dem Binnendruck sein und dasselbe gilt auch hier, nur kommt dazu noch der Umstand, daß beide verbundene Teilchen verschiedenartig sind, aber trotzdem gleichen Druck besitzen müssen. Druck und Anziehung ändern sich parallel und wieder, wie beim Sieden, tritt mit Temperaturzunahme eine Ausdehnung ein und zwar in dem Sinn, daß pro Normalfläche der Energieinhalt der Atome der Temperatur jeweils entspricht. Diese Anwendung der für die Molekeln giltigen Annahmen auf die Atome bedarf keines weiteren Beweises.

Damit nun die bestimmte Temperatur erreicht wird, muß zunächst für die Molekel der bestimmte Energiezustand erreicht sein, desgleichen aber auch für die verbundenen Atome oder Atomgruppen. Diese Auffassung läßt aber nur einen Gleichgewichtspunkt zu und dieser ist der Verbindung bei jeder Temperatur spezifisch. Durch Temperaturerhöhung muß die Energie pro Flächeneinheit wachsen, die Atome vergrößern ihre Schwingungsräume und müssen sich bei genügend hoher Temperatur zuletzt trennen, ähnlich wie das beim Siedevorgang für die Molekeln der Fall ist. Der Vorgang selbst wird als Dissociation bezeichnet.

Zur Beurteilung der hierher gehörigen, nach außen kenntlichen Energieverschiebungen ist es nun nötig, auch Festkörper und Flüssigkeiten und deren Reaktion in Betracht zu ziehen.

Reaktion erfolgt im Sinne der größten Anziehungssumme und diese bewirkt ihrerseits eine Volumverminderung bis Druck und Anziehung im Gleichgewicht stehen.

Hiebei muß eine Energieverschiebung eintreten, denn die Energie der Lage der Atome und Atomgruppen vermindert sich. Erfolgt die Reaktion in Gasform, so geht der Verlust an Atomenergie direkt in Molekularenergie über, indem zunächst die Anzahl der Atome pro Normalfläche sich vergrößert und die Temperatur erhöht. Die gleiche Temperaturerhöhung muß alsdann auch für die Molekel eintreten.

Ähnlich liegt die Sache bei Umsetzungen in Flüssigkeiten, nur äußert sich hier die Zusammenziehung auch bei der Molekel, und es tritt Temperaturerhöhung ein, indem die Teilchenzahl pro Flächeneinheit wächst, was den Binnendruck steigert. Was aber bei Umsetzung in Gasform durch die Gefäßwandungen und deren Festigkeit geleistet wird, das muß in Lösung der Binnendruck bewirken. Hierin liegt nun auch der Grund dafür, daß die sichtbare Zusammenziehung bei der Reaktion ein Maß für die Atomanziehung d. h. die Affinität ist.

Die bei chemischer Umsetzung übertragene Energie wird nun meist nach der frei werdenden Wärmenge beurteilt. Diese muß sonach auch im Zusammenhang stehen mit der Volumveränderung bei der Umsetzung selbst und letztere wieder mit dem Volumen der Atome im freien Zustand. Um hiebei zu vergleichbaren Resultaten zu gelangen, kann man folgende Überlegung anstellen: Verbinden sich verschiedene, einwertige Elemente z. B. mit Chlor, so muß die Zusammendrückung in allen Fällen so erfolgen, daß Chlor in jeder der neuen Verbindungen das gleiche Volumen besitzt. Durch die Zusammendrückung steigt aber die Anzahl der Teilchen pro Flächeneinheit und damit die Temperatur. Es ergibt sich aber eine Proportionalität zwischen dem Atomvolumen der mit Chlor verbundenen Elemente und der frei werdenden Energie bei der Verbindung mit Chlor, d. h. der Bildungswärme, denn je größer das Volumen des mit Chlor verbundenen Elementes ist, desto stärkere Zusammendrückung wird es bei der Verbindung erleiden, desto größer ist damit aber die Bildungswärme der entsprechenden Verbindung. Dies läßt nun auch beistehende Kurve sehr wohl erkennen, welche als Ordinaten die Atomgewichte der mit Chlor verbundenen Elemente enthält, während die eine Kurve die Atomvolumina, die andere dagegen die Bildungswärme der entsprechenden Chloride (der Elemente) als Abscissen hat.

Die Zahlen für die Bildungswärmen entstammen Ostwalds Grundriß der allgemeinen Chemie\*), und zwar sind dieselben derart verwendet, daß bei zwei- und mehrwertigen Elementen die Bildungswärme durch die entsprechende Wertigkeit geteilt ist, so daß in allen Fällen Verbindungen mit je einem Chloratom verglichen werden.

Im Vorstehenden findet der Begriff Wertigkeit Erwähnung, und da die Eigenschaften der Elemente alle auf deren Gewicht und Volumen be-

---

\*) Ostwald, Grundriß. 2. Aufl. 223 - 235.

ruhen, so wuifs sich auch die Wertigkeit aus diesen Gröfsen erklären lassen. Wie in der ganzen vorliegenden Arbeit, so kann auch hier wieder, um Weitschweifigkeiten zu vermeiden, nur eine kurze Reihe von Schlüssen Platz finden, während genauere Ausführungen einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Die Wertigkeit muifs sich vor allem in der Volumenkurve der Elemente aussprechen, d. h. in einer graphischen Darstellung, bei welcher die Atomgewichte die Ordinaten, die Atomvolumina aber die entsprechenden Abscissen bilden. Sie läfst sich aber auch zahlenmäfsig darstellen, indem man den Druck der Teilchen in elementarer Form rechnerisch ermittelt. Dieser Druck von innen nach aufsen ist dem Gewicht direkt und dem Quadrat des Radius umgekehrt proportional, also

$$D = \frac{G}{R^2}$$

Bei der Berechnung dieses für jedes Element spezifischen Faktors erhält man folgende Werte:

Element	Atom- volumen	Bildungs- wärme der Chloride	Element	Atom- volumen	Bildungs- wärme der Chloride
H	5.5	220	Zn	9.5	486
Li	11.9	938	As	13.3	238
Be	4.3	—	Se	18.5	111
B	4.1	347	Br	25.1	—
C	3.4	54	Rb	56.3	—
Na	23.7	976	Sr	34.5	923
Mg	13.3	755	Mo	11.1	—
Al	10.1	537	Ag	10.3	294
Si	11.4	—	Cd	13.0	466
P	17.0	252	Sn	16.2	404
S	15.7	72	Sb	17.9	304
Cl	25.6	—	Te	20.3	193
K	45.5	1043	J	25.7	—
Ca	25.3	849	Cs	70.6	—
V	9.3	—	Ba	36.5	973
Cr	7.7	—	Pt	9.1	—
Mn	7.7	560	Au	10.2	76
Fe	6.6	410	Hg	14.8	266
Ni	6.7	372	Tl	17.2	486
Co	6.7	382	Pb	18.2	414
Cu	7.1	258	Bi	21.2	303

Li	Be	B	C	N	O	F			
3.5	8.9	11.1	13	—	—	—			
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			
7.3	11.1	15	14.3	12.2	13.3	10.6			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
7.9	12.1	—	—	30.2	35.2	36.3	41.4	42.9	42.7
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			
43.7	37.7	—	—	34.7	29.3	24.1			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd
15.1	21.4	—	—	—	49.7		—	—	—
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			
59.1	52.4	47.9	47.6	45.7	44.6	37.7			
Cs	Ba	La	Ce						
20.2	32.3	—	—						
		Yb		Ta	V				Pt
		—		—	—				117
An	Hg	Tl	Pb	Bi	U				
107.8	86.5	79.5	77.6	70.1	122				

Mit verhältnismäßig geringen Ausnahmen zeigt sich in den vorstehenden Befunden ein Parallelismus zwischen dem Faktor  $\frac{G}{R^2}$  und der Wertigkeit,

wenn man die Horizontalreihen für sich betrachtet, was aber nur besagt, daß das Atomvolumen mit zunehmender Wertigkeit abnimmt. Immerhin läßt sich daraus folgern, daß das Hauptmoment für die Wertigkeit in der Energie der Teilchen begründet ist. Sucht man, hievon ausgehend, weiter nach den Bedingungen für die verschiedene Wertigkeit der Elemente, so darf man den Einfluß der Temperatur nicht übersehen, denn dieser kann die Wertigkeit ein und desselben Elementes ganz erheblich verändern. Zum Nachweis dieses Einflusses läßt sich eine Reihe von Beispielen finden, von denen hier nur einige wenige erwähnt werden sollen:

Der Schwefel verbrennt zu schwefeliger Säure, da seine hohe Verbrennungstemperatur die Bildung von Schwefelsäureanhydrid nicht zuläßt; auf kaltem Weg läßt er sich jedoch sehr leicht vollkommen in Schwefelsäure überführen.

Leitet man Chlor in der Kälte in Kalilauge, so entsteht unterchlorigsaures Salz, in der Wärme dagegen wird chloresäures Salz erzielt. Ähnlich verhalten sich Brom und Jod.

Wasserstoffhyperoxyd entsteht nur bei niedriger Temperatur, während sich Wasser bei den höchsten Hitzegraden bildet.

Bei der Verbrennung von Arsen wird nur arsenige Säure erzeugt, die sogenannte gesättigte Arsensäure dagegen wird auf kaltem Weg erzielt.

Auch die verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffs und das Ammoniak zeigen verschiedene Temperaturgrenzen, innerhalb welcher sie sich einzig bilden können.

Im Allgemeinen giebt sich der Grundzug zu erkennen, dafs bei höchster Temperatur die Verbindung mit niederer Wertigkeit entsteht. Diese Thatsache deckt sich aber vollständig mit den aus der Form der Volumenkurve zulässigen Folgerungen, denn auch dort ist höchste Energie der Teilchen durch geringe Wertigkeit ausgezeichnet. Die Wertigkeit ist somit abhängig von der Energie der sich verbindenden Einzelteilchen, da bei grofser Energie der Dissociationspunkt der Verbindung sehr tief zu liegen kommt, so dafs weitere Aufnahme von Energie durch Verbindung mit weiteren Teilchen ausgeschlossen ist. Faft man hiebei die Dissociation als ein Sieden innerhalb der Molekel auf, so wird der Energieeinfluss und der der Temperatur sofort klar.

Zum Schlufs dieses Gedankenganges mufs auch darauf hingewiesen werden, dafs viele Elemente, je nachdem sie mit Wasserstoff oder mit Sauerstoff verbunden sind, verschiedene Wertigkeit besitzen und zwar die höhere Wertigkeit in Verbindung mit Sauerstoff, was sich wieder einfach daraus erklärt, dafs bei der Verbindung mit dem schwereren Sauerstoff ein gröfseres Anziehungsmoment in die Verbindung aufgenommen wird, als bei dem leichten Wasserstoff. Ferner sei noch bemerkt, dafs die Besprechung der exothermischen Reaktionen nur deshalb vermieden ist, weil sie nicht unbedingt in den Rahmen dieser Skizze gehört. Auf obige Folgerungen haben jedoch jene scheinbar unregelmässigen Reaktionen keinen Einfluss.

---

## IX. Kapitel.

# Elektrolyse.

Gleich einer Reihe von Festkörpern vermögen auch gewisse Gattungen von Flüssigkeiten die Elektrizität zu leiten, setzen aber diesem Energie-durchgang, ebenso wie die festen Leiter, einen gewissen Widerstand entgegen, der um so gröfser wird, je länger die zu durchlaufende Flüssigkeits-schicht ist, dagegen umgekehrt abnimmt mit der Vergrößerung des Querschnittes. Die Gleichheit der Bedingungen für die Gröfse der Leitfähigkeit fester und flüssiger Leiter läfst auf gleiche Ursache in beiden Fällen schliessen.

Je länger die Schicht des Leitungsmittels ist, desto mehr leitende Teilchen kommen innerhalb des Abstandes der Polplatten zu liegen, desto

öfter muß daher der Ausgleich, welcher die Leitung darstellt, erfolgen, und damit wächst der Widerstand.

Umgekehrt verhält es sich jedoch mit dem Querschnitt. Je größer dieser wird, desto mehr Energie häuft sich bei einmaliger Ladung auf demselben an, so daß die Übertragung einer bestimmten Elektrizitätsmenge dadurch verhältnismäßig erleichtert wird, indem der Ausgleich in der Längsrichtung des Leiters entsprechend seltener erfolgt.

Die flüssigen Leiter sind nun zweierlei Art, mit ganz verschiedenem Leitungsmechanismus.

Zu der einen Gruppe gehören das Quecksilber, sowie die geschmolzenen Metalle und Salze, während die andere Abteilung die Lösungen von Salzen oder Elektrolyten umschließt.

Sämtliche Metalle im Schmelzfluß und ein Teil der geschmolzenen Salze leiten die Elektrizität gleich den Festkörpern und zwar wegen der ihnen eigentümlichen hohen inneren Reibung und Oberflächenspannung. Ruft man an einer Stelle Oberflächenspannungsverminderung durch Auseinanderrücken der Teilchen mit Hilfe eines positiv geladenen Körpers hervor, so verbreitet sich diese Energiezufuhr — wenn auch nicht momentan, sondern allmählich über die ganze Schmelze. Die Hervorbringung einer Oberflächenspannungsverminderung hat aber als Voraussetzung, daß die, unter der Oberflächenschicht gelegenen Teilchen keine vollkommen freie und leichte Beweglichkeit besitzen, da sonst diese Teilchen der sich entfernenden Oberflächenschicht im früheren Abstand folgen und dadurch nur ein Vorrücken des ganzen flüssigen Körpers, nicht aber eine Oberflächenspannungsverminderung bewirken würden. Zur Ausbreitung der Ladung über die ganze Schmelze ist aber die Möglichkeit des Wegrückens der Oberflächenschicht nötig und zwar auf Grund der hohen inneren Reibung der Schmelzen. Der andere oben geschilderte Fall des Nachrückens der ganzen Flüssigkeit bei einer Zugwirkung auf die Oberfläche tritt nur bei Lösungen infolge ihrer leichten Beweglichkeit ein. Dabei bleibt der Abstand der Lösungsteilchen nach wie vor der gleiche, eine normale Leitung wie bei Festkörpern ist nicht möglich, und es ist, wenn Strom entstehen soll, das Vorhandensein eines Elektrolyten unbedingt notwendig. Während z. B. ganz reines Wasser keine Leitfähigkeit besitzt, ergibt sich sofort eine solche, wenn auch nur eine Spur eines Elektrolyten zu gesetzt wird.

Bevor dem Mechanismus der Übertragung von Elektrizität in Lösung näher getreten werden kann, muß die Beeinflussung des gelösten Körpers durch das Lösungsmittel noch etwas genauer betrachtet werden, als es in Kapitel IV möglich war.

Zunächst wird hier nur von verdünnten Lösungen die Rede sein, also von Lösungen, bei welchen das Lösungsmittel der Menge nach im großen Überschuss gegenüber dem gelösten Elektrolyten vorhanden ist

und zwar, weil die einschlägigen Gesetze über Osmose und Diffusion nur für äusserst verdünnte Lösungen volle Giltigkeit haben.

In der verdünnten Lösung ist der Elektrolyt gleichmässig verteilt, steht dadurch hauptsächlich unter dem Anziehungseinfluss der ihn umgebenden Wasserteilchen, und das ganze System befindet sich im Gleichgewicht. Wie nun in Kapitel IV nachgewiesen wurde, vermögen die Wasserteilchen eine Trennung des Elektrolyten in seine Ionen zu bewirken, welche aber als keine vollständige aufzufassen ist, sondern wieder nur auf einem Gleichgewichtszustand beruht, herbeigeführt durch die Gleichheit der trennenden und zusammenhaltenden Kräfte. Auf diese Weise rücken die Ionen lediglich auseinander, ohne dabei jeden Anziehungseinfluss aufeinander zu verlieren. Entfernen sich in wässriger Lösung die beiden, immer noch mit einer gewissen gegenseitigen Anziehung behafteten Ionen von einander, so lagern sich Wasserteilchen zwischen dieselben ein bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes.

Jeder Elektrolyt besitzt nun im festen Zustand einen gewissen Energieinhalt seiner Molekeln und deren Ionen, der für jedes in ihm verbundene Elementarteilchen, mit wenig Ausnahmen, kleiner ist als im freien, elementaren Zustand. Jedes Ion besitzt aber auch einen gewissen Druck nach aufsen, der nach den Anschauungen über Chemie für die verbundenen zwei Ionen gleich sein muss, wenn dieselben gleiche Wertigkeit besitzen. Die Energie der Ionen ist nun bei gleicher Temperatur in deren Gewicht, Schwingungsweite und Schwingungszahl begründet. Wenn daher auch noch der Druck der beiden Ionen übereinstimmen soll, so kann das Volumen nur mehr vom Gewicht abhängig sein und zwar so, dass dem grösseren Gewicht auch grösseres Volumen entspricht. Die Gleichheit des Druckes in Lösung wird aber beeinflusst, einmal durch die chemische Zusammensetzung und deren Gesetze bei der Entstehung von Verbindungen, anderseits durch den Umstand, dass die ganze Flüssigkeit gleiche Oberflächenspannung und damit wieder gleichen Druck aller Teilchen besitzt. Rechnet man hiezu noch die Thatsache, dass äquivalente Lösungen gleiche Oberflächenspannung und gleichen osmotischen Druck aufweisen, so geht daraus hervor, dass in äquivalenter, verdünnter Lösung alle Ionen, wie sie auch heissen mögen, unter dem gleichen Drucke stehen, diesem jedoch einen ebenso grossen, gleichen Druck entgegensetzen und sich daher in einem vergleichbaren Normalzustand befinden.

Damit dieser Zustand erreicht werden kann, muss natürlich das Volumen entsprechende Veränderung erleiden und zwar wird das schwerere Ion ein grösseres, das leichtere dagegen ein kleineres Volumen besitzen. Es wird sich also damit ein und dasselbe Ion in äquivalenten Lösungen stets in ganz dem gleichen Zustand befinden, mit welch' anderem Ion es immer verbunden sein mag. Sind alsdann verdünnte Lösungen vorhanden, so ist auch der Unterschied in der Oberflächenspannung für verschiedene

Konzentrationen nur ein minimaler, so dafs leitende, dissoziierte Ionen einander stets gleich sein müssen.

Betrachtet man schliesslich noch den Vorgang der Dissoziation in Bezug auf das Anziehungsverhältnis der Teilchen und den Einfluss des Ionengewichtes, so zeigt sich Folgendes: Je schwerer das hierbei in Frage kommende, einwertige Ionenpaar ist, desto gröfser ist die Anziehung zwischen den Ionen selbst, aber auch zwischen den Ionen und den Wassertheilchen. Die letztere Anziehung stellt aber die trennenden Kräfte dar, so dafs mit dem gröfseren Gewicht gröfsere zusammenhaltende, aber auch gröfsere trennende Kräfte verknüpft sind. Soartig entsteht dann für alle Ionen ein Normalzustand, der sich hauptsächlich bei Energieverschiebungen geltend macht, indem für jedes einwertige Ion, bei dessen Ausscheidung oder Bindung, die stets gleiche Energiemenge resultiert. In vollkommen dissoziierter Lösung besitzen alle gleichwertigen Ionen gleichen Druck und dementsprechendes Volumen. Da nun bei den Elementen und Ionen mit grofser Energie, d. h. grofsem Gewicht vom elementaren Zustand bis zu jenem gleichen Normaldruck nur ein geringer Abstand ist im Vergleich zu dem der weniger energischen Elemente, so ergibt sich, da die Gröfse des Druckes nach aufsen, sowie der Einfluss des Weges proportional sind, die gleiche Arbeitsleistung, die gleiche Energieverschiebung. Diese Energie mufs nun ihrerseits bei der Anlagerung an der Anode oder Kathode, also beim Übergang in den elementaren Zustand, wieder zu Tage treten, wodurch sich die Gleichwertigkeit der einwertigen Anione und Kathione, in Bezug auf die von ihnen aufgenommene oder abgegebene Energiemenge und damit ihre elektrolytische Gleichwertigkeit in einfacher und natürlicher Weise erklären läfst. Aber auch folgende Überlegung kann für den gegebenen Fall als beweiskräftig gelten.

Wird ein in Lösung befindliches Ion in freien Zustand versetzt, so kommt es dabei in die Anziehungswirkung gleicher, freier Ionen und dehnt sich folgedessen aus. Diese Ausdehnung, die um so gröfser wird, je kleiner das Volumen im gebundenen Zustand war und je geringer die Anziehung der Ionen im freien Zustand ist, stellt nun den Weg dar, über welchen eine Kraft Arbeit leistet, und diese eine Ausdehnung herbeiführende Kraft ihrerseits ist um so gröfser, je schwerer das Ion ist. Hält man nun Kraft und Weg zusammen, so besitzt das schwerere Ion die gröfsere Kraft, während das leichtere Ion geringere Kraft bei gröfserem Weg aufweist.

Ist auch damit zunächst noch kein vollgiltiger Beweis geliefert, so kann doch die Überlegung zu einem solchen führen; im Übrigen erklärt das Gesagte die Gleichheit der frei werdenden oder aufzuwendenden Energie beim Übergang einwertiger Ionen vom verbundenen zum freien Zustand und zeigt, dafs diese Gleichheit nur eine Folge des Normalzustandes ist, in dem sich alle dissoziierten Ionen in Lösung befinden.

Wichtig für den Vorgang der Leitung selbst sind nun die beiden Elektroden, deren Beschaffenheit für die Anode und Kathode gerade ent-

gegengesetzt ist, da die Anode eine Oberflächenspannungsverminderung erfährt, während die Kathode zusammengedrückt wird.

Durch diesen Vorgang ist die Anode bestrebt, sich zusammenzuziehen und ihren labilen Zustand zu verlassen, wobei sie Energie abgeben oder in andere Form umwandeln muß. Die Energieabgabe aber wird nach der Flüssigkeit hin erfolgen und da keine einfache Oberflächenspannungsverminderung stattfinden kann, muß der Elektrolyt für die Übertragung sorgen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse an der Kathode. Diese hat bezüglich ihres Volumens und ihrer Temperatur Energiemangel und ist dadurch gleichfalls in einem labilen Zustand, der aber hier Ausdehnung mit Energiezufuhr heischt. Die Kathode wird sich daher Energie zu verschaffen suchen und zwar auf Kosten des Elektrolyten, da sie vom Lösungsmittel nicht zu erhalten ist. Der Elektrolyt in seiner gleichmäßigen Verteilung entspricht daher einem Leiter erster Klasse und bildet gleichsam einen starren Körper in der Flüssigkeit.

Nun muß man sich noch die sehr wichtige und schwer zu beantwortende Frage vorlegen: Auf Kosten welcher Vorgänge werden die Elektroden von ihrer Energie befreit oder mit solchen versehen, und ferner, wie wird die Energiewirkung von der Anode zur Kathode übertragen?

Beide Vorgänge sind total von einander zu trennen und gehören zwei ganz verschiedenen Gebieten an, daher soll zunächst die Entladung der Anode und darauffolgend die Ladung der Kathode zur Besprechung kommen.

Der an der Anode vor sich gehende Prozeß bewirkt entweder die Ausscheidung eines Säurerestes, also eines Metalloides, oder aber die Auflösung eines Metalles, und diese beiden Vorgänge müssen gleichwertig und dem Sinne nach gleich gerichtet sein, da sie ja beide einen Energieverlust der Anode herbeiführen.

An der Kathode hinwiederum findet fast durchgängig die Ausscheidung von Metall oder von entsprechenden Radikalen statt.

Wählt man als Beispiel die Zersetzung von Kupfervitriol zwischen zwei Kupferplatten, so wird für jedes an der Anode gelöste Kupferatom ein entsprechendes an der Kathode frei, so daß der Übergang vom elementaren Kupfer zum gelösten in Bezug auf Energiemenge mit der elementaren Ausscheidung des Metalles an der Kathode gleichwertig ist. Eine direkte Erwärmung der Elektroden tritt bei diesem ganzen Vorgang nicht ein.

Wendet man als Anode ein unlösliches Platinblech an, so wird an derselben für jedes an der Kathode gefällte Atom Kupfer ein Schwefelsäurerest frei. Daß die beiden Vorgänge der Ausscheidung eines Kupferatoms und eines Schwefelsäurerestes der Energiegröße nach gleichwertig sind, ist schon weiter oben erläutert worden, daß aber die Ausscheidung des Schwefelsäurerestes gleich viel Energie verbraucht, als die Lösung eines Kupferatoms und umgekehrt dieselbe Energiemenge

frei wird, wenn ein Kupferatom ausgeschieden wird, bedarf noch der Erklärung.

Die beiden an der Anode, wie an der Kathode vor sich gehenden Prozesse haben einen jeweilig mit Energieverschiebung verbundenen Übergang vom elementaren in den chemisch gebundenen und gelösten Zustand oder umgekehrt zur Folge. Bei chemischen Vorgängen äußert sich die Arbeitsleistung, beim Übergang eines Zustandes in den andern, als Temperaturänderung. Anders verhält es sich dagegen bei der Elektrolyse, denn die Beobachtungen ergeben, daß weder an der Anode noch an der Kathode Wärme frei oder gebunden werden kann, wenn man von jener Abstand nimmt, welche durch den Leistungswiderstand in der ganzen Flüssigkeit erzeugt wird. Hält man sich diesen Umstand vor Augen, so zeigt sich eine große Ähnlichkeit mit der Volumenkurve des periodischen Systems, da hier wie dort der Ausgleich von Energiezufuhr oder Energieverlust bei gleicher Temperatur durch Volumveränderung erfolgt.

Die Lage der Metalle und Metalloide auf der Volumenkurve ist nun eine entgegengesetzte, denn während jene auf den absteigenden Ästen liegen, finden sich diese, die Säurereste, auf der aufsteigenden Bahn. An eine Zufälligkeit dieser Lagerung ist dabei kaum zu denken, und da der Charakter der Ionen für die Elektrolyse von besonderer Wichtigkeit ist, so kann gerade die Anordnung der Elemente auf der Volumenkurve Licht auf die verschiedene Wirkung von Metall und Metalloid an der Anode werfen.

Keht man die in Kapitel VII bewiesene Annahme um, so ergibt sich für die auf dem absteigenden Kurvenast liegenden Metalle, daß bei gleichbleibender Temperatur eine Zusammenziehung oder Zusammendrückung unter Energieverbrauch erfolgt. Dehnt sich dagegen ein Metall ohne Temperaturveränderung aus, so muß dieser Vorgang unter Freiwerden von Energie vor sich gehen. Anders liegt der Fall für die Metalloide und Säurereste, die sich, soweit sie Elemente sind, auf dem aufsteigenden Kurvenast befinden, so daß ihre Volumvergrößerung, bei gleichbleibender Temperatur, einem Energieverbrauch entspricht, ihre Zusammenziehung dagegen nur unter entsprechender Energieabgabe erfolgen kann. Der Übergang vom elementaren zum verbundenen Zustand hat aber fast immer eine Zusammenziehung zur Folge, so daß an der Anode nachstehende Vorgänge stattfinden können:

1) Entweder findet Lösung, also Volumverkleinerung von Metall und damit Energieverbrauch statt, oder

2) es wird ein Metalloid resp. ein Säurerest frei, womit eine Volumvergrößerung und dadurch ebenfalls ein Energieverbrauch verbunden ist.

An der Kathode hingegen wird Metall ausgeschieden und dabei ausgedehnt, was einen Energiegewinn vorstellt, der auf die Kathode übergeht.

Es wird also durch Lösung von Metall oder durch Ausscheidung von Metalloid an der Anode die letztere entladen, während die Kathode durch die Abscheidung von Metall eine entsprechende Ladung erfährt.

Wie aber wird die Einwirkung an der Anode auf die Kathode durch die Lösung hindurch übertragen?

Der Widerstand wächst mit zunehmender Länge der Flüssigkeitssäule, daher muß durch die Lösung hindurch eine Energieübertragung erfolgen, die von der Anode ausgehend erst an der Kathode die Ausscheidung von Metall ermöglicht. Von der Übertragung selbst kann man sich folgende — der Hauptsache nach schon bekannte — Vorstellung machen:

Die Ionen stehen mit den Wasserteilchen, aber auch mit benachbarten Elektrolytteilchen im Anziehungszusammenhang, so daß ein System mit ausgeglichenen Anziehungen der Ionen und Wasserteilchen besteht. Durch diese allseitige Anziehung nimmt nun jedes Ion einen bestimmten Gleichgewichtspunkt ein, der den anderen Ionen gegenüber starr erscheint, was jedoch nur zutrifft, wenn die Bewegung und Verschiebung von Flüssigkeitspartien für größere, sichtbare Mengen gedacht ist. Jede Verschiebung eines solchen Komplexes wird allerdings neue Gleichgewichtslagen hervorrufen, so daß nur für ganz kurze Zeit jene oben erwähnte Starrheit besteht, aber gerade lange genug, um eine elektrische Energieübertragung zuzulassen. Wird nämlich in diesem System an der Anode ein minus Ion elementar oder frei ausgeschieden, so findet dadurch eine Störung des Gleichgewichtes statt, die in ihrer Wirkung einer, an eben dieser Stelle erzeugten Oberflächenspannungsverminderung ähnelt. Das zurückgebliebene zugehörige positive Ion ist für sich nicht mehr existenzfähig, da es auf alle Fälle die Flüssigkeit verhindern würde, den anfänglichen Gleichgewichtszustand der Teilchen wieder herzustellen. Deshalb bemächtigt es sich des nächsten negativen Ion's und gelangt mit ihm in den Gleichgewichtszustand. Dieser Vorgang setzt sich nun, durch das jeweilig unverbundene Ion veranlaßt, bis an die Kathode fort, wo ein positives Ion frei wird, dessen sich die Kathode bemächtigt. Würde das erste positive Ion an der Anode frei bleiben, so müßte es mit dem nächsten gleichen freien Ion, unter Bildung freien elementaren Stoffes, eine rückläufige Bewegung verursachen, so daß eine Leitung der Elektrizität unmöglich wäre.

Dieser Austausch der Ionen kann ziemlich rasch erfolgen, da alle Teilchen einem neuen Stabilitätspunkt zueilen. Durch die fortgesetzte Trennung und Wiedervereinigung wird natürlich Arbeitsfähigkeit verbraucht, was sich an der Anode geltend macht, indem erst nach entsprechender Ausscheidung an der Kathode, die Erzeugung eines freien Ions an der Anode möglich wird. Je größer nun der Querschnitt der Polplatten ist, desto mehr solcher Ausscheidungen können auf einmal erfolgen, und desto weniger oft muß, bei gleicher Länge und gleicher übertragener Energiemenge, der Austausch im Innern der Flüssigkeit pro Querschnitt statt-

finden. Jeder einzelne Austausch benötigt aber eine bestimmte Spannung, die verloren geht und als Wärme in der Lösung angehäuft wird. Der Energieverbrauch in der Lösung selbst hat, ebenso wie bei festen Leitern, direkt keinen Einfluss auf die an der Anode durch Ausscheidung verbrauchte und an der Kathode wiedergewonnene Energie.

Zum Schlusse soll auch noch der sogenannten Ionenwanderung kurz Erwähnung gethan werden. In Müller Pouillet Lehrbuch der Physik\*) ist der Nachweis enthalten, dass durch geladene Elektroden in einem, durch eine halbdurchlässige Wand getrennten, mit gleicher Flüssigkeit gefüllten Raum, auch ohne merkliche Zersetzung, ein osmotischer Druck entsteht und zwar auch zwischen ganz einheitlichen Flüssigkeiten, wie z. B. Wasser und Wasser. Da dieser Druck oder Zug von der Anode zur Kathode geht, so ist der Schluss berechtigt, dass am positiven Pol die Oberflächenspannung geringer ist, als am negativen Pol und dass daher ein Zug seitens der Kathode ausgeübt wird, dem kein gleich großer, sondern ein kleinerer von Seite der Anode gegenübersteht. Diese Annahme deckt sich nun ohne weiteres mit der Behauptung, dass Potentialerhöhung Oberflächenspannungsverminderung ist; denn die Osmose erfolgt ja entsprechend der Oberflächenspannungsdifferenz.

Das Gleiche hat aber auch für die Diffusionsvorgänge Giltigkeit.

In Ostwalds Lehrbuch der allgemeinen Chemie\*\*) findet sich die Stelle:

»Das Problem der Bestimmung der Diffusionskonstante ist von F. H. Weber mit Hilfe eines neuen Mefsprinzips gelöst worden. Tauchen zwei Zinkplatten in zwei verschieden konzentrierte Lösungen von Zinksulfat ein, die unter sich durch eine poröse Wand oder dergleichen in Verbindung stehen, so entsteht zwischen den Platten eine elektromotorische Kraft, die bei geringem Konzentrationsunterschied diesem selbst proportional ist.« . . . .

»Die elektromotorische Kraft, welche zwischen beiden Platten entstand, war ein Maß des Konzentrationsunterschiedes; wie dieser sich allmählich durch Diffusion ausglich, nahm die elektromotorische Kraft ab.«

Mit diesen Sätzen wird nach der früher gegebenen Auffassung des Potentialunterschiedes als osmotischer Druck zwischen zwei Leitern nur gesagt, dass die elektromotorische Kraft und bei gleichem Widerstand auch der Potentialunterschied direkt proportional dem Unterschied der Oberflächenspannungsgröße an beiden Zinkplatten ist. Mit anderen Worten: Die konzentrierte Lösung übt auf die Zinkplatte eine stärkere Anziehung aus, als die verdünnte Lösung und erzeugt dadurch ein höheres Potential, das sich in Form von Strom auf die andere Zinkplatte überträgt.

\*) Ostwald Lehrbuch. 2. Aufl. I. 681.

\*\*) Müller Pouillet Physik. 9. Aufl. III. 566.

Auch diese Behauptung läßt sich wieder rechnerisch verfolgen, indem man die Anziehung verschiedener Zinksulfatlösungen gegenüber Zink pro Flächeneinheit bestimmt.

Zur Berechnung dienen folgende Zahlen:

	G	V	R	X
1) Lösung m. 2 Grammolekeln = 322g Zn SO <sub>4</sub> p. Lit.	23	20·1	1·687	11·1
2) » 1 » = 161 » »	20·5	19·2	1·661	11·5
3) » 0·1 » = 16·1 » »	18·3	18·3	1·635	11·9
4) Wasser	18·0	18·0	1·626	12·—

Die Zahlen sind nach der, schon früher gebrauchten Annahme berechnet, daß die Lösung aus lauter gleichen Molekeln mittleren Gewichtes und mittleren Volumens bestehe.

Als Anziehungswerte der Lösung gegenüber Zink sind folgende Zahlen gefunden worden:

Lösung 1)	zieht Zink an mit	28·75	Einheiten
» 2)	»	27·02	»
» 3)	»	25·47	«
» 4)	»	25·43	»

Die entgegengesetzte Anziehung von Seite des Zinks auf die Lösungen ist hiebei unberücksichtigt gelassen.

Vorstehende Zahlen lassen erkennen, daß die stärkste Anziehung seitens der konzentriertesten Zinklösung erfolgt. Geringer ist schon diejenige der Lösung mit einer Grammolekel Gehalt, und kaum merklich verschieden von der des Wassers ist die Anziehung der Lösung 3. Das Potential, das die Zinkplatte jeweils erhält, ist aber der Anziehung proportional. Entsteht daher eine ganz einheitliche Lösung, sei es durch mechanische Eingriffe, sei es durch Diffusion, so muß an der einen, wie an der anderen Zinkplatte die gleiche Anziehung ausgeübt und dadurch die Potentialdifferenz gleich null werden.

Zu einer weiteren Erklärung des Zusammenhanges von Elektrizität und Osmose soll noch ein anderer, ebenfalls im Ostwald'schen Lehrbuch der allgemeinen Chemie\*) beschriebener Versuch Erwähnung finden.

Zwei Zinkplatten werden in bestimmter Entfernung in eine Zinksulfatlösung getaucht und Strom in einer Richtung hindurch geleitet. Dadurch wird an der Anode Zink aufgelöst, also die Lösung konzentrierter, an der Kathode dagegen wird Zink ausgeschieden und damit eine Verdünnung bewirkt. Öffnet man jetzt den Strom und verbindet dann die beiden Platten, ohne Einschaltung einer Stromquelle, so tritt ein umgekehrter Konzentrationsstrom auf, der durch Diffusion unterhalten wird. Durch die Ausscheidung von Zink an der Kathode im Zusammenhang mit der Tatsache, daß an der Anode eine höhere Konzentration auftritt, muß als er-

\*) Oswald Lehrbuch. 2. Aufl. I. 682.

wiesen betrachtet werden, daß an der Anode mehr Zink in Lösung ging, als durch Ionenwanderung fortbewegt wurde. Auf diese Art entstand dann ein Konzentrationsgleichgewicht, indem der Oberflächenspannungsüberschuß, der durch das Potential erzeugt wird, in der Anhäufung von Zinksulfat an der Anode seinen Ausgleich findet. Hört nun das Fließen des Stromes auf, so ist der solcherart geschaffene Gleichgewichtszustand durch den Wegfall der elektrischen Spannungswirkung gestört, und der Konzentrationsunterschied ruft einen Gegenstrom hervor. Hieraus aber ist ersichtlich, daß die Ionenwanderung bei der Elektrolyse nur eine untergeordnete Rolle spielen kann.

